

Evaluación de la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol sobre la superficie modificada del TiO₂ con benzaldehídos disustituidos

Evaluation of the photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol on the modified surface of TiO₂ with disubstituted benzaldehydes

CARLOS F. RIVAS^{1,2}, OSWALDO NÚÑEZ¹

¹ *Departamento de Química, Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica y Química Ambiental, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela.*

² *Departamento de Ciencias, Escuela de Cursos Básicos, Núcleo de Monagas, Universidad de Oriente, Maturín, Venezuela.*
E-mail: carlosfrivas@gmail.com

RESUMEN

La superficie del TiO₂ fue modificada con benzaldehído disustituidos, se utilizó el 3,4-dihidroxibenzaldehído (DHBA), el 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA) y el 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA). La adsorción de los aldehídos se ajustó a los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y Freundlich. Los nuevos catalizadores fueron probados en la degradación del *p*-nitrofenol (PNF), resultando favorecidas a pH básico (pH 10); se obtuvo un 87,92 % de conversión para el TiO₂-sin modificar en comparación con un 84,43% para el TiO₂-DHBA, 76,21% para el TiO₂-HMBA y 70,61% para el TiO₂-DMBA. Los valores obtenidos de las constantes observadas (K_{obs}) indican que a medida que aumenta el pH, incrementa la actividad fotocatalítica de los sistemas modificados. Para soluciones neutra y ácida, se presentó la siguiente tendencia de fotodegradación: TiO₂ > TiO₂-DHBA > TiO₂-HMBA > TiO₂-DMBA. La fotodegradación del PNF en medio alcalino siguió el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Se determinó que los catalizadores modificados mostraron mayores valores que el TiO₂-solo cuando se comparan en función de k (constante cinética). Sin embargo, al compararlas en función de $k \cdot K_{LH}$ se observó que el TiO₂-solo presentó el valor más alto (0,0138 min⁻¹), seguido del TiO₂-DHBA (0,0133 min⁻¹); a medida que se va reemplazando en el benzaldehído los grupos hidroxilo por metoxi, el producto $k \cdot K_{LH}$ fue disminuyendo.

Palabras Clave: Fotodegradación, TiO₂, *p*-nitrofenol

ABSTRACT

TiO₂ surface was modified with disubstituted benzaldehyde was used 3,4-dihydroxybenzaldehyde (DHBA), 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde (HMBA) and 3,4-dimethoxybenzaldehyde (DMBA). Adsorption of aldehydes was fitted to the adsorption models proposed by Langmuir and Freundlich. The new catalysts were tested in the degradation of *p*-nitrophenol (PNF), are favored at basic pH (pH 10), we obtained a 87.92% conversion for the TiO₂ compared to 84.43% for TiO₂-DHBA, 76.21% for TiO₂-HMBA and 70.61% for TiO₂-DMBA. The values of the constants observed (K_{obs}) indicate that as the pH increases, raise the photocatalytic activity of the modified systems. For neutral and acidic solutions, presented the following trend of photodegradation: TiO₂ > TiO₂-DHBA > TiO₂-HMBA > TiO₂-DMBA. The photodegradation of PNF in alkaline medium followed by the kinetic model of Langmuir-Hinshelwood. It was determined that the modified catalysts showed higher values than the TiO₂-only when compared in terms of k (kinetic constant). However, when compared in terms of $k \cdot K_{LH}$ showed that the TiO₂ only presented the highest constant (0.0138 min⁻¹), followed by TiO₂-DHBA (0.0133 min⁻¹); to as it is replacing the hydroxy benzaldehyde by methoxy groups, the product $k \cdot K_{LH}$ decreases.

Keywords: Photodegradation, TiO₂, *p*-nitrophenol

© Sociedad Venezolana de Catálisis. Todos los derechos reservados. Para permiso, envíe un correo electrónico a: revista.catalisis@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Los compuestos nitroaromáticos se han convertido en un problema ambiental debido a que son ampliamente usados como herbicidas, explosivos, solventes y químicos industriales [1]. El amplio uso de estos compuestos contribuye a la contaminación de suelos, ríos y lagunas. Los compuestos nitroaromáticos exhiben alta toxicidad y/o efectos mutagénicos para muchos organismos vivos afectando directamente algunos de sus metabolitos catabólicos. Los nitrofenoles están en la lista de la USEPA (United States Environmental Protection Agency) clasificados como Contaminantes prioritarios [2]. La degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol (PNF) en suspensiones acuosas de TiO₂ ha sido estudiada a escala de laboratorio. El TiO₂ en su forma *anatasa* posee una banda *gap* de aproximadamente 3,0–3,2 eV, los procesos fotocatalíticos deben ser inducido por irradiación UV–Visible [3]. Los recientes estudios se han enfocado en la modificación del TiO₂, incluyendo el recubrimiento con carbón activado [4], el dopaje con metales de transición [5-7], implantación de un ión metálico [8], alterando la superficie con un complejo porfirínico de Fe (III) [9] o Ácido Ascórbico [10] o un polímero [11,12]. Otra tendencia es la de hacer reaccionar químicamente al TiO₂ con aldehídos insaturados para formar un enlace del tipo acetálico. Ortega y Núñez (2008) reportaron la modificación del catalizador con 2,4-hexadienal, 2,4-heptadienal y *trans*-cinamaldehído. El sistema TiO₂-Cinamaldehído mostró ser el mejor fotocatalizador a pH básico, aumentando la velocidad de degradación del PNF (*p*-nitrofenol). De igual forma se encontró que éste sistema aumentó al doble la velocidad de fotodegradación al compararlo con el TiO₂-solo cuando se utilizaron en el tratamiento de una muestra proveniente de un efluente industrial contaminado con fenoles [13]. En este sentido, este trabajo de investigación se enfoca en la degradación del *p*-nitrofenol como compuesto modelo, empleando sistemas de TiO₂ modificados con benzaldehído disustituidos.

EXPERIMENTAL

Metodología

Modificación de la superficie. La isoterma de adsorción del benzaldehído disustituido (DHBA o HMBA o DMBA) sobre el TiO₂ a pH 3 se construyó colocando en contacto durante 72 horas 100 mL de una solución del aldehído con 100 mg del catalizador en medio ácido. Se midió la absorbancia y se calculó la concentración de cada solución en medio ácido tanto al inicio como al final del experimento. Posteriormente se prepararon 100 mg del sólido modificado de TiO₂. La adsorción del compuesto se realizó a pH ácido y la separación a pH básico. Finalmente con este sólido modificado se llevaron a cabo las degradaciones del *p*-nitrofenol (PNF) a tres pH diferentes (3, 7 y 10 unidades de pH).

Experimentos de Degradación Fotocatalítica. Los experimentos de degradación fotocatalítica del sustrato modelo *p*-nitrofenol (PNF) fueron realizados a 22 °C. Se empleó 0,2 L de solución y 200 mg de los semiconductores a estudiar, es decir, el TiO₂-solo (sin modificar) y los nuevos sistemas TiO₂-benzaldehído. Se empleó agitación magnética continua. Estas suspensiones se colocaron en un reactor cilíndrico de vidrio de 400 mL de capacidad y la irradiación de luz UV fue suministrada empleando un Simulador Solar con una lámpara de Xenón de 1000 W con radiación UV-B y UV-A en el rango entre 290 y 400

nm. Las mediciones de intensidad de la radiación se realizaron con un radiómetro y cada reacción se monitorio por 150 minutos.

Degradación Fotocatalítica del *p*-nitrofenol (PNF) a diferentes concentraciones iniciales. Una vez obtenidas las condiciones óptimas de pH para la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol para cada sistema TiO₂, se realizaron una serie de experimentos variando la concentración del PNF entre 16 y 5 mg/L. Se tomaron muestras en función del tiempo, se filtraron y se midieron las absorbancias en el espectrofotómetro UV/visible a 400 nm.

Caracterización

Espectroscopia UV-Visible por Reflectancia Difusa. Algunos materiales sólidos pueden ser analizados a través de la espectroscopia UV-Vis, disolviendo el sólido en un disolvente, imposibilitando su recuperación para otras medidas. Afortunadamente, hay accesorios que permiten al analista tomar ventaja de la reflexión del haz incidente, en lugar de usar la configuración estándar de absorción UV. La espectroscopia UV-Visible por reflectancia difusa es ideal para la caracterización de propiedades ópticas y electrónicas de diversos materiales, tales como películas, filtros y pigmentos; es una técnica es muy útil para la caracterización de TiO₂. Al utilizar el accesorio denominado esfera de integración, se puede determinar la energía de la banda gap (Egap). Se uso un Espectrofotómetro UV-Visible, PERKIN ELMER, modelo Lambda 35 con esfera de integración de Reflectancia Difusa.

Espectroscopia IR por Reflectancia Total Atenuada. Los sistemas TiO₂-benzaldehido se caracterizaron empleando la técnica de Reflectancia interna, comúnmente llamada Reflectancia Total Atenuada . Los espectros de IR fueron adquiridos empleando un equipo Espectrómetro IR con un accesorio ATR, marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adsorción de los aldehídos sobre la superficie de TiO₂

Obtención de los sistemas TiO₂-benzaldehido sustituidos. Los aldehídos reaccionan con alcoholes (R-OH) para formar acetales en una reacción catalizada por ácido. Tomando esto es cuenta y considerando que la superficie del TiO₂ en solución acuosa se encuentra hidratada (hidroxilada), se realizó la adsorción de los benzaldehídos disustituidos sobre la superficie del TiO₂. Específicamente se estudió la adsorción química vía acetal del 3,4-dihidroxibenzaldehido (DHBA), 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehido (HMBA) y el 3,4-dimetoxibenzaldehido (DMBA) sobre la superficie del TiO₂ en medio ácido. La Figura 1 muestra el posible anclaje del acetal, obtenido a partir de los aldehídos de estudio, sobre la superficie del TiO₂.

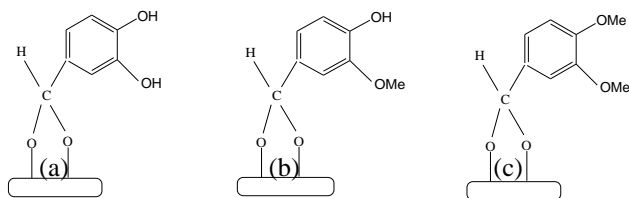


Figura 1: Anclaje acetálico sobre la superficie del TiO₂ de:
 (a) 3,4-dihidroxibenzaldehido;
 (b) 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehido;
 (c) 3,4-dimetoxibenzaldehido.

Isotermas de Adsorción - Modelo Langmuir. Con el objetivo de estudiar y cuantificar la adsorción de los tres benzaldehídos disustituidos sobre la superficie del TiO₂, se realizaron una serie de experimentos a pH ácido en ausencia de luz. En ese sentido, se construyeron tres isotermas de adsorción a partir de soluciones de diferentes concentraciones de cada benzaldehído con 100 mg de TiO₂. Cada isoterma se monitoreó por un periodo de 72 horas. En la Figura 2 se ilustra la cantidad de cada benzaldehído adsorbido (X_m) por gramo de catalizador (TiO₂) en función de la concentración de la solución en el equilibrio (C_{eq}).

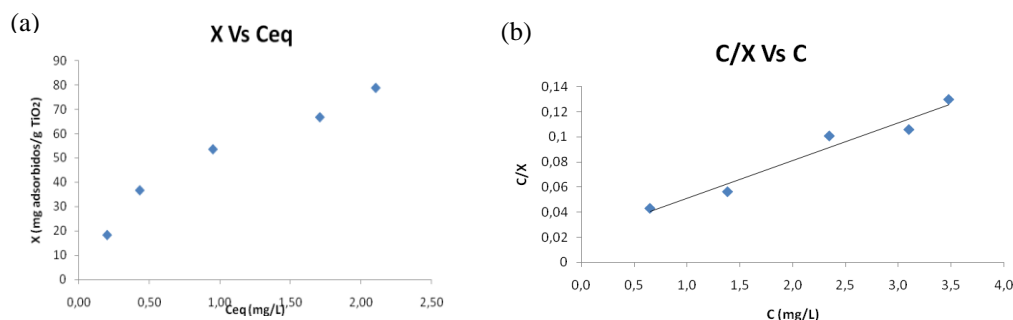


Figura 2: (a) Isoterma de adsorción del 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído a pH 3. Modelo Langmuir; (b) Linealización de la adsorción del 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA). Langmuir tipo 2.

Al seguir el mismo procedimiento para el resto de los benzaldehídos se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de Langmuir.

Aldehído	X_m (mg adsorbidos/g TiO ₂)	K_L (L/mg)
3,4-dihidroxi-benzaldehído	166,67	1,00
3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído	111,11	1,13
3,4-dimetoxibenzaldehído	33,33	1,11

El parámetro correspondiente a la capacidad máxima de la monocapa (X_m) sigue la tendencia que a mayor cantidad de sustituyentes hidroxilo en el Benzaldehído, más alto será la cantidad adsorbida. De hecho, se esperaba que el DHBA se adsorbiera en mayor cantidad debido a que presentaría interacciones adicionales como las presentes en el Catecol sobre el TiO₂ [14].

Isotermas de adsorción - Modelo Freundlich. El modelo de Freundlich fue empleado para analizar el equilibrio de adsorción sobre la superficie del TiO₂ de los tres benzaldehídos disustituidos. Para ello, se utilizó el ajuste descrito por la ecuación (1).

$$\log(q) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (1)$$

La Figura 3 muestra la isoterma de adsorción según el modelo propuesto por Freundlich, donde la linealidad de los datos del benzaldehído se ajusta a este modelo de adsorción.

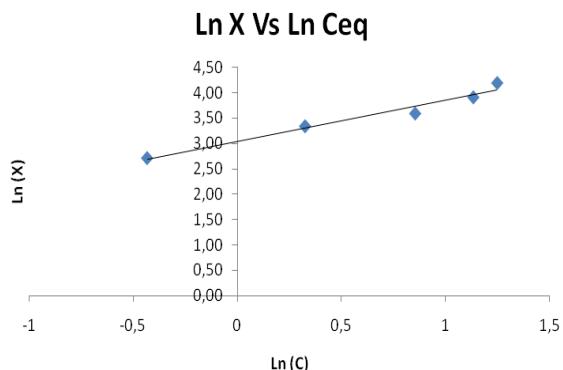


Figura 3. Isoterma de adsorción del 3,4-dimetoxibenzaldehído a pH 3. Modelo Freundlich.

En la Tabla 2 se muestran para cada isoterma la ecuación con sus respectivos coeficientes de correlación y los parámetros de Freundlich (n y K_f).

Tabla 2. Parámetros de Freundlich.

Aldehído	n	K_f	Ecuación ($\ln X = m \ln C + b$)	R^2
3,4-dihidroxi-benzaldehído	1,22	94,07	$\ln X = 0,820 \ln C + 4,544$	0,963
3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído	1,72	52,14	$\ln X = 0,582 \ln C + 3,954$	0,971
3,4-dimetoxibenzaldehído	1,24	20,95	$\ln X = 0,806 \ln C + 3,042$	0,965

De la tabla anterior se deduce que la interacción de los benzaldehídos disustituidos con la superficie del semiconductor fue moderada. La magnitud del valor de n es indicativa de la intensidad de adsorción, este valor sugiere el siguiente orden de adsorción: HMBA > DMBA > DHBA > 1.

Degradación fotocatalítica del p-nitrofenol

Degradación fotocatalítica del p-nitrofenol a diferentes pH. Los resultados presentados en la figura 4 muestra el estudio cinético de la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol. Para ello se evaluó la influencia del pH y se comparó la eficiencia del proceso en presencia de TiO₂-solo y TiO₂-modificado con los benzaldehídos disustituidos.

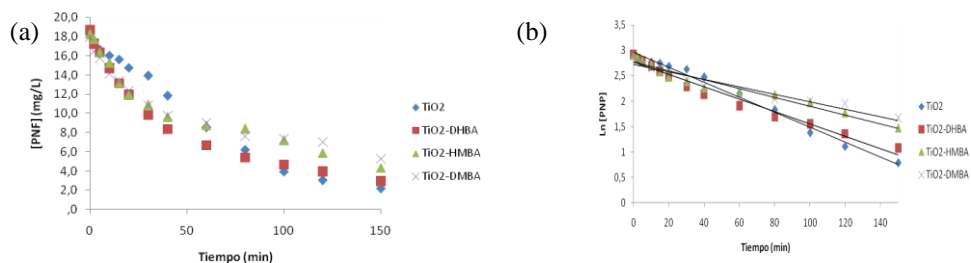


Figura 4. (a) Variación de la concentración de p-nitrofenol a pH 10 empleando 100 mg de TiO₂, TiO₂-DHBA, TiO₂-HMBA y TiO₂-DMBA. Intensidad de radiación promedio 18,35 μW/cm²; (b) Ajuste de los datos a cinética de primer orden p-nitrofenol a pH 10 usando TiO₂ y TiO₂-modificados.

En la Tabla 3 se resumen los valores de las constantes de fotodegradación (k_{obs}) para los diferentes sistemas catalíticos en un amplio intervalo de pH.

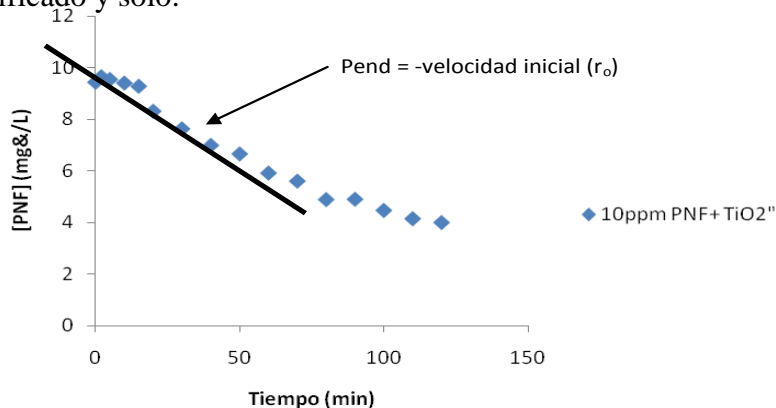
Tabla 3. Constantes de velocidad (k_{obs}) para la fotogradación del *p*-nitrofenol en función del pH
Constantes de velocidad k_{obs} (min^{-1})

Sistemas	Constantes de velocidad k_{obs} (min^{-1})		
	pH 3	pH 7	pH 10
TiO ₂ -solo	0,011	0,013	0,014
TiO ₂ -DHBA	0,010	0,012	0,012
TiO ₂ -HMBA	0,007	0,007	0,008
TiO ₂ -DMBA	0,006	0,005	0,007

Para los sistemas fotocatalíticos TiO₂-modificados se obtuvo que los valores de las constantes de velocidad observada (K_{obs}) se incrementaban a medida que aumentaba el pH (tabla 3). Para todos los pH evaluados resultó que el TiO₂ sin modificar presentó los más altos valores de las K_{obs} . Sin embargo, los sistemas modificados presentan la misma tendencia en todo el intervalo de pH, el orden es el siguiente: TiO₂-DHBA > TiO₂-HMBA > TiO₂-DMBA. Cabe destacar que el sistema TiO₂-DHBA en todos los casos presentó los mejores valores de las constantes de velocidad observadas (K_{obs}), siendo muy cercanas a las del TiO₂ sin modificar.

Efecto de la concentración inicial del *p*-nitrofenol- Modelo Langmuir-Hinshelwood (LH). Para culminar con el estudio cinético, se evaluó el efecto de la concentración inicial del *p*-nitrofenol sobre la velocidad de fotodegradación a pH 10 comparando los catalizadores TiO₂ y TiO₂-modificado. Se escogió este pH para profundizar el estudio del comportamiento de la cinética fotocatalítica, debido a que en los primeros estudios no mostraron diferencias significativas. La concentración inicial del *p*-nitrofenol abarcó los valores comprendido entre 16 y 5 mg/L, con la idea de vincular los parámetros de Langmuir-Hinshelwood (k y K_{L-H}) con las constantes de velocidad observadas (K_{obs}).

La figura 5 muestra la variación de la concentración del *p*-nitrofenol ($C_{inicial} = 10$ mg/L) en función del tiempo, empleando TiO₂-solo como catalizador. Utilizando la pendiente inicial de cada gráfico (primeros 15 minutos de reacción), se determinó la velocidad inicial (r_0). Este procedimiento se realizó para el resto de las concentraciones de *p*-nitrofenol ensayadas. Las reacciones fotocatalíticas se efectuaron empleando el óxido de titanio modificado y sólo.

**Figura 5.** Determinación de la velocidad inicial a partir de 10 ppm de PNF a pH 10 y TiO₂

Con la data obtenida para cada concentración y sistema catalítico se realizó el ajuste lineal característico del modelo L-H. A partir del inverso de la velocidad inicial ($1/r_o$) y del inverso de la concentración ($1/[PNF]_o$), se puede obtener los parámetros de L-H utilizando la ecuación 2:

$$-\frac{1}{r_o} = \frac{1}{kK_{L-H}} * \frac{1}{[PNF]_o} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

La Figura 6 muestra la linealización de los datos experimentales de acuerdo al modelo cinético de L-H para el sistema TiO_2 y TiO_2 -benzaldehído.

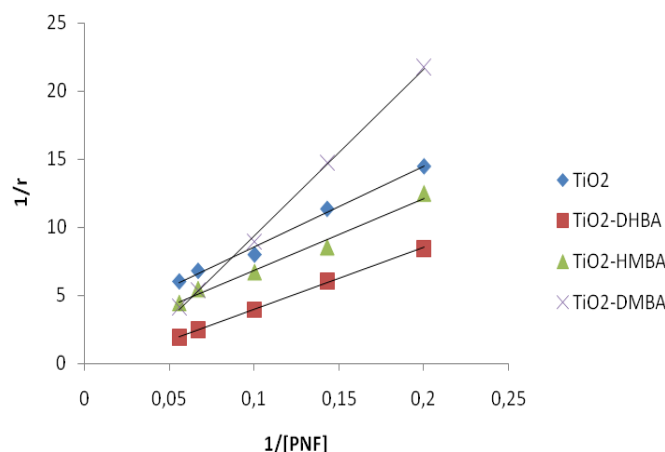


Figura 6. Linearización de parámetros de Langmuir-Hinshelwood (LH)

La linealidad de los datos experimentales expuestos en la figura anterior confirma la validez del modelo de Langmuir-Hinshelwood. Este modelo sugiere que para iniciar la degradación de cualquier sustrato es imprescindible que se establezca el equilibrio de adsorción-desorción entre la superficie del semiconductor y la fase fluida. Así, una vez establecido este equilibrio comienza la degradación de la molécula mediante un mecanismo que involucra radicales.

De la Tabla 4 se desprende que la constante de velocidad (k) predicha por el modelo L-H es mayor al emplear el sistema TiO_2 -DHBA y el TiO_2 -HMBA, en comparación con el sistema TiO_2 . Este resultado indica que la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol se ve favorecida en presencia del TiO_2 -modificado, por lo que posiblemente la adsorción química del DHBA y HMBA minimiza la recombinación del par electrón-hueco mejorando la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea.

Tabla 4. Parámetros cinéticos del modelo LH de la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol.

Sistema TiO_2	k (mg/L*min)	K_{L-H} (L/mg)	$k*K_{L-H}$ (min ⁻¹)
TiO_2	0,5288	0,0261	0,0138
TiO_2 -DHBA	1,5337	0,0141	0,0133
TiO_2 -HMBA	1,4993	0,0088	0,0132
TiO_2 -DMBA	0,3047	0,0233	0,0071

Se determinó que los catalizadores modificados mostraron mayores valores de k cuando se compararon con respecto al TiO_2 sin modificar. Por ejemplo: TiO_2 ($k = 0,5288 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$), $\text{TiO}_2\text{-DHBA}$ ($k = 1,5337 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$) y $\text{TiO}_2\text{-HMBA}$ ($k = 1,4993 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$). Sin embargo cuando se comparó en función del producto $k\cdot K_{L-H}$ (min^{-1}) se observó que el TiO_2 -sin modificar presentó el valor más alto ($0,0138 \text{ min}^{-1}$), seguido por el $\text{TiO}_2\text{-DHBA}$ ($0,0133 \text{ min}^{-1}$). Hecho que permite inferir que a medida que se reemplaza en el benzaldehído el grupo hidroxilo por metoxi, el producto $k\cdot K_{L-H}$ va disminuyendo su magnitud.

La constante de equilibrio (K_{L-H}) depende de la interacción del sustrato con el TiO_2 , la Tabla 4 refleja que el mayor valor se obtuvo para el TiO_2 -solo (excepto al compararlo con $\text{TiO}_2\text{-HMBA}$). Este comportamiento se puede explicar considerando que el sistema TiO_2 -solo tiene libre su superficie, lo que facilita el proceso de adsorción del *p*-nitrofenol. En cambio, la superficie del sistema TiO_2 -benzaldehído se encuentra saturada, es decir según el modelo de Langmuir se logró formar una monocapa, en consecuencia la adsorción de las moléculas de *p*-nitrofenol se dificulta provocando la disminución de la constante de equilibrio de adsorción del contaminante.

Caracterización de los sistemas TiO_2 -Benzaldehído

Espectroscopia UV/Visible por Reflectancia Difusa. Una de las principales aplicaciones de la espectroscopia de UV/Visible por Reflectancia Difusa es permitir estudiar las posibles transiciones entre la banda de valencia y la de conducción, y así poder determinar la energía de la banda gap (E_{gap}) [15]. Los sistemas TiO_2 -benzaldehído preparados en esta investigación se caracterizaron mediante esta técnica.

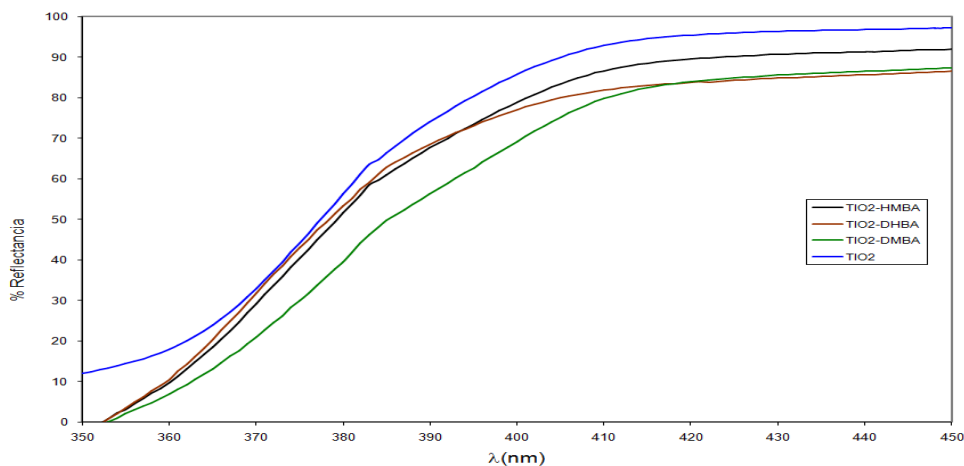


Figura 7. Espectro UV/Visible por Reflectancia Difusa de los sistemas TiO_2 -modificado

A partir del espectro anterior (Figura 7) y utilizando un método de interpolación, se pudo obtener para cada una de las curvas los valores de la longitud de onda (λ) que corresponden a la transición electrónica desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. En la Tabla 5 se muestran los valores extraídos de la Figura 7, con la respectiva transformación de la E_{gap} en eV (electrón-Voltio).

Tabla 5. Energía de la banda prohibida (E_{gap}) para los sistemas TiO_2

Sistema	λ (nm)	E_{gap} (eV)
TiO_2	373	3,32
TiO_2 -DHBA	353	3,51
TiO_2 -HMBA	354	3,50
TiO_2 -DMBA	356	3,48

Para los catalizadores modificados se obtuvieron valores de la energía de la banda prohibida (E_{gap}) mayores que para el TiO_2 . De hecho, se observó un desplazamiento “azul” o ipsocrómico. Al examinar la Figura 7 y la Tabla 5 se puede observar una cierta tendencia entre los sistemas modificados. Se puede sugerir que a medida que los benzaldehídos pasan de tener dos grupos hidroxilos (TiO_2 -DHBA) hasta llegar a ser reemplazados por grupos metoxi (TiO_2 -DMBA), la energía disminuye de 3,51 eV hasta 3,48 eV.

Espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada. La espectroscopia Infrarroja por Reflectancia Total Atenuada es utilizada comúnmente para la caracterización de compuestos orgánicos adsorbidos sobre semiconductores, por ejemplo sobre el TiO_2 .

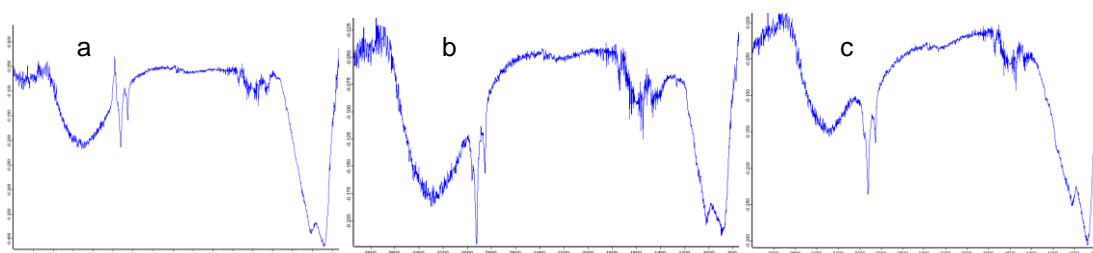


Figura 8. Espectros IR por Reflectancia Total Atenuada para los sistemas TiO_2 modificado con: a) DHBA, b) HMBA y c) DMBA.

En la Figura 8 se exhiben los espectros IR de los semiconductores modificados. En los tres (3) espectros se presenta una gran banda de adsorción entre $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, en esta zona se solapan las vibraciones de alargamiento del grupo $\text{C}_{\text{Aromático}}-\text{H}$ ($3000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) y el pico de absorción del stretching $\text{TiO}-\text{H}$ (cercano a 3400 cm^{-1}). En esta zona también se encuentra el stretching $\text{O}-\text{H}$ perteneciente a los grupos hidroxilos que están presentes en la superficie modificada del TiO_2 con DHBA o HMBA.

En todos los espectros se presenta un pico de absorción común a 1040 cm^{-1} , el cual puede ser asignado al stretching $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ [13]. Para los tres espectros se distinguen los picos característicos del anillo aromático, a 1530 cm^{-1} se evidencia el stretching $\text{C}_{\text{Aromático}}=\text{C}_{\text{Aromático}}$ y a 880 cm^{-1} se encuentra la banda tipo bending del $\text{C}_{\text{Aromático}}-\text{H}$. Finalmente se distinguen dos picos a 2850 y 2930 cm^{-1} los cuales se asignan al stretching $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H}$, los cuales se pueden generar por la transformación del grupo carbonilo del benzaldehído en su respectivo acetal. Este hecho se ratifica por la ausencia de la banda características de los carbonilos ($\text{C}=\text{O}$).

Con esta información se propone la existencia de una interacción química entre el óxido de titanio y cada uno de los benzaldehídos disustituídos, adicionalmente se evidencia que la unión del compuesto orgánico con el semiconductor es vía enlace acetálico.

CONCLUSIONES

(i) La adsorción de los benzaldehídos disustituídos (DHBA, HMBA y DMBA) sobre el TiO₂ se ajustaron a los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y Freundlich.

(ii) La fotodegradación del PNF en presencia de los sistemas TiO₂ y TiO₂-modificados se vio favorecida a pH básicos (pH 10).

(iii) La degradación fotocatalítica del PNF cumplió con el modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood para los sistemas evaluados. El TiO₂ exhibió una constante de equilibrio (K_{L-H}) mayor que para el resto de los catalizadores modificados. El producto de $k \cdot K_{L-H}$ (min^{-1}) presentó los valores más elevados para el TiO₂-solo, mientras que los sistemas modificados siguieron la tendencia que a mayor cantidad de sustituyentes hidroxilo en el benzaldehído, más elevado será la magnitud del producto de las constantes ($k \cdot K_{L-H}$).

(iv) Los espectros UV/Visible por Reflectancia Difusa mostraron un desplazamiento ipsocrómico para los sistemas modificados con Benzaldehídos disustituídos con respecto al TiO₂ solo.

(v) Los espectros IR indicaron que se generó una adsorción de los benzaldehídos sobre el TiO₂ y que la unión fue mediante un enlace acetálico.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Oriente por el beneficio de la BECA-SUELDO al Prof. Carlos Rivas, a la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la USB y al Prof. Francisco Longoria (UDO) por los análisis de UV-Visible por Reflectancia Difusa.

REFERENCIAS

1. M. Cassidy, H. Lee, T. Zablotowicz. *J. Ind. Biotechnol.* 23 (1999) 232.
2. M. Roldan, R. Blasco, F. Caballero. *Arch. Microbiol.* 169 (1998) 36.
3. B. Zaidi, S. Imam, R. Greene. *Curr. Microbiol.* 33 (1996) 292.
4. D. Chen, A. Ray. *Appl. Catal. B: Environ.* 23 (1999) 143.
5. B. Tryba, A. Morawski, M. Inagaki. *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 427.
6. F. Li, X. Li. *Chemosphere* 48 (2002) 1103.
7. X. Li, F. Li. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2381.
8. S. Zheng, T. Wang, W. Hao, R. Shen. *Vacuum* 65 (2002) 155.
9. A. Molinari, R. Amadelli, L. Antolini, A. Maldotti, P. Battioni, D. Mansuy. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 521.
10. A. Xagas, M. Bernard, A. Goff, N. Spyrellis, Z. Loizos, P. Falaras, P., 132 (2000) 115.
11. S. Bossmann, S. Gob, T. Siegenthaler, M. Andre, K. Ranjit, I. Willner. *Fres. J. Anal. Chem.* 371 (2001) 621.
12. S. Li, F. Zheng, X. Liu, F. Wu, J. Deng. *Chemosphere* 61 (2005) 589.

13. N. Ortega. "Estudio cinético de la degradación fotocatalítica de dibenzotiofeno y triton x-100 usando simulación solar y TiO_2 como catalizador." Trabajo de Grado de Maestría. USB, 2008.
14. I. Jancovic, Z. Sponjic. J. Phys. Chem. C 113 (2009) 12645.
15. T. Lopez, E. Sanchez, P. Bosch, Y. Meas, R. Gomez. Mat. Chem. Phys. 32 (1992) 141.