

DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE TRANSFORMACIÓN DE CROMO (VI) POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON DIÓXIDO DE TITANIO INMOVILIZADO

María Laura Vera ¹, Hernán Darío Traid ¹, Marta Irene Litter ^{1,2}

¹ Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), UNaM, CONICET, FCEQyN, Félix de Azara 1552, Posadas, Misiones, Argentina.

² Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, CONICET, Universidad de San Martín, Campus Miguelete, Av. 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

lauravera@fceqyn.unam.edu.ar

Palabras Claves: Cinética de reacción, Fotocatálisis Heterogénea, Cromo (VI).

El dióxido de titanio (TiO₂) es un conocido fotocatalizador para la desinfección y descontaminación de aguas y aire, que al ser irradiado con luz UV da lugar a especies reactivas que transforman los contaminantes mediante un proceso denominado fotocatalisis heterogénea. Generalmente, se utiliza el TiO₂ suspendido en el fluido contaminado. Sin embargo, el uso de TiO₂ suspendido implica la necesidad de incorporar una costosa etapa de separación y recuperación del catalizador. Esta etapa puede eliminarse inmovilizando TiO₂ sobre soportes. La actividad fotocatalítica de estos materiales ha sido evaluada apropiadamente mediante la reducción de Cr(VI) a Cr(III) utilizando el sistema Cr(VI)/ácido etilendiaminotetracético (EDTA) [1-4].

En el presente trabajo se comparan las cinéticas de transformación del Cr(VI) a Cr(III) empleando como fotocatalizadores recubrimientos de TiO₂ sintetizados por diversas técnicas: **(A)** fijación de nanopartículas de TiO₂ (P25) [2], **(B)** arcos catódicos [1], **(C)** sol-gel [2], **(D)** sol-gel combinado con el agregado de partículas comerciales [2], **(E)** oxidación electrolítica por plasma [3], **(F)** oxidación anódica en solución acuosa de ácido fluorhídrico (primera generación de nanotubos) [4], **(G)** oxidación anódica en solución orgánica de fluoruro de amonio (tercera generación de nanotubos) [4].

En todos los casos la evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos se realizó utilizando como contaminante modelo una solución de dicromato de potasio con ácido etilendiaminotetracético (EDTA), en una relación de concentraciones molares [EDTA]/[Cr(VI)] de 1,25 a pH 2. El sistema (solución contaminante/fotocatalizador) se irradió con luz UV ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$) durante 300 min, tiempo durante el cual se tomaron muestras periódicas y se midió la transformación del Cr(VI) por espectrofotometría. En cada ensayo se realizó un blanco de la reacción con irradiación UV de la solución contaminante en ausencia de fotocatalizador (fotorreducción homogénea o fotólisis).

Los puntos experimentales de la concentración de Cr(VI) (C) relativa a la concentración inicial (C₀) en función del tiempo de irradiación (t) se ajustaron mediante dos modelos cinéticos, descritos a continuación mediante las ecuaciones (1) y (2), seleccionándose en cada caso la más adecuada de acuerdo al mejor ajuste, determinado por un mayor valor de R².

Modelo I:

$$\frac{-\partial\left(\frac{C}{C_0}\right)}{\partial t} = \frac{k_1 C}{C_0} \rightarrow \frac{C}{C_0} = e^{-k_1 t} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde k_1 es una constante cinética de primer orden, correspondiente a un decaimiento exponencial en función del tiempo.

Modelo II:

$$\frac{-\partial(C/C_0)}{\partial t} = \frac{k_1 C}{C_0} + k_0 \rightarrow \frac{C}{C_0} = \left(1 + \frac{k_0}{k_1}\right) e^{-k_1 t} - \frac{k_0}{k_1} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Este modelo, propuesto por Kleiman y col. [1], incluye un término con una constante cinética de primer orden (k_1) y otro con una constante cinética de orden cero (k_0) independiente de la concentración.

Entre los resultados, en primer lugar se destaca que la totalidad de los recubrimientos de TiO_2 evaluados presentaron actividad fotocatalítica, evidenciada por una transformación mayor a la del blanco de fotólisis.

En todos los casos analizados las reacciones homogéneas de fotólisis fueron ajustadas por el modelo I, correspondiente a reacciones de primer orden. Mientras que en el caso de las reacciones de fotocatalisis heterogénea con los catalizadores inmovilizados (**A**, **B**, **C**, **D** y **F**) los mejores ajustes se lograron con el modelo II que incluye una constante cinética de primer orden (k_1) asociada a la fotorreducción homogénea del Cr(VI) (valor característico de cada ensayo y obtenido a partir de la Ecuación (1)) y una constante cinética de orden cero (k_0) asociada al proceso de fotocatalisis heterogénea producido en el catalizador soportado. Este modelo considera que la superficie del fotocatalizador está saturada por Cr(VI) adsorbido durante todo el ensayo, haciendo que la velocidad de reducción sea independiente de la concentración de Cr(VI) en la solución.

Los valores de k_0 permitieron comparar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos: a mayor valor de k_0 , mayor es la actividad del recubrimiento para la transformación de Cr(VI).

Sin embargo, en el caso de los fotocatalizadores **G** (nanotubos de $\sim 10 \mu\text{m}$ de longitud), se observó que el modelo II no ajustaba adecuadamente, frecuentemente con valores de R^2 por debajo de 0,9. Por lo tanto, se optó por la aplicación del modelo I con una única constante cinética de pseudoprimer orden (k_1'), que represente la cinética conjunta de la transformación homogénea y la transformación heterogénea en la superficie de los nanotubos. De este modo se obtuvieron mejores ajustes, con valores de $R^2 \geq 0,96$ en todos los casos. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

La diferencia en el régimen cinético entre los recubrimientos **A** a **F** y los **G** puede ser atribuida a la elevada área superficial de los nanotubos sintetizados por anodización en medio orgánico, que no permite que la superficie esté permanentemente saturada de Cr(VI), de modo tal que la velocidad de transformación de Cr(VI) dependería de su concentración en solución.

Tabla 1. Constantes cinéticas y R^2 de los correspondientes modelos de ajuste de los datos experimentales de transformación de Cr(VI) por fotocatalisis heterogénea con cada tipo de recubrimiento de TiO_2 .

Tipo de recubrimiento	Modelo	k_1 [min^{-1}]	k_0 [min^{-1}]	R^2	Referencia
A	II	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,98	[2]
B	II	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,96	[1]
C	II	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	0,97	[2]
D	II	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,99	[2]
E	II	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,97	[3]
F	II	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,99	[4]
G	I	$2,4 \cdot 10^{-2}$ (k_1')	-	0,99	[4]



Referencias

- [1] A. Kleiman, A. Márquez, M.L. Vera, J.M. Meichtry, M.I. Litter, *Appl. Catal., B: Environ.* 101 (3) (2011) 676–681.
- [2] M.L. Vera, G. Leyva, M.I. Litter, *J. Nanosc. Nanotech.* 17 (7) (2017) 4946–4954.
- [3] H.D. Traid, M.L. Vera, A.E. Ares, M.I. Litter, *Mater. Chem. Phys.* 191 (2017) 106–113.
- [4] M.L. Vera, H.D. Traid, E.R. Henrikson, A.E. Ares, M.I. Litter, *Mater. Res. Bull.* 97 (2018) 150–157.