

Reducción fotocatalítica visible de Cr(VI) bajo un esquema Z mediada por MIL-125-NH₂ modificado con nanopartículas de CZTS

Nigro, Joaquin¹; Di Iorio, Yesica^{1,2}; Pereyra, Javier³; Aguirre, Matias^{1,2}

¹ Departamento de Química y Bioquímica, FCEyN, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP). Funes 3350, B7600AYL, Mar del Plata, Argentina.

² Instituto de Investigaciones Físicas (UNMDP-CONICET), Mar del Plata, Argentina.

³ Facultad de Ingeniería, UdelaR, Montevideo, 11100, Uruguay

nigrojoaquin2003@gmail.com

Área temática: G. Aplicaciones de nanomateriales en ambiente, energía, agro, alimentos y catálisis

El Cr(VI), altamente tóxico y común en efluentes industriales, puede ser reducido fotocatalíticamente a Cr³⁺, cuya movilidad es menor. Sin embargo, los semiconductores usuales están limitados por ser activos en el UV, baja absorción y rápida recombinación de los *carriers*. Una opción para mejorar su eficiencia en reducciones multielectrónicas es el diseño de heterouniones maximizando la separación de cargas¹. Los armazones metalorgánicos (MOFs), como el MIL-125-NH₂, presentan fotoactividad visible pero su baja conductividad favorece la recombinación, lo cual puede mitigarse acoplándolos a sulfuros semiconductores.² El Cu ZnSnS (CZTS) es atractivo por su bajo costo, baja toxicidad y propiedades optoelectrónicas adecuadas.³ Se propone el diseño y aplicación del nanocomposito MIL-125-NH /CZTS con rendimiento fotocatalítico mejorado frente a los materiales individuales. El sistema se obtuvo mediante síntesis solvotermal de MIL-125-NH₂ y cantidades variables de nanopartículas de CZTS pre-sintetizadas por *hot injection*, caracterizándose por XRD, Raman y SEM. Los resultados obtenidos permitieron demostrar la coexistencia de ambas especies con un tamaño de 8 nm para CZTS, ausencia de fases secundarias e indicaron que el MOF se dispone como discos (~600 nm) decorados con el sulfuro. Los *band gaps* fueron de 2,7 (MIL-125-NH₂) y 1,47 eV (CZTS), observándose una extensión de la respuesta visible en los nanocompositos. La caracterización por Mott-Schottky arrojó potenciales de banda plana en 0,5 y 0,6 V para el MOF y CZTS, respectivamente. La actividad fotocatalítica se evaluó en medio anaeróbico a pH 7 con trietilamina como donador monitoreando la desaparición de Cr₂O₇²⁻. Se obtuvieron cinéticas de primer orden para $\lambda \geq 400$ nm, obteniéndose una proporción óptima para MIL-125-NH (75%)/CZTS(25%) ($K_{obs} = 0,034 \text{ min}^{-1}$). En estas condiciones, la degradación resultó 2 y 5 veces mayor que para el MOF y CZTS, respectivamente; mostrando una eficiencia de remoción del 85 % en 60 min. Experimentos monocromáticos, evidenciaron máxima actividad a 440 nm ($K_{obs} = 0,0156 \text{ min}^{-1}$). La heterounión MIL-125-NH /CZTS mejoró la eficiencia en la fotoreducción de Cr(VI) respecto a los materiales puros evidenciando un efecto sinérgico compatible con un esquema Z, donde la transferencia de electrones desde el MOF al CZTS incrementa la separación y aprovechamiento de las cargas manteniendo su máximo potencial redox. Se propone y discutirá el mecanismo de reacción.

REFERENCIAS

1. Hao T, Huihu W, Huang X, Ziguan Z, Guode C, Chenhuinan W, Xing X, Zhixiong X, *J Alloys Compd.* 958 (2023)170462
2. Wang P, Dong F, Liu M, He H, Huo T, Zhou L, Zhang W. *Environ Sci Pollut Res Int.* 25 (2018) 22455-22463
3. Zubair M, Razzaq A, Grimes C, In S, *J. CO₂ Util.* 20 (2017) 301-311