

En este Capítulo se van a mencionar los métodos que se emplearon para estudiar las propiedades de adsorción y degradación de los materiales de TiO₂ sintetizados y las técnicas utilizadas para la caracterización de los mismos.

2.1 ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Es de interés, si se desea obtener un esquema definido de lo que acontece en la superficie de un adsorbente, estimar de alguna forma el valor de la extensión de su superficie. Dado que la mayor parte de los sólidos que se utilizan en los estudios de adsorción son muy irregulares y porosos, no es posible medir esta área directamente, y lo que suele utilizarse es una técnica de adsorción física, que normalmente recurre a la isoterma BET (Brunauer, Emmett y Teller).

El método BET se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Hay seis isotermas de adsorción estándares para gases en sólidos como se muestra en la Figura 2.1.

El tipo I, se asocia con sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, carbón activado, zeolitas moleculares y ciertos tipos de óxidos). La cantidad limitante de adsorción es gobernada por el volumen accesible de microporos en lugar del área superficial interna.

El tipo II, es la forma normal de una isoterma obtenida con un material adsorbente no poroso o macroporoso. Este tipo de isoterma representa una adsorción monocapa-multicapa. El punto B de la Figura 2.1 es usualmente interpretado como la formación completa de la monocapa y el inicio de una adsorción en multicapas.

El tipo III, no es muy común pero hay un número de sistemas (por ejemplo nitrógeno en polietileno) que dan isothermas con curvatura gradual. Indica interacciones adsorbato-adsorbentes débiles.

El tipo IV, se caracteriza por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. Este tipo de isothermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos industriales.

Una isoterma tipo V no es común. Esta relacionada a la isoterma tipo III en donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

Una isoterma tipo VI, donde la forma de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa una adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa.

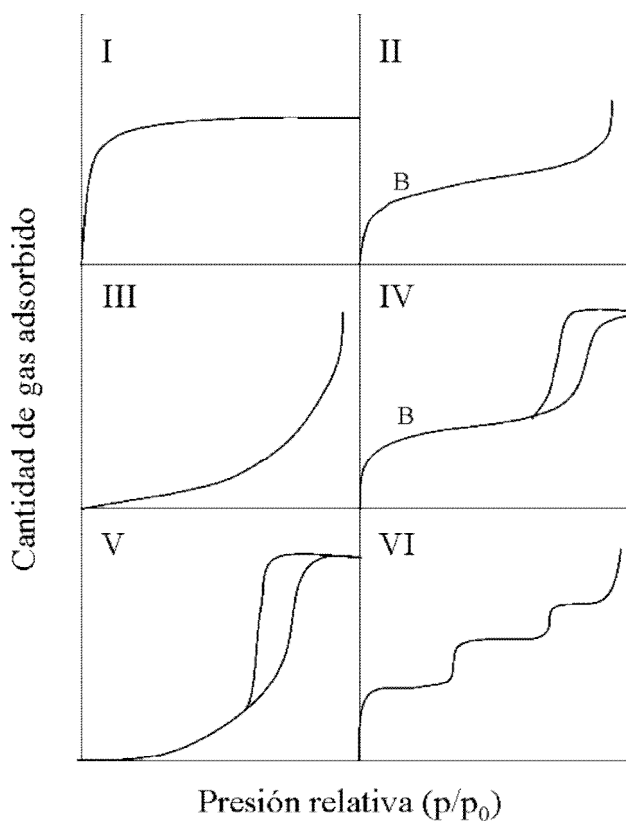


Figura 2.1: Isothermas de adsorción.

La curvatura r_m del menisco en la interfase entre adsorbente y adsorbato en un material poroso está relacionado a la presión de vapor relativa p/p_0 , (donde p_0 es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura del experimento) a través de la ecuación de Kelvin:

$$\ln(p/p_o) = 2\gamma V_m \cos\theta / (R_G T r_m) \quad (2.1)$$

donde γ es la tensión superficial líquido/vapor, ($\gamma = 0,00885 \text{ J/m}^2$ para N_2 a 77,4 K), V_m es el volumen molar del líquido a la temperatura T ($34,68 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ para N_2 a 77,4 K), θ es el ángulo de contacto, tomado como cero para el N_2 a 77,4 K y R_G es la constante universal de los gases [1, 2]. Debido al diferente radio de curvatura efectivo durante la adsorción y la desorción, los gráficos exhiben un lazo de histéresis aún para mesoporos cilíndricos para los cuales los radios de curvatura están relacionados con el radio de poros R (o r_p) por:

$$R = -r_m / 2 + t(p/p_o)_{ads} \quad (\text{adsorción}) \quad (2.2)$$

$$R = -r_m + t(p/p_o)_{des} \quad (\text{desorción}) \quad (2.3)$$

siendo t el espesor de la capa superficial adsorbida [3]:

$$t = 0,1nm(13,99 / (0,034 - \log(p/p_o)))^{0,5} \quad (2.4)$$

A una dada presión relativa la interfase líquido/vapor en una muestra completamente llena resulta en una tensión σ que contrae el cuerpo del poro [4]:

$$S = -[\ln(p/p_o) R_G T / V_m] (V_{poro} / V) \quad (2.5)$$

donde V_{poro} y V son los volúmenes específicos totales de los poros y la muestra, respectivamente.

Se sostiene generalmente que la aplicación de la ecuación de Kelvin es limitada a $p/p_o > 0,42$ o $R = r_p > 2 \text{ nm}$ [5, 6] o $1,2 \text{ nm}$ [7]. Se propusieron varias teorías nuevas para reemplazar a la de Kelvin [8 -10].

La forma de la curva de histéresis a menudo se relaciona con la estructura del poro. Curvas anchas de histéresis indican una distribución ancha de tamaño de poro. La ausencia de dicha curva puede significar que la muestra es no porosa o microporosa.

Las áreas de la superficie estimadas con estos estudios de adsorción se aceptan, de ordinario, como buenas aunque sólo con valor aproximado [11].

Los gráficos t representan el volumen adsorbido en función de t . El método t de análisis de estructura de poros se basa en la suposición de que el llenado de microporos en sólidos porosos tiene lugar por la formación de sucesivas capas de adsorbato hasta que las capas de lados opuestos de los poros se tocan. Este método se ha usado cada vez más desde 1965.

De Boer y col. [1,2] aplicaron el método t para caracterizar un gran número de sustancias porosas, reconociendo ciertas características importantes de los gráficos $V-t$ interpretándolos ampliamente en términos de las características de la estructura de los poros. Los gráficos $V-t$ y la estructura de los poros tienen una relación significativa entre ellos.

De estos gráficos t se pueden determinar el área superficial total (S_t), el área total externa (S_{ex}), el volumen de poros (V_{poro}) y el volumen de núcleo adsorbido (V_c). La superficie de poros S_{poro} se estima de la diferencia entre S_t y S_{ex} . En general S_{BET} está en concordancia con S_t .

En el caso de poros cilíndricos y uniformes, el radio del poro R (r_p) y el radio de núcleo (r_c) (Figura 2.2), donde los pequeños círculos representan moléculas de nitrógeno con diámetro de 0,43 nm pueden ser calculados con:

$$r_p = 2V_{poro} / S_p \quad [1] \quad (2.6)$$

$$r_c = r_p (V_c / V_{poro})^{0.5} \quad [2] \quad (2.7)$$

y el espesor de la capa adsorbida en la pared de los poros (t_{poro}) puede ser determinada de la diferencia entre r_p y r_c : $t_{poro} = r_p - r_c$.

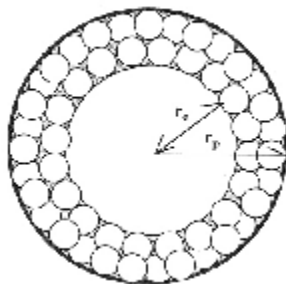


Figura 2.2: Modelo de poro y núcleo adsorbido, r_p es el radio del poro y r_c el radio de la capa adsorbida.

Cuando los poros son en forma de ranuras, como en el caso de materiales laminares, la forma del gráfico $V-t$ es como el de la de la Figura 2.3:

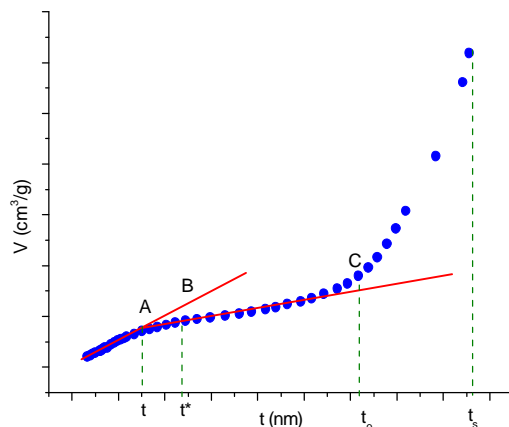


Figura 2.3: Gráfico $V-t$ para material con poros en forma de ranura [12].

Observar que el gráfico es lineal para bajos valores de t , hasta el punto A. Luego se produce una desviación de la linealidad con una disminución de la pendiente (curvatura negativa). Para $t < t^*$, la adsorción ocurre sobre una región no porosa. El valor de t^* define el tamaño mínimo de poro, y en ese punto comienza la condensación capilar.

Una desviación de la línea recta inicial con curvatura positiva indica que puede estar ocurriendo condensación capilar de Kelvin, lo que ocurre en el caso de poros cilíndricos. Pero una curvatura negativa como la de la Figura 2.3, indica que se produce condensación en poros en forma de ranuras. El valor de t_s es el valor de t en la saturación. En ese punto el volumen es el total de los poros, V_{poro} .

La distribución de tamaños de poros se obtiene graficando $dV/d(\log R)$ en función de R .

Para todos los materiales de TiO_2 sintetizados en el desarrollo de la Tesis, se determinó el área superficial específica por el método de BET mediante la técnica de adsorción de N_2 a 77,6 K medido en un analizador de área superficial y sistema poroso ASAP 2020, donde cada muestra fue desgasificada a 373 K por 720 minutos a una presión de 10^{-4} Pa.

2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Un microscopio es básicamente, un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, la cual amplifica detalles característicos del objeto.

La preocupación por visualizar cosas más y más pequeñas, llevó al desarrollo de nuevos y más sofisticados instrumentos. La invención del microscopio electrónico en la primera mitad del siglo XX, provocó un cambio fundamental en la microscopía. Con el microscopio electrónico se alcanzaron a resolver detalles del orden de los Ångström.

En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de esos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla.

Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. El SEM provee información sobre la morfología y características de la superficie externa, mientras que con el TEM podemos observar la estructura interna y detalles estructurales.

2.2.1 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (TEM)

Las fotografías se llevaron a cabo utilizando un microscopio de transmisión JEOL 100 CX II operando a 100 kV con magnificación de 100000X. Las observaciones se realizaron en un campo iluminado. Las muestras se colocaron en soportes de cobre de 2000 mesh.

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las fotografías se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 35 CF. (Tokio, Japón).

2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas), ya que las

distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

LEY DE BRAGG

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa, como se ve en la Figura 2.4. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

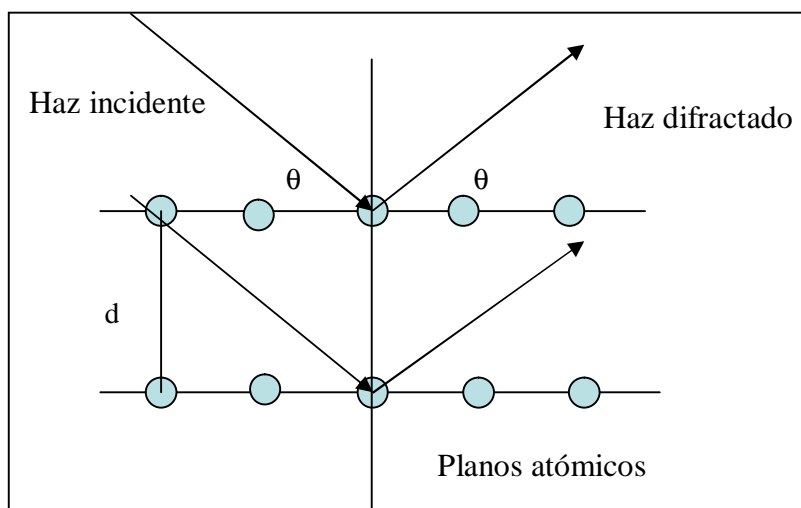


Figura 2.4: Difracción de rayos X producida por un cristal.

En 1912, W.L. Bragg trató a la difracción de rayos X por cristales como muestra la Figura 2.4. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.8)$$

La ecuación 2.8 se llama ecuación de Bragg. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\text{sen } \theta = n\lambda / 2d \quad (2.9)$$

Para todos los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas [13].

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X, Philips PW 1710 con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito, operando a 45 kV; 30 mA. Las muestras no recibieron tratamiento químico ni físico previo. Una porción de las mismas se molió en mortero para obtener un polvo fino apto para introducirse directamente en el difractómetro.

2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Los espectros de absorción en el infrarrojo (IR), de especies moleculares, se deben a las transiciones energéticas vibracionales de los enlaces componentes de las moléculas de la muestra.

La relativamente reciente aparición de espectrómetros de transformada de Fourier (FT) relativamente baratos ha aumentado notablemente el número y tipo de aplicaciones de la radiación del infrarrojo fundamental. La razón de este incremento radica en el aumento de la relación señal/ruido, y de los límites de detección, en un orden de magnitud e incluso mayor, que puede conseguirse con los instrumentos interferométricos.

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos [14].

Los experimentos en FT-IR fueron realizados en un espectrofotómetro Nicolet FT-IR Nexus 470 entre 400 y 4000 cm^{-1} en pastillas de KBr a una concentración aproximada del 1%.

2.5 ESPECTROSCOPIA IR CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR)

La técnica de espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR) ha revolucionado en años recientes los análisis de muestras líquidas y sólidas porque combate el mayor problema del análisis infrarrojo, la preparación de la muestra y la reproducibilidad espectral.

El principio de operación del ATR se basa en medir los cambios que ocurren en un rayo infrarrojo reflejado internamente, cuando el rayo entra en contacto con la muestra, como se indica en la Figura 2.5.

El rayo infrarrojo es dirigido hacia un cristal ópticamente denso, con un alto índice de refracción y un cierto ángulo. Esta reflectancia interna crea una onda evanescente la cual se extiende más allá de la superficie del cristal dentro de una muestra mantenida en contacto con la superficie.

Los espectros fueron realizados con un espectrofotómetro FTIR Nicolet Nexus 470 equipado con un detector DTGS. Se utilizó el accesorio ATR con un cristal de ZnSe con un ángulo de incidencia de 45° . Cada espectro fue el resultado de 256 interferogramas. La resolución espectral fue de 2 cm^{-1} en todos los casos. La temperatura de trabajo en estos experimentos fue de $25 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

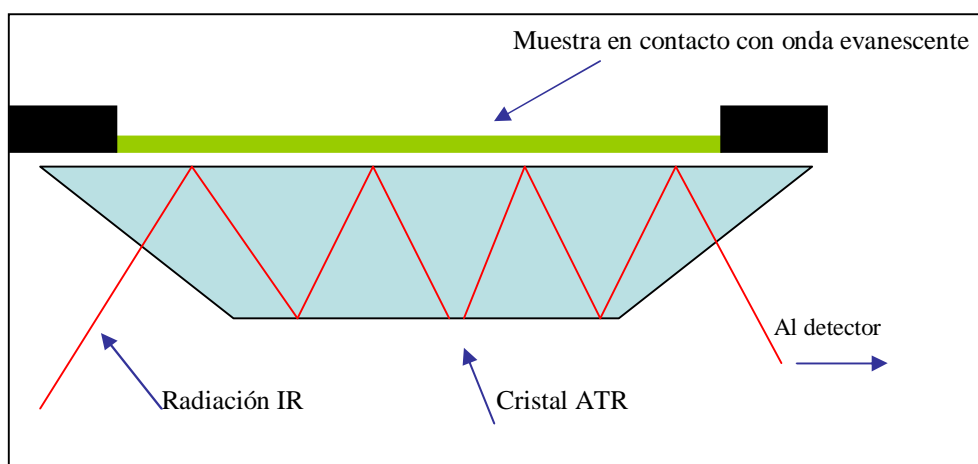


Figura 2.5: Sistema de reflexión múltiple ATR.

2.6 MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD EN ESTADO SÓLIDO

Las medidas de conductividad en estado sólido fueron realizadas midiendo la espectroscopía de impedancia con un Agilent 4284 A LCR en un rango de frecuencia de 20 Hz-1 MHz en un ambiente cerrado con un gel de sílica desecante, entre 70-290 °C.

Las muestras se prensaron hasta formar una pastilla (diámetro= 12 mm; espesor= 1,0-1,4 mm). Se pusieron en contacto electrodos de Cu a ambos lados de las pastillas con pintura de plata.

Las muestras fueron mantenidas como mínimo por 30 minutos a cada temperatura para estabilizarlas, antes de llevar a cabo las medidas de impedancia.

Los datos de impedancia fueron representados en un gráfico de Nyquist, en donde los componentes imaginarios de la impedancia ($\text{Im}(Z)$, en Ohm) son representados contra la parte real de la misma ($\text{Re}(Z)$) [15].

Para determinar la conductividad a cada temperatura se usó la siguiente relación:

$$S = (l/A) \cdot (1/R) \quad (2.10)$$

Donde l/A es la constante de celda (l = ancho, A = área geométrica) y R es la resistencia obtenida de la intersección con el eje real de la curva de impedancia en el plano complejo, cuando la frecuencia tiende a cero.

2.7 ADSORCIÓN DE COLORANTES

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en un ambiente oscuro, para evitar que ocurra el fenómeno de fotodegradación. Para ello se utilizaron tubos de ensayo de vidrio de un volumen final de 5 mL inmersos en baños termostatzados, en los cuales 50 miligramos de material adsorbente se mezclaron con 5 mL de una solución acuosa de un colorante dado dentro de un intervalo de concentración seleccionado (dependiendo del colorante utilizado, como se verá en los Capítulos siguientes). Las soluciones utilizadas para realizar los ensayos fueron como mínimo ocho, para abarcar un intervalo de concentraciones. El pH de la solución se mantuvo constante a un valor de 8,0, mediante una solución amortiguadora de fosfato sódico monobásico/fosfato sódicodibásico. Los tubos conteniendo dicha solución se agitaron a 25, 35 y 45 °C. La velocidad de agitación se mantuvo constante a 90 rpm. Al final del período de adsorción, el sobrenadante se centrifugó durante 3 minutos a una velocidad de 3000 min^{-1} . La concentración del sobrenadante antes y después de la adsorción fue determinada utilizando un espectrofotómetro Spectronic 20 UV-Vis a la longitud de

onda de trabajo correspondiente al colorante utilizado. Para determinar dicha longitud de onda previamente se realizó una curva de calibrado donde se graficó Absorbancia vs. Concentración y se ajustó linealmente.

2.8 FOTODEGRADACIÓN DE COLORANTES

Para estudiar el efecto de la fotodegradación de los colorantes sobre la superficie catalítica de TiO₂, se utilizó un vaso de pirex de 10 mL en el cuál se agregó 0,2 g del óxido de titanio y 10 mL de solución de un colorante determinado. El pH del medio se mantuvo constante por el uso de soluciones amortiguadoras. Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C. En la Figura 2.6 se muestra un esquema del montaje realizado para llevar a cabo el estudio.

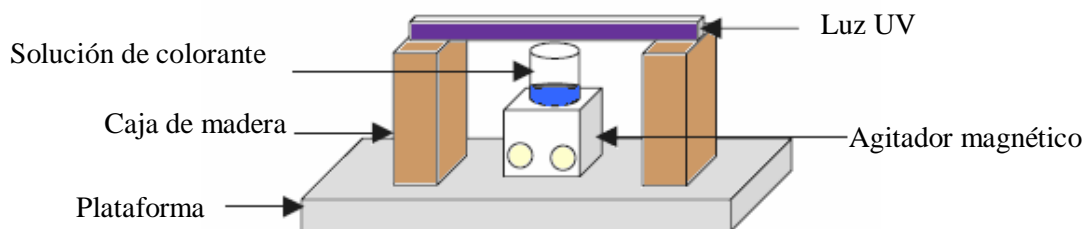


Figura 2.6: Montaje realizado para analizar la fotodegradación de los colorantes sobre TiO₂.

La fuente de radiación empleada fue una lámpara DESAGA UV 131000 ($\lambda = 366$ nm). La intensidad de la luz estimada es $I = 2,7 \times 10^{-6}$ mol fotón/s. La distancia entre la lámpara y la solución del colorante fue constante para todos los ensayos e igual a 5 cm. Para monitorear el progreso de la fotodegradación se realizaron medidas de absorbancia de la solución sobrenadante en función del tiempo. El porcentaje de degradación se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Degradación}(\%) = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100$$

Donde C_o es la concentración inicial del colorante y C es la concentración del sobrenadante en función del tiempo, durante la exposición UV. Para discriminar entre ambos efectos (adsorción y degradación) los resultados experimentales realizados sin luz fueron sustraídos de aquellos llevados a cabo bajo irradiación.

2.9 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gregg S. J, Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, San Diego, (1995).
- [2] Webb P.A, Orr C. *Micromeritics Instrument*, Norcross, GA (1997).
- [3] de Boer J. H, Lippens B .C, Linsen B.G, Broeckhoff J.C.P. *J Colloid Interface Sci.*, 21 (1966) 405.
- [4] Smith D. M, Scherer G. W, Anderson J. M, *J Non-Cryst Solids* 188 (1995) 191.
- [5] Gregg S. J, Sing K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed. Chapters 2 and 3, Academic Press, London (1982).
- [6] Naono H, Hakuman M, *J Colloid Interface Sci.*, 19 (1993) 154.
- [7] Naono H, Hakuman M, Shiono T. *J Colloid Interface Sci.*, 186, 360 (1997)
- [8] Ciesla U, Grün M, Isajeva T, Kurganov A .A, Neimark A. V, Ravikovich P, Schacht S, Schüth F, Unger K .K, en *Access in Nanoporous Materials*, Pinnavaia T .J, Thorpe M. F, Eds, p.231, Plenum Press, New York, (1995).
- [9] Horváth G, Kawazoe K. *J Chem Eng Jpn.*, 16 (1983) 470.
- [10] Saito A, Foley H. C, *AIChE J* 37, (1991) 429-436.
- [11] *Reporting physisorption data for gas/solid Systems with special referente to the determination of surface area and porosity. Pure & Appl. Chem* 57 4 (1985) 603-619.
- [12] Radjy F, Sellevold E. J. *J Colloid Interface Sci.*, 39, (1972) 367.
- [13] Skoog D, Holler F, Nieman T. *Quinta edición.* (2001) 297-308.
- [14] Skoog D, Holler F, Nieman T. *Quinta edición.* (2001) 409-434.
- [15] Donald R. M. J. *Impedance Spectroscopy*. Wiley & Sons, Chap 1 (1987) 16.