



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

**MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS EN LA
ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN EFLUENTES
TEXTILES**

CAROLINA E. ZUBIETA

DIRECTOR: Dr. PABLO C. SCHULZ

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2010

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra.

La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 01/04/2006 y 01/03/2011, bajo la dirección del Dr. Pablo C. Schulz.

Lic. Carolina Zubieta



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente Tesis ha sido aprobada el / / , mereciendo la
calificación de ().

RESUMEN

Se sintetizaron varios materiales de óxido de titanio. Los mismos fueron caracterizados mediante las técnicas de adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Los diversos materiales fueron ensayados con colorantes modelo para estudiar su capacidad de adsorción y fotodegradación con el objetivo de combatir la polución causada por efluentes provenientes de la industria textil.

El primer material estudiado fue TiO_2 dopado con quitosano a fin de proveerle sitios positivos, con la intención de que adsorba -tanto colorantes catiónicos como aniónicos. El TiO_2 se sintetizó por el método sol-gel utilizando como plantilla bromuro de hexadecil trimetil amonio (CTAB). La porosidad del material resultante aumentó con el incremento en el contenido de quitosano. La adsorción del colorante catiónico azul de metileno (MB) no es significativamente disminuida por la presencia del quitosano; mientras que en el caso del colorante aniónico benzopurpurina (BP) es notablemente aumentada. El análisis indica que la adsorción es en forma de monocapa sobre una superficie inhomogénea.

La cinética de adsorción sigue el modelo de Avrami con n (orden de reacción) fraccionario indicando un mecanismo involucrando diferentes procesos. La cinética de adsorción de BP sobre TiO_2 tratado con quitosano es afectada por el cambio de temperatura mostrando una disminución en los parámetros de Avrami, mientras que en el caso de MB sobre el mismo material los mismos no son afectados. El análisis de los datos indica que la cinética de adsorción tiene una fuerte influencia de la difusión interna (en los poros), que es diferente a tiempos cortos que a los largos. Es decir, hay dos procesos diferentes, pero la difusión no es el único proceso involucrado.

También se estudió la fotodegradación de los colorantes. La remoción de MB aumenta con el contenido de quitosano en el TiO_2 , alcanzando un 95 % en el mejor de los casos. Sin embargo la remoción del colorante aniónico (BP) es afectada por la degradación del quitosano depositado sobre TiO_2 por la exposición a la luz ultravioleta.

Se estudió también el efecto del dopado con plata sobre la estructura y la capacidad adsorbente y de fotodegradación del material de TiO_2 . El material sintetizado presenta estructura laminar. La inclusión de Ag aumenta el área BET y la separación de las plaquetas, debido al mayor tamaño del ión Ag^+ comparado con el de Ti^{4+} . Consecuentemente, la plata puede situarse en las superficies expuestas. Tanto el área

BET como la separación de las plaquetas aumentan con el contenido de plata. La superficie de los materiales dopados es heterogénea, como era de esperar. La inclusión de plata aumentó notablemente la conductividad superficial del material. La energía de activación (E_a) del proceso no fue afectada en forma significativa desde el punto de vista estadístico, aunque sugiere una mayor dificultad de movimiento de los iones Ag^+ con respecto a los Ti^{4+} -más pequeños aunque más cargados.

La capacidad de adsorción de MB ajustó igualmente bien con las isothermas de Freundlich y de Langmuir. La adsorción sobre el material con menor contenido de Ag es física, mientras que en los materiales sin tratar y con mayor contenido de Ag hay un cambio con la temperatura de adsorción química a física, con un máximo a aproximadamente 35 °C. La adsorción es mayor en materiales dopados que sin dopar. La cinética de adsorción sigue una ecuación de pseudo segundo orden, aunque a tiempos muy largos hay un cambio de mecanismo a cinética gobernada por difusión intraporos, una vez saturados los sitios más accesibles.

La eficiencia fotodegradativa aumentó con el incremento en el contenido de Ag. La cinética de degradación fue ajustada por una ecuación de pseudo segundo orden, y los valores de k_{deg} (constante de velocidad de degradación) también crecen con el incremento en el contenido de metal.

También se investigó TiO_2 obtenido a partir de una microemulsión inversa. Al aumentar la relación (R) agua a surfactante el material sintetizado pasa de una mezcla de anatasa y rutilo (R= 10) a rutilo puro (R= 30) con un aumento de rutilo en la composición con R= 20. Todos los materiales obtenidos fueron mesoporosos laminares.

El material con R= 20 mostró la mayor área específica y la mayor capacidad de adsorción de MB, y aparentemente la composición cristalina no tuvo influencia. Para R= 10 y R= 20, la adsorción es mejor representada por la isoterma de Freundlich, reflejando la heterogeneidad cristalina del material, mientras que para R= 30, la isoterma de Langmuir, asociada con superficies homogéneas ajusta mejor.

La cinética de adsorción de MB tiene mecanismos diferentes para $t < 200$ h que para tiempos mayores (donde es controlada por difusión interna). El período difusivo aparece a menor tiempo a medida que aumenta la porosidad (de R= 10 a R= 30).

El material con mayor actividad fotodegradativa del colorante MB bajo luz UV fue el de R= 10 y el de actividad mas baja fue el de R= 30. En consecuencia, si bien la adsorción del MB no fue significativamente dependiente de la composición cristalina, si lo fue la remoción fotodegradativa del mismo. Esto concuerda con el hecho conocido de

que la anatasa es la fase del TiO₂ fotocatalíticamente más activa. En cambio, la fotodegradación no mostró dependencia con el área específica de los materiales.

El aumento en la concentración del catalizador primero aumenta la actividad fotodegradativa y luego la reduce, lo que puede deberse a una combinación de aglomeración de las partículas de TiO₂ reduciendo la accesibilidad de los sitios activos, y un aumento de la turbidez, reduciendo la cantidad de radiación UV que alcanza los sitios activos.

Se realizó también un estudio computacional de la adsorción de naranja de acridina y acriflavina sobre anatasa y rutilo y se lo comparó con los resultados obtenidos experimentalmente. La simulación computacional en general da resultados concordantes con las determinaciones experimentales. La correlación entre E_{ads} y ΔH_{ads} no puede ser perfecta porque E_{ads} se calculó en el vacío, y ΔH_{ads} en solución. Para NA la tendencia general de ambas energías es la misma, mientras que no lo es para AF. Esto puede deberse a diferente hidratación de los grupos polares de ambos colorantes.

Además, se estudió la posible degradación de los colorantes de acridina sobre anatasa y rutilo en presencia de luz ultravioleta. Se demostró que la anatasa presenta una capacidad de remoción de los colorantes mayor que el rutilo. También se realizaron los espectros infrarrojos de los materiales de TiO₂ antes y después de finalizado el período fotodegradativo. Se dedujo que los posibles subproductos de degradación podrían ser NH₄⁺, NH₃, CO₂ y H₂O.

Por último se realizó una comparación entre la capacidad fotodegradativa de azul de metileno sobre algunos de los materiales sintetizados en el transcurso de este trabajo. Se demostró que los mejores resultados se obtuvieron con los materiales dopados con Ag, donde la capacidad de materiales compuestos con varias fases cristalinas fue la más cercana a la de anatasa pura, que se conoce como la más activa de las formas cristalinas del TiO₂.

ABSTRACT

Several titania materials were synthesized. They were characterized by the techniques of nitrogen adsorption, scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier infrared transformed spectroscopy (FT-IR). These materials were tested with model dyes in order to study their adsorption and photodegradation capacity with the aim of fighting the pollution caused by effluents from textil industries.

The first material studied was TiO₂ doped with chitosan in order to provide positive sites so that it adsorb dyes -both cationic and anionic. The TiO₂ was synthesized by means of the sol-gel method using hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as template. The porosity of the resulting material augmented with the increase in chitosan content. Adsorption of cationic methylene blue (MB) dye does not significantly decrease in the presence of chitosan; while in the case of anionic benzopurpurin (BP) dye it increases notably. The analysis indicates that adsorption is in the form of monolayer on an inhomogeneous surface.

The adsorption kinetics follows an Avrami model with fractionary n (reaction order) showing a mechanism which involves different processes. The adsorption kinetics of BP on TiO₂ treated with chitosan is affected by temperature change which in turn shows a decrease in Avrami parameters; while they are not affected in the case of MB on the same material. The analysis of data indicates that adsorption kinetics has a strong influence over internal diffusion (in the pores), which in short periods of time is distinct from longer ones. In other words, there are two different processes but diffusion is not the only one involved.

Photodegradation of dyes was also studied. The removal of MB augments with the increase in the content of chitosan on TiO₂, reaching a 95 % in the best of cases. However, the removal of anionic dye BP is affected by the degradation of chitosan on TiO₂ through exposition to ultraviolet light.

The effect of TiO₂ doped with Ag on structure, adsorption capacity and photodegradation was also studied. The material synthesized exhibits lamellar structure. The inclusion of Ag augments both the BET area and platelets separation, because of the bigger size of Ag⁺ ion compared to the Ti⁴⁺ one. Consequently, silver can be found in the exposed surfaces. Both the BET area and platelets separation increase with the increment in Ag contents. The surface of doped materials is heterogeneous, as it is to be expected. The inclusion of silver notably increased the material superficial conductivity.

The activation energy (E_a) of the process was not affected in a significantly way from the statistic point of view, although it suggests a bigger difficulty of movement of Ag^+ ions with respect to Ti^{4+} ones- smaller but more charged.

The adsorption capacity of Methylene blue fitted similarly well with Freundlich and Lagmuir isotherms. Adsorption on material with lower Ag contents is physical, whereas in untreated and higher Ag contents material there is a change with temperature from chemical adsorption to physical, with a maximum of approximately 35 °C. Adsorption in doped materials is higher than in undoped ones. Adsorption kinetics follows a pseudo second order equation, although there is a change in the mechanism at longer periods to a kinetic controlled by intrapores diffusion, once the more accesible sites have been saturated.

Photodegradative efficiency augmented with the increase on Ag contents. Degradation kinetics was fitted by a pseudo second order equation, and the k_{deg} values (constant of degradation kinetics) also augments along with the increment in metal content.

TiO_2 obtained from a reverse microemulsion was also studied. When the relation (R) water to surfactant augment the synthesized material passed through a mixture of anatase and rutile (R= 10) to pure rutile (R= 30) with an increase in rutile in the composition with R= 20. All the obtained materials were lamellar mesopores.

The material with R= 20 showed the biggest specific area and the highest adsorption capacity of MB, and apparently the crystalline composition had no influence. For R= 10 and R= 20 the adsorption is better represented by Freundlich isotherm, reflecting the heterogeneity of materials, while for R= 30 the Langmuir isotherm asociated with homogeneous surface fits better.

Adsorption kinetics of MB has for $t < 200$ h mechanisms different from those for longer periods (where is controlled by internal diffusion). The difusional period appeared at shorter times as the porosity augments (from R= 10 to R= 30).

The material with high photodegradative activity of MB under UV light was R= 10 and the lowest activity was R= 30. In consequence, although MB adsorption was not significantly dependent on crystalline composition, its photodegradation remotion was. This is in agreement with the fact that anatase is the most active photocatalitic phase of TiO_2 . However, the photodegradation did not show dependence on the specific area of materials.

The augmentation in the concentration of catalysts, first increases the photodegradative activity and then reduces it, which can be due to a combination of both agglomeration of TiO₂ particles reducing the accessibility of active sites and an increase of turbidity, which reduces the quantity of UV radiation reaching the active sites.

A computational study of both acridine orange and acriflavine adsorption on anatase and rutile was also performed; and it was compared with the experimental results obtained. In general, the computational simulation gives results concordant with experimental determinations. The correlation between E_{ads} y ΔH_{ads} can't be perfect because E_{ads} was calculated on vacuum, and ΔH_{ads} in solution. For NA, the general tendency of both energies is the same, while for AF is not. This could be due to a different hidratation of the polar groups of both dyes.

Moreover, the possible degradation of acridine dyes on anatase and rutile under ultraviolet light was studied. It was demonstrated that anatase showed a better remotion capacity of dyes than rutile. The infrared spectrums of TiO₂ materials before and after the photodegradation period was finished were also made. It was inferred that the possible degradation subproducts could be NH₄⁺, NH₃, CO₂ and H₂O.

Finally, a comparison between the photodegradative capacity of methylene blue on several materials synthesied in the development of this work was studied. It was shown that the best results were obtained with Ag doped materials, where the composed material capacity of several crystalline phases was closest to pure anatase, known as the most active of TiO₂ crystalline forms.