

## MECANISMO DE REDUCCIÓN DE V(V) FOTOCATALIZADA POR TiO<sub>2</sub>

Luciano Bedetta <sup>(1)</sup>, Héctor José Fasoli <sup>(1,2)</sup>, Juan José Testa <sup>(1,2)</sup>

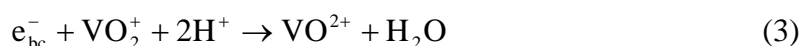
(1) Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica Argentina. Av. Alicia Moreau de Justo 1300, C1107AAZ, Buenos Aires, Argentina. Tel +54 (11) 4349 0200. (2) Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Av. Paseo Colón 850, C1063ACV, Buenos Aires, Argentina. Tel +54 (11) 4343-0893 / 4343-0092. [juanjotesta@yahoo.com.ar](mailto:juanjotesta@yahoo.com.ar)

### Introducción

El vanadio es un metal de transición que presenta los estados de oxidación +2, +3, +4 y +5, siendo los dos últimos los más importantes. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, fundamentalmente formando parte de distintos minerales como patronita y vanadinita. También está presente en el petróleo. Se lo utiliza en la industria del acero, en catalizadores, pinturas y vidrios [1, 2, 3, 4]. Su presencia es esencial para el desarrollo de las células de algunos organismos, pero en cantidades mayores tiene efectos nocivos [5]. En concentración mayor que 100 microgramos por litro supera los valores guía aceptados para el agua de irrigación y de bebida de ganado [6]. Actualmente es considerado un contaminante industrial [7], siendo su forma pentavalente la de mayor toxicidad [8]. En medio ácido las especies estables de V(IV) y V(V) son, respectivamente, los iones VO<sup>2+</sup> y VO<sub>2</sub><sup>+</sup> [5]. La Fotocatálisis Heterogénea (FH) empleando TiO<sub>2</sub> es un método adecuado para la reducción de V(V) a V(IV), especie menos tóxica y más fácilmente separable [9-11]. Cuando el TiO<sub>2</sub> es irradiado con luz ultravioleta un electrón de la banda de valencia (bv) es promovido a la banda de conducción (bc) dejando un hueco (ausencia de un electrón) en la bv (ecuación 1). El hueco de la bv tiene propiedades oxidantes (E<sup>0</sup> = +2,9 V) mientras que el electrón de la bc tiene propiedades reductoras (E<sup>0</sup> = -0,3 V) (vs. ENH) [12].



Teniendo en cuenta los potenciales de reducción de las especies involucradas, en presencia de V(V) y en las condiciones experimentales del presente trabajo, el hueco oxidaría al agua mientras que el electrón reduciría al vanadio (ecuaciones 2 y 3).



Un aspecto de vital importancia para optimizar la eficiencia del proceso fotocatalítico es el conocimiento del mecanismo [13, 14]. En este trabajo se presentan datos preliminares obtenidos con TiO<sub>2</sub> bajo irradiación ultravioleta que indicarían que el mecanismo de reducción fotocatalítica de V(V) a V(IV) sigue un cinética biexponencial.

### Materiales y métodos

Se trabajó con soluciones de NaVO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) de 50 mg/L de V(V), preparadas con agua bidestilada y llevadas a pH (1 y 2) con HCl (Merck). La

concentración de TiO<sub>2</sub> (Evonik P-25) fue de 1 g/L. Se irradió con una lámpara de arco de xenón de alta presión (Oriol, 150 W). Las suspensiones fueron sonicadas y agitadas en la oscuridad durante 30 minutos antes de ser irradiadas. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado y con los sistemas abiertos a la atmósfera. Se tomaron muestras a los 0, 5, 10, 20, 30, 45 y 60 minutos de irradiación. La determinación de V(V) se hizo por espectrofotometría mediante el método de la difenilcarbazida (Merck) [15], empleando un espectrofotómetro UV-visible Hewlett Packard 8453 con detección por serie de diodos. Todos los demás reactivos utilizados fueron de grado analítico. Los datos fueron ajustados mediante el programa Mathcad 14.

## Resultados y discusión

Los porcentajes de reducción obtenidos a los 10 y 60 minutos de irradiación fueron del 65% y 86% respectivamente, no observándose diferencias entre los sistemas a pH 1 y a pH 2. Los gráficos de concentración relativa en función del tiempo de irradiación son no lineales con desaceleración, siendo las velocidades iniciales de 6,4 mg/L·min a ambos pH. El ajuste de los datos experimentales muestra una cinética biexponencial (ecuación 4) que indicaría la existencia simultánea de dos procesos de remoción del V(V).

$$\frac{C}{C_0} = A_1 \times e^{-k_1 \times t} + A_2 \times e^{-k_2 \times t} \quad (4)$$

No se observan diferencias significativas entre los parámetros cinéticos a ambos pH (tabla 1). Los valores relativos de las constantes cinéticas ( $k_1 > k_2$ ) y de los factores pre exponenciales ( $A_1 > A_2$ ) revelan que el proceso que más contribuye a la reducción es el más rápido.

pH	$A_1$	$k_1$ (1/min)	$A_2$	$k_2$ (1/min)
1	0,83	0,15	0,17	0,0027
2	0,84	0,15	0,16	0,0022

Tabla 1. Parámetros cinéticos a pH 1 y 2.

El comportamiento biexponencial observado pone de manifiesto la ocurrencia de dos mecanismos simultáneos. Esto podría interpretarse por la presencia de dos clases de sitios activos sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>. Un mecanismo de este tipo ha sido propuesto para la reducción fotocatalítica de Cr(VI) [16].

La reacción de oxidación del agua tiene una cinética lenta, de forma tal que el V(IV) puede competir con el agua por los huecos de la banda de valencia desfavoreciendo el proceso de reducción y generando así un cortocircuito que regenera el V(V). Este mecanismo podría justificar la desaceleración observada. Sin embargo, este cortocircuito podría ser eliminado mediante el agregado de compuestos orgánicos fácilmente oxidables para reemplazar la oxidación del agua como reacción anódica [9]. Este procedimiento ha sido empleado con éxito en la reducción fotocatalítica de muchos metales [17, 18]. Actualmente nuestro grupo está llevando adelante experimentos fotocatalíticos en esa línea.

## Conclusiones

- Si bien la FH es un método adecuado para la reducción de V(V) a V(IV), en ausencia de donador la remoción llega a un nivel luego del cual la reacción de reducción no puede superar a la reoxidación y la remoción de V(V) de la solución acuosa se detiene.
- La cinética de reducción tiene un comportamiento biexponencial que revela la existencia de dos mecanismos simultáneos.
- En el intervalo estudiado el pH no influye ni en el comportamiento cinético ni en el grado de reducción final.

## Referencias bibliográficas

- [1] T.I. Fortoul, M. Rojas-Lemus, T.I. Fortoul, M.R. Ávila-Costa (Eds.), Vanadium, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2007.
- [2] G. Delbono, A. Fusari, A. Ubaldi, Il vanadio: aspetti chimici e tossicologici, Ann. Fac. Medic. Vet. di Parma XXIII (2003) 149–162.
- [3] ATSDR, Draft toxicological profile for vanadium, Atlanta, 2009, [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp58.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp58.pdf).
- [4] M.A. Al Ghouti, Y.S. Al-Degs, A. Ghrair, H. Khoury, M. Ziedan, Extraction and separation of vanadium and nickel from fly ash produced in heavy fuel power plants, Chem. Eng. J. 173 (2011) 191–197.
- [5] K. Pyrzyńska, T. Wierzbicki, Determination of vanadium species in environmental samples, Talanta 64 (2004) 823–829.
- [6] Boletín Oficial de la República Argentina (03/05/1993), Decreto reglamentario de la ley 24051 “Residuos peligrosos”, N° 831/1993.
- [7] G.D. Clayton, F.E. Clayton (Eds.), Patty’s Industrial Hygiene and Toxicology, vol. 2A, 3rd ed., Wiley, New York, 1981 p. 2013.
- [8] WHO (World Health Organization), Geneva, 2001.
- [9] M. Sturini, E. Rivagli, F. Maraschi, A. Speltini, A. Profumo, A. Albin, Photocatalytic reduction of vanadium(V) in TiO<sub>2</sub> suspension: Chemometric optimization and application to wastewaters, Journal of Hazardous Materials 254–255 (2013) 179–184.
- [10] J. Mohanty, P.C. Rath, I.N. Bhattacharya, R.K. Paramguru, The recovery of vanadium from spent catalyst: a case study, Trans. Inst. Min. Metall. C 120 (2011) 56–60.
- [11] D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan, Removal of vanadium(IV) from aqueous solutions by adsorption process with aluminum-pillared bentonite, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 6676–6684.
- [12] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, 3315 (1994).
- [13] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis - transition metal ions in photocatalytic systems, Applied Catalysis B Environmental, 23, (1999) 89–114.
- [14] J.J. Testa, M.A. Grela, M.I. Litter, Experimental Evidence in Favor of an Initial One-Electron-Transfer Process in the Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium (VI) over TiO<sub>2</sub>, Langmuir, 17-2, (2001) 3515–3517.
- [15] M.J. Ahmed, S. Banoo, Spectrophotometric method for determination of vanadium and its application to industrial, environmental, biological and soil samples, Talanta 48 (1999) 1085–1094.
- [16] J.J. Testa, Estudios Fotocatalíticos de Oxidación y Reducción con TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub>, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2012).

---

[17] J.A. Navío, J.J. Testa, P. Djedjeian, J.R. Padrón, D. Rodríguez and M.I. Litter, Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. II: Photocatalytic Properties, *Appl. Catal. A: General*, 178, 191-203 (1998).

[18] M. I. Litter, Treatment of Chromium, Mercury, Lead, Uranium, and Arsenic in Water by Heterogeneous Photocatalysis. In: Hugo I. De Lasa and Benito Serrano Rosales, editors, *Advances in Chemical Engineering*. Academic Press, 2009, p. 37.