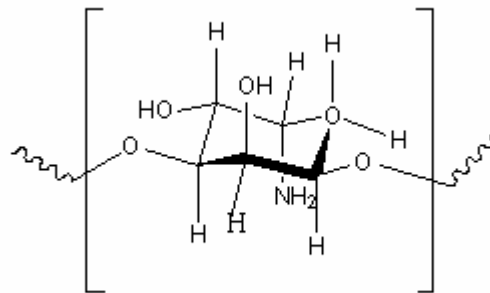


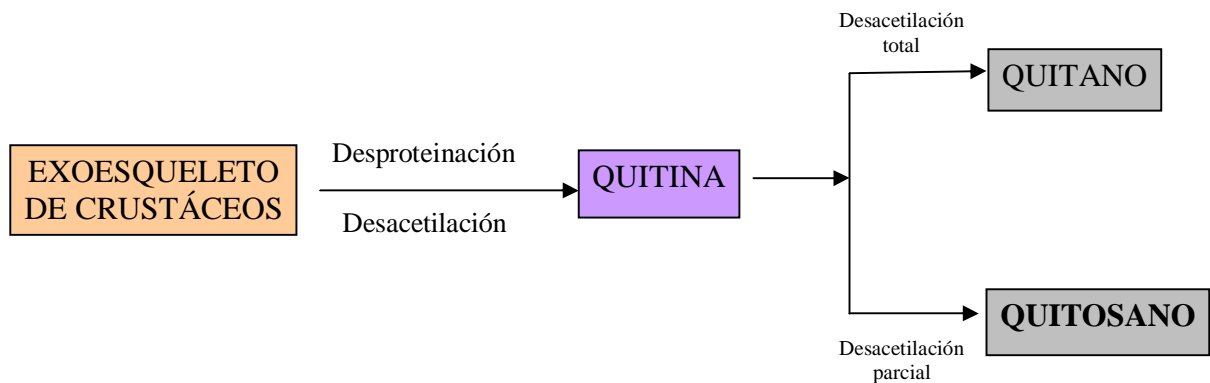
### 3.1 QUITOSANO

El quitosano es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de β-(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada) y su estructura puede observarse en la Figura 3.1. Esta sustancia es el principal derivado de la quitina, la cual es el componente más importante del exoesqueleto de los crustáceos, como por ejemplo langostinos. La quitina es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa [1].



**Figura 3.1:** Estructura repetitiva del quitosano.

La principal fuente de producción de quitosano es la desacetilación alcalina o enzimática de la quitina (Figura 3.2).



**Figura 3.2:** Esquema elemental de la producción de quitosano.

La desacetilación total difícilmente se alcanza y normalmente no es necesaria, ya que la solubilidad en ácidos diluidos se logra a partir de un grado de desacetilación de 60%.

El quitosano es un recurso natural invaluable cuya importancia tecnológica se está haciendo evidente. Existen numerosos artículos en la literatura relacionados con las aplicaciones del quitosano, desde tratamiento de efluentes [2] a aplicaciones biomédicas y farmacéuticas [1]. Es extremadamente atractivo debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad [1,2] junto con su actividad fungicida y bacteriostática [3,4]. Se encontraron aplicaciones recientes de quitosano y quitina, en estudios de remoción de colorantes desde soluciones acuosas [5,6].

En soluciones acuosas, los grupos amino del quitosano se ionizan y pueden adsorber fuertemente aniones por atracción electrostática. Sin embargo, el quitosano puro tiene algunas desventajas, como propiedades mecánicas insatisfactorias, deformación después del secado, severo encogimiento, solubilidad bajo condiciones ácidas y compresibilidad bajo altas presiones de operación. Uno de los métodos utilizados para superar estas desventajas es la impregnación del quitosano sobre materiales porosos rígidos como la sílica gel [7]. El quitosano es soluble en ácidos débiles como ácido acético y su  $\text{pK}_a = 6,3$ . El grado de desacetilación (75%) fue determinado por espectrometría UV [8].

El quitosano empleado para llevar a cabo la investigación referente a este Capítulo fue suministrado por el laboratorio de Bromatología de la Universidad Nacional del Sur.

### **3.2 OBJETIVOS**

El objetivo de este Capítulo de la Tesis, es evaluar la remoción (utilizando las técnicas de adsorción y degradación) de dos colorantes, azul de metileno (MB) y benzopurpurina (BP) por la utilización de materiales híbridos porosos de  $\text{TiO}_2$ -quitosano.

Para ello se sintetizaron dos materiales híbridos de  $\text{TiO}_2$  dopados con quitosano ( $\text{TiO}_2$ -Q).  $\text{TiO}_2$ -QA: con 280 mg quitosano/g $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ -QB: con 46,76 mg quitosano/g  $\text{TiO}_2$ .

También se caracterizó apropiadamente a los materiales mediante las técnicas típicas: adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y difracción de rayos X.

La incorporación del quitosano a la superficie de  $\text{TiO}_2$  posibilitaría la adsorción simultánea de colorantes aniónicos y catiónicos. Debido a que los grupos amino del quitosano pueden ionizarse por protonación generando grupos cargados positivos,

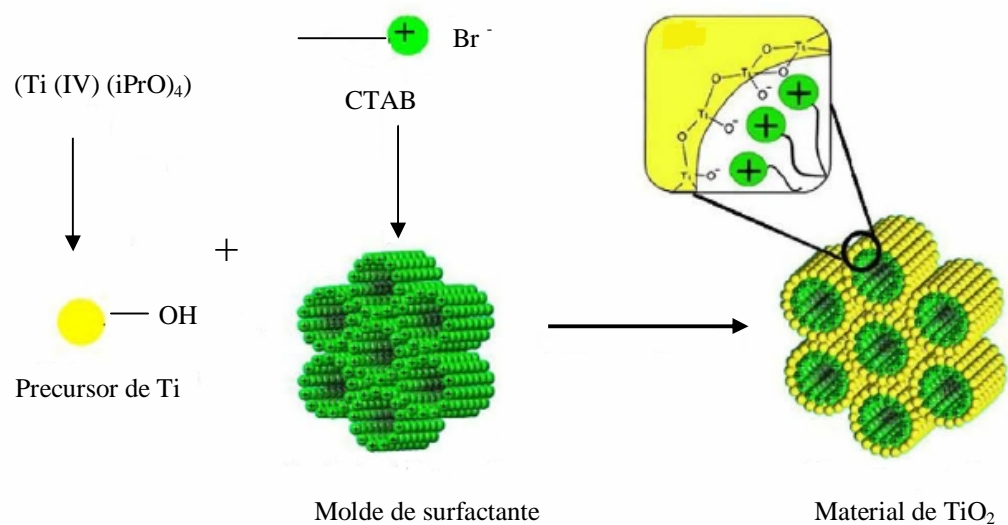
puede esperarse que la inclusión del mismo a la superficie del óxido de titanio contribuya a la interacción de carga con colorantes aniónicos y al mismo tiempo decrezca la capacidad de adsorción de colorantes catiónicos.

Además, como se estudió en el Capítulo anterior, el uso de un material adsorbente como  $TiO_2$ , permitiría la destrucción oxidativa de los colorantes utilizando la luz solar, lo que hace a este proceso un método económico e inocuo debido a que no se utilizan oxidantes químicos.

### 3.3 SÍNTESIS DE $TiO_2$ - QUITOSANO

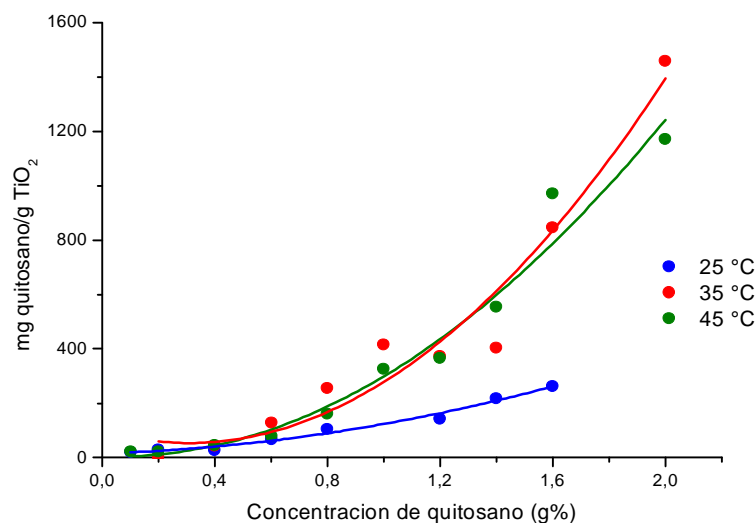
Para sintetizar  $TiO_2$  a través de una ruta de plantilla de surfactante, se mezclan 11,6 mL de isopropóxido de titanio (Ti (IV)  $(iPrO)_4$ ) con 2 mL de agua destilada y se agita la mezcla por 2 minutos a 500 rpm. De esta manera se forma el óxido de titanio hidratado  $Ti(OH)_4$ . Luego se agrega a la mezcla anterior una solución de 7,65 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) en 38 mL de agua destilada. El gel resultante se agita 3 minutos y se deja reposar 48 horas en autoclave a 110 °C. Luego de ese tiempo se obtiene un gel, el cual se filtra, se lava repetidas veces con agua destilada y se deja secar a temperatura ambiente. Finalmente se calcina en una mufla a 570 °C durante 7 h.

El mecanismo de formación de  $TiO_2$  es un mecanismo de plantilla de cristal líquido, el cual se esquematiza en la Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Esquema ilustrativo de la síntesis del material de  $TiO_2$ .

Las mesofases o micelas actúan como molde o plantilla más que como moléculas individuales o iones. Las micelas tipo rodillo ordenadas al azar interactúan con las especies de titanio por interacciones coulómbicas en la mezcla de reacción óptima, para producir aproximadamente dos o tres monocapas de titanio encapsulado alrededor de las superficies externas de las micelas. Estas especies compuestas ordenadas al azar, espontáneamente se empaquetan en fases altamente ordenadas, en un arreglo energéticamente favorable, acompañado con la condensación del titanio. Con el tiempo de calentamiento las paredes inorgánicas continúan la condensación y sinterización. El molde producido por el surfactante es luego eliminado de la estructura por calcinación o por lavado. Acorde con esto, el producto final es un esqueleto de titanio el cual contiene huecos que semejan las mesofases. Para sintetizar los materiales híbridos de  $\text{TiO}_2$ , 200 mg de material  $\text{TiO}_2$  (que llamaremos  $\text{TiO}_2$  sin tratar) se mantienen en contacto con 20 mL de soluciones con diferente concentración de quitosano en ácido acético (Aldrich, grado analítico) las cuales varían entre 0,1-2 % m/m. El contacto se mantiene durante 48 h con agitación continua a 500 rpm. Luego la mezcla se centrifuga y el sobrenadante se separa. El residuo sólido ( $\text{TiO}_2$  y quitosano adsorbido) se filtra para eliminar el exceso de ácido acético, se seca y una alícuota se calcina por 7 h a 540 °C bajo flujo de aire, para determinar la cantidad de quitosano adsorbida, como la diferencia de masa entre el material calcinado y el material sin calcinar. Este proceso se realizó a tres temperaturas diferentes (25, 35, y 45 °C), como puede verse en la Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Cantidad de quitosano adsorbido sobre  $\text{TiO}_2$  a diferentes temperaturas.

Se supone que el quitosano pasa a formar parte de la estructura del molde del surfactante, adsorbiéndose en los poros.

Para los experimentos de adsorción y degradación, se eligieron dos soluciones de quitosano: 0,5 y 1 % m/m. Una concentración de quitosano mayor a 1 % resulta demasiado viscosa para el trabajo en el laboratorio y una concentración menor a 0,5 % representa una adsorción menor de quitosano en la superficie de  $\text{TiO}_2$ .

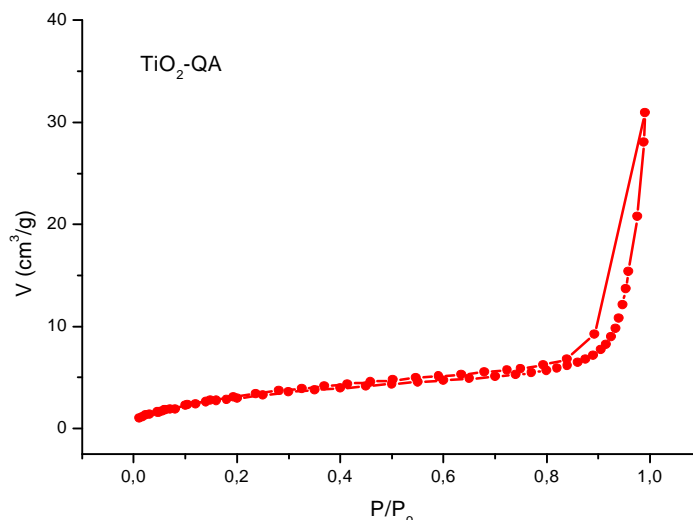
Así se obtuvieron dos materiales híbridos de  $\text{TiO}_2$  dopados con quitosano de diferentes concentraciones: 280 mg de quitosano/g  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ -QA) y 46,76 mg de quitosano/g  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ -QB).

### 3.4 CARACTERIZACIÓN

#### 3.4.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

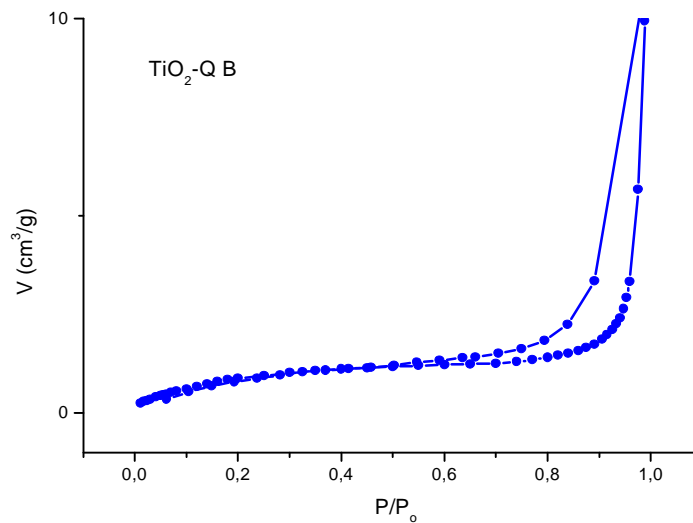
Se realizaron isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  sobre las muestras de  $\text{TiO}_2$ -quitosano, las cuales se muestran en las Figuras 3.5 A y B.

El análisis de las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  para los adsorbentes de  $\text{TiO}_2$ -QA y  $\text{TiO}_2$ -QB muestra que ambos sistemas presentan isotermas tipo IV. Estas isotermas son características de sólidos mesoporosos. Presentan un importante incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativamente intermedias, y ocurren mediante un mecanismo de llenado de multicapas.



**Figura 3.5 A:** Isoterma de adsorción- desorción de  $\text{N}_2$  del material  $\text{TiO}_2$ -QA.

La isoterma del material  $TiO_2$ -QB presenta una mayor histéresis, sugiriendo una mayor porosidad.



**Figura 3.5 B:** Isotherma de adsorción- desorción de  $N_2$  del material  $TiO_2$ -QB.

En la Tabla 3.1 se resumen los valores del área superficial a partir de la ecuación BET y los parámetros de los poros obtenidos para los materiales adsorbentes.

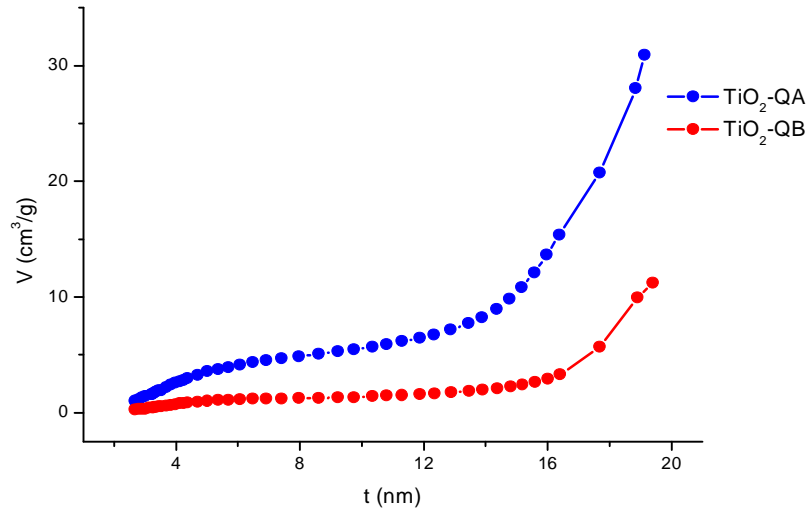
**Tabla 3.1:** Radio medio de poro, volumen medio de poro, área superficial BET.

Muestras	Radio medio de poro (Å)	Volumen medio de poro ( $cm^3/g$ )	Área superficial BET ( $m^2/g$ )
$TiO_2$ sin tratar	404,5	0,038	3,83
$TiO_2$ -QA	152,4	0,043	11,39
$TiO_2$ -QB	175,9	0,015	3,49

Como puede notarse en la Tabla 3.1 el valor del área superficial BET del adsorbente  $TiO_2$  sin tratar, que es el material de base para los materiales híbridos, se mantiene constante cuando se incorpora quitosano al 0,5%. Sin embargo dicho valor se incrementa cuando la concentración de quitosano es mayor, probablemente porque aumenta la separación de las laminillas.

En la Figura 3.6 se observan los gráficos t para los materiales híbridos de  $TiO_2$  dopados con quitosano. Se deduce de esta Figura que los materiales de  $TiO_2$ -QA y

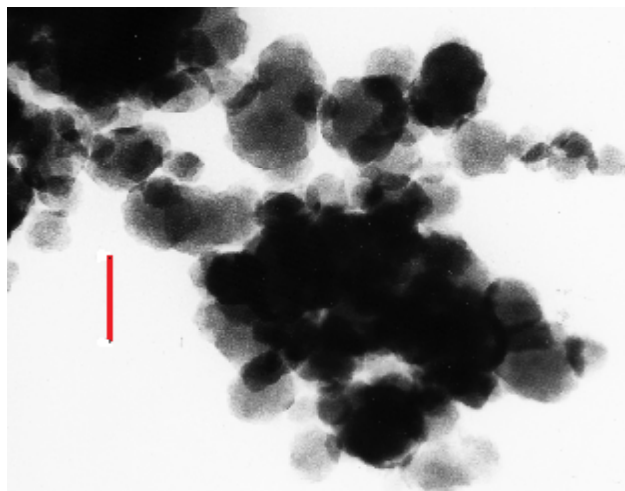
$\text{TiO}_2$ -QB presentan poros con forma de ranuras (laminillas apiladas) y en consecuencia el radio de poros debe ser tomado como la mitad de separación entre laminillas.



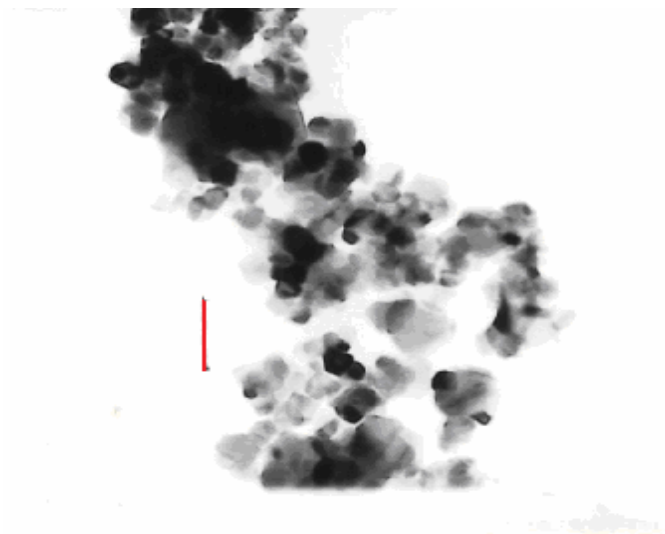
**Figura 3.6:** Gráfico t de los materiales  $\text{TiO}_2$ -QA y  $\text{TiO}_2$ -QB.

### 3.4.2 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (TEM)

Las micrografías obtenidas por TEM para los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -QA y  $\text{TiO}_2$ -QB confirman la existencia de una estructura laminar con poros en forma de laminillas irregulares, como puede verse en las Figuras 3.7 A y B. En la Figura 3.7 A se observan láminas pequeñas irregulares superpuestas y algunos gránulos (probablemente de óxido de titanio) y en la Figura 3.7 B se puede apreciar una estructura irregular de láminas superpuestas.



**Figura 3.7 A:** Micrografía TEM de  $\text{TiO}_2$  sin tratar. La barra representa 106 nm.



**Figura 3.7 B:** Micrografía TEM de  $\text{TiO}_2$ -QA. La barra representa 85 nm.

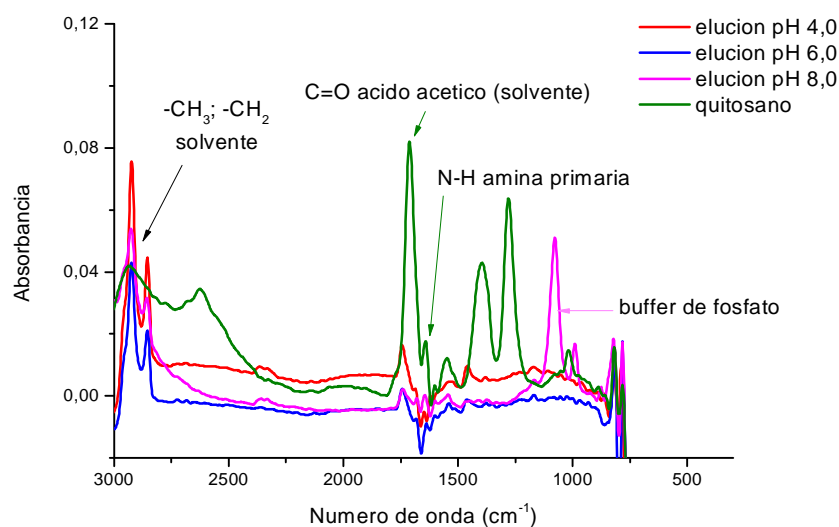
### **3.4.3 ESTABILIDAD POR ESPECTROSCOPIA IR CON REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR)**

De acuerdo a la Norma Municipal de la ciudad de Bahía Blanca (Ordenanza 8862) el valor de pH de las aguas residuales de las industrias textiles se debería encontrar entre 6,0 y 10,0. El objetivo en esta sección del trabajo es verificar si las capas de quitosano adsorbidas en el material  $\text{TiO}_2$  son estables o se desorben en condiciones de pH ácidas y/o básicas.

Los materiales de  $\text{TiO}_2$ -QA y  $\text{TiO}_2$ -QB se colocaron en una columna cromatográfica y se realizaron tres eluciones con diferentes valores de pH; pH 4,0, 6,0 y 8,0 las cuáles se regularon por la adición de cantidades correspondientes de soluciones concentradas 1 M de HCl y NaOH. Las fracciones obtenidas por la elución fueron recogidas en un erlenmeyer para luego realizar el espectro de ATR-FTIR y observar si el quitosano se encontraba presente. La temperatura de trabajo en este experimento fue de 25° C. No se llevó a cabo el estudio a pH 10,0, debido a la inestabilidad del cristal ZnSe que se utiliza en el espectrofotómetro.

El espectro de ATR-FTIR de las muestras de elución se muestra en la Figura 3.8. Como el espectro se realizó en solución, las bandas características del quitosano (debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos  $-\text{NH}_2$  y  $-\text{OH}$  a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ) no son consideradas debido a la fuerte absorción del agua en esa zona.





**Figura 3.8:** Espectro ATR-FTIR del quitosano en solución de ácido acético y de las muestras de elución.

Para la identificación del quitosano solo se considera la banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la amina primaria del polisacárido. Como puede verse en la Figura 3.8, la banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$  no está presente en las muestras eluidas colectadas, entonces se descarta la desorción del quitosano del material poroso de  $TiO_2$  dentro del intervalo de pH estudiado. La sensibilidad del método de ATR para sustancias que contienen el mismo grupo funcional que el quitosano es de  $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [9].

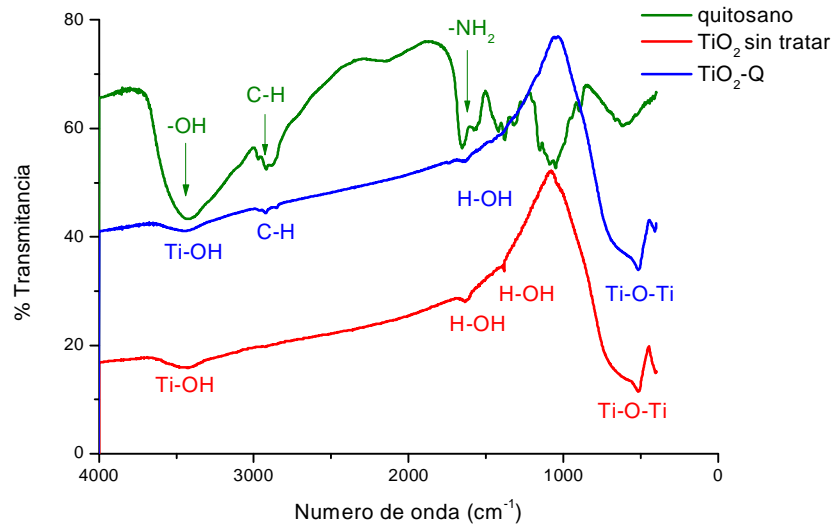
### 3.4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

En la Figura 3.9 se muestran los espectros de FT-IR del material de  $TiO_2$  sin tratar, del quitosano y del material de  $TiO_2$  dopado con quitosano.

Para el caso del quitosano se observan bandas a  $3450\text{ cm}^{-1}$  y  $1627\text{ cm}^{-1}$  que se deben a vibraciones de estiramiento del enlace  $-OH$  y a vibraciones de flexión del enlace  $N-H$ , respectivamente. Además se encuentra una banda en aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a frecuencias de estiramiento  $C-H$ .

Para el material de  $TiO_2$  sin tratar se observa una banda ancha a  $520\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones de elongación del enlace  $Ti-O$  [10] y dos bandas a  $3400\text{ cm}^{-1}$  y  $1625\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a estiramientos vibracionales de grupos  $-OH$  y vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida respectivamente.

Para el caso del material híbrido, la presencia de quitosano se puede determinar con la banda del espectro que aparece en  $2900\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a las frecuencias de estiramiento C-H de alcanos debido a que las bandas correspondientes a  $-\text{OH}$  y  $-\text{NH}_2$  están enmascaradas por el agua adsorbida en el material de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.9:** Espectro infrarrojo de  $\text{TiO}_2$  sin tratar, del quitosano y del material híbrido  $\text{TiO}_2$ -Q.

### 3.4.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Las fases cristalinas del óxido de titanio juegan un rol importante en el comportamiento físico y químico del material, debido a que el área superficial específica, la estabilidad química y la reactividad química son variables que se correlacionan con el tamaño de partícula.

Los difractogramas de la muestra de  $\text{TiO}_2$  sin tratar y de las muestras híbridas a las cuales se les incorporó quitosano pueden verse en la Figura 3.10, donde A en la Figura corresponde a la fase cristalina anatasa y R identifica a la fase rutilo. Para una mejor visualización de los difractogramas se suman 1000 y 2000 unidades de intensidad a los espectros correspondientes a los materiales de  $\text{TiO}_2$ -QA y  $\text{TiO}_2$ -QB respectivamente. El análisis por difracción de rayos X (Tablas 3.2 A, B y C) permitió identificar las siguientes fases cristalinas:

**Tabla 3.2 A:** Fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X de  $TiO_2$  sin tratar.

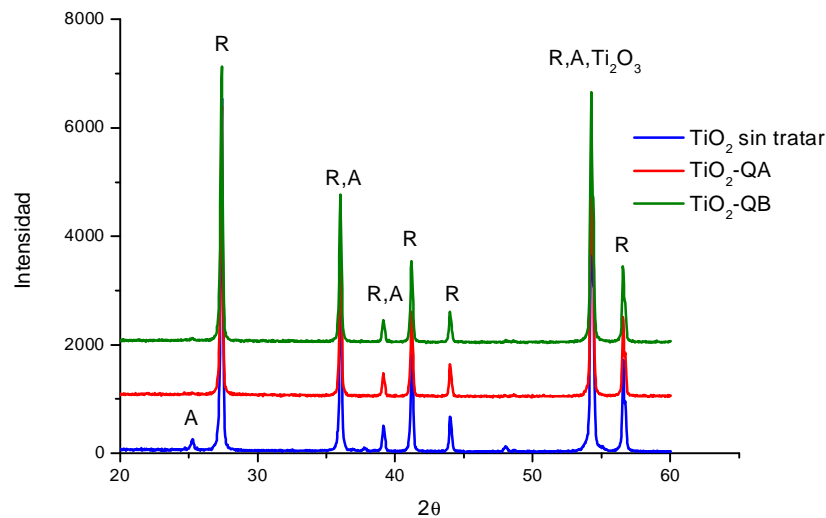
$TiO_2$	Rutilo (mayoritario)
$TiO_2$	Anatasa (minoritario)
$Ti_2O_3$	Óxido de titanio (minoritario)

**Tabla 3.2 B:** Fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X de  $TiO_2$ -QA.

$TiO_2$	Rutilo (mayoritario)
$TiO_2$	Anatasa (minoritario)
$Ti_2O_3$	Óxido de titanio (minoritario)

**Tabla 3.2 C:** Fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X de  $TiO_2$ -QB.

$TiO_2$	Rutilo (mayoritario)
$TiO_2$	Anatasa (minoritario)
$Ti_2O_3$	Óxido de titanio (minoritario)



**Figura 3.10:** Difractograma de  $TiO_2$  sin tratar,  $TiO_2$ -QA y  $TiO_2$ -QB.

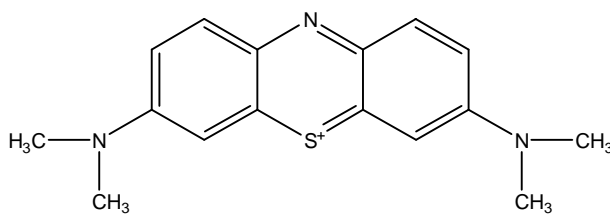
Del análisis por difracción de rayos X puede deducirse que cuando se incorporan distintas concentraciones de quitosano a la muestra de óxido de titanio sin tratar, se obtiene el mismo difractograma en el cual predomina la fase cristalina rutilo, mientras que anatasa y óxido de titanio ( $Ti_2O_3$ ) son las fases minoritarias.

### 3.5 ADSORCIÓN DE COLORANTES

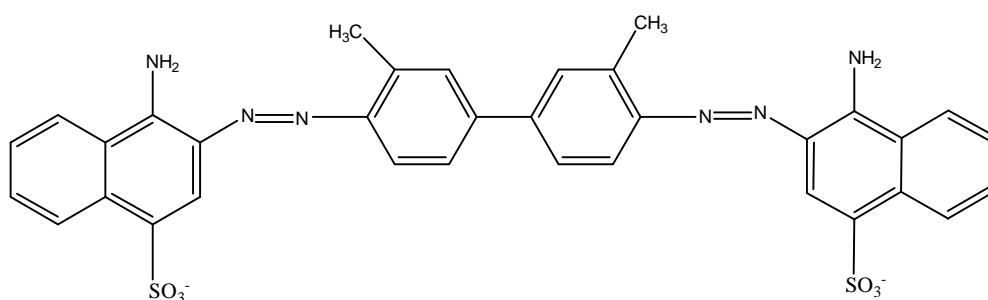
Para estudiar las características adsorbentes de los materiales de TiO<sub>2</sub>-QA y TiO<sub>2</sub>-QB se utilizaron dos colorantes: azul de metileno (MB) y benzopurpurina (BP) cuyas estructuras se ven en las Figuras 3.11 y 3.12.

El MB es un colorante catiónico al pH de trabajo, cuyo número de clasificación es C.I 52015. Tiene una masa molecular de 373,9 g/mol. La longitud de onda de trabajo correspondiente al máximo de absorción es  $\lambda_{\max} = 664$  nm. Dicha longitud de onda se determinó realizando un espectro de absorción en el espectrofotómetro que se describió en el Capítulo 2.

La BP es un colorante aniónico al pH de trabajo, cuyo número de clasificación es C. I 23.500. Su masa molecular es de 724,73 g/mol y su  $\lambda_{\max} = 500$  nm.



**Figura 3.11:** Colorante azul de metileno (MB).



**Figura 3.12:** Colorante benzopurpurina (BP).

Se trabajó como mínimo con ocho soluciones de los distintos colorantes para abarcar el siguiente intervalo de concentraciones: MB (0,005-0,05 mM) y BP (0,013-0,13 mM)

#### AJUSTES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

En este trabajo se utilizaron tres isotermas para realizar el ajuste de los datos experimentales, las cuales son las más ampliamente usadas. Una de ellas es la ecuación

de Langmuir (Ecuación 3.1), y se basa en la suposición que el máximo de adsorción corresponde a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato en la superficie del adsorbente, que la energía de adsorción es invariable con el recubrimiento adsorbente y que las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí [11].

$$q_e = \frac{q_{mon} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

donde  $K_L$  es la constante de Langmuir, que está relacionada con la energía de adsorción y  $q_{mon}$  (mmol/g) es la cantidad máxima adsorbida correspondiente a la cobertura completa sobre la superficie.

La capacidad de adsorción de equilibrio,  $q_e$  (mmol/g), fue calculada según la siguiente ecuación [12]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3.2)$$

donde  $C_o$  es la concentración inicial (mmol/dm<sup>3</sup>),  $C_e$  es la concentración residual en el equilibrio (mmol/dm<sup>3</sup>),  $V$  es el volumen de la solución (dm<sup>3</sup>) y  $m$  es la masa del adsorbente (mg).

Las constantes  $K_L$  y  $q_{mon}$  pueden determinarse a partir de la Ecuación 3.1 linealizada:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{mon}} + \frac{1}{K_L q_{mon} C_e} \quad (3.3)$$

La isoterma de Freundlich [13] es la isoterma empírica que más satisfactoriamente puede usarse para adsorciones no ideales en superficies con energía no homogénea y puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

donde  $K_F$  es un indicador de la capacidad de adsorción y  $1/n$  indica la intensidad de la adsorción. Por ejemplo,  $1/n= 0,7$  significa que un 70 % de los sitios activos tienen igual energía donde la adsorción puede ocurrir.

En general mientras  $K_F$  aumenta, la capacidad de adsorción de un adsorbente para un adsorbato dado también aumenta. La magnitud del exponente  $1/n$  es un indicador de la favorabilidad de la adsorción.

La Ecuación 3.4 puede linealizarse tomando los logaritmos:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5)$$

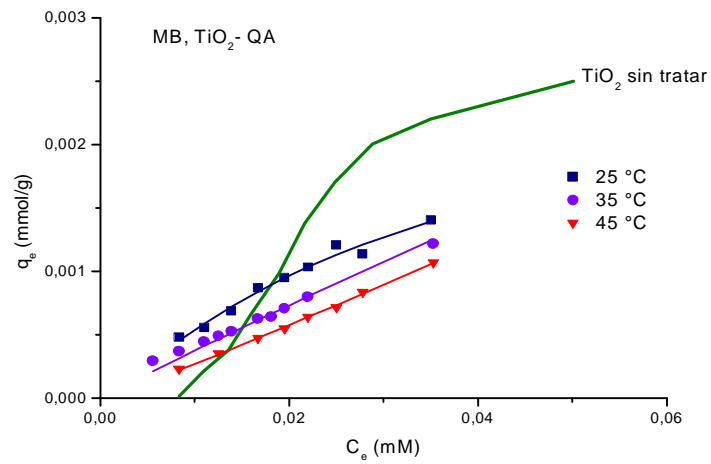
La tercera ecuación aplicada (Ecuación 3.6) corresponde al modelo de adsorción de Sips; donde se incorporan algunos conceptos de los modelos de Langmuir y Freundlich [14,15].

$$q_e = \frac{q^m b C_e^{1/ns}}{1 + b C_e^{1/ns}} \quad (3.6)$$

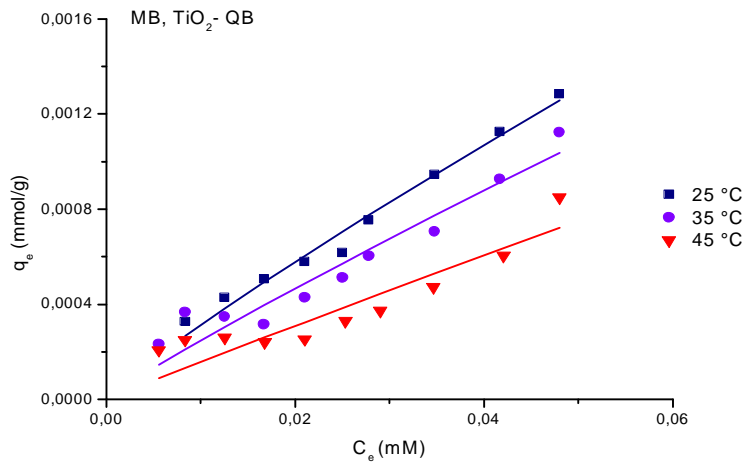
donde  $b$  ( $dm^3mmol^{-1}$ )<sup>1/ns</sup> es una constante relacionada con la energía de adsorción y  $1/ns$  es el parámetro de Sips relacionado con la intensidad de la adsorción.

Para evaluar el mecanismo de la adsorción de los colorantes y analizar el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción, los datos experimentales de las Figuras 3.13 y 3.14 A y B fueron graficados por las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Sips.

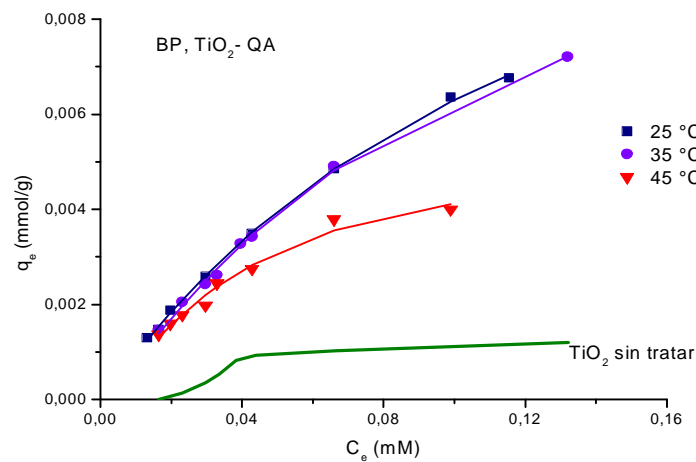
Los parámetros obtenidos se resumen en las Tablas 3.3 A-H.



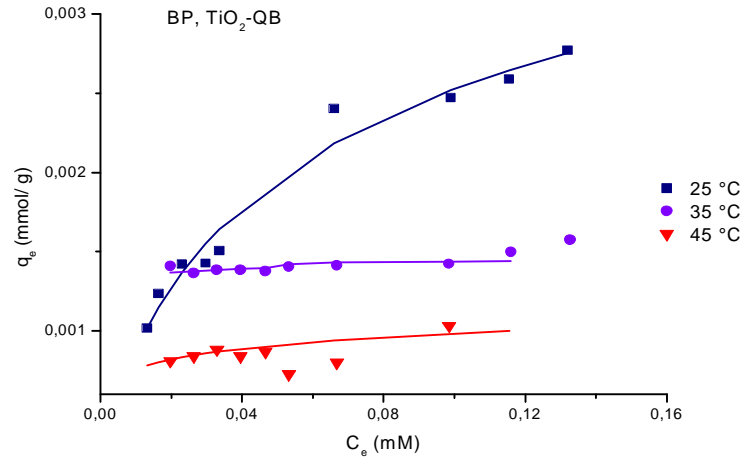
**Figura 3.13 A:** Isoterma de adsorción de MB sobre  $\text{TiO}_2$ -QA. La línea continua representa la isoterma de adsorción del mismo colorante sobre  $\text{TiO}_2$  sin tratar.



**Figura 3.13 B:** Isoterma de adsorción de MB sobre  $\text{TiO}_2$ -QB.



**Figura 3.14 A:** Isoterma de adsorción de BP sobre  $\text{TiO}_2$ -QA. La línea continua representa la isoterma de adsorción del mismo colorante sobre  $\text{TiO}_2$  sin tratar.



**Figura 3.14 B:** Isoterma de adsorción de BP sobre TiO<sub>2</sub>- QB.

**Tabla 3.3 A:** Parámetros de Langmuir para la adsorción de MB sobre TiO<sub>2</sub>-QA.

T °C	q <sub>mon</sub> (mmol/g)	K <sub>L</sub> (dm <sup>3</sup> /mmol)	r <sup>2</sup>
25	0,0038 ± 0,0004	16,75 ± 0,08	0,992
35	0,0019 ± 0,0001	28,91 ± 0,02	0,998
45	0,0016 ± 0,0002	16,49 ± 0,03	0,997

**Tabla 3.3 B:** Parámetros de Freundlich para la adsorción de MB sobre TiO<sub>2</sub>-QA.

T °C	n	K <sub>F</sub>	r <sup>2</sup>
25	1,17 ± 0,05	0,21 ± 0,05	0,990
35	1,40 ± 0,10	0,14 ± 0,08	0,986
45	0,81 ± 0,10	0,13 ± 0,08	0,986

**Tabla 3.3 C:** Parámetros de Sips para la adsorción de MB sobre TiO<sub>2</sub>-QA.

T °C	q <sub>mon</sub> (mmol/g)	b (dm <sup>3</sup> /mmol) <sup>1/ns</sup>	1/ns	r <sup>2</sup>
25	0,003 ± 0,011	54,132 ± 3,125	1,16 ± 0,23	0,978
35	0,247 ± 0,012	0,128 ± 0,050	0,96 ± 0,15	0,962
45	0,055 ± 0,006	0,766 ± 0,023	1,09 ± 0,05	0,990

**Tabla 3.3 D:** Parámetros de Sips para la adsorción de MB sobre TiO<sub>2</sub>-QB.

T °C	q <sub>mon</sub> (mmol/g)	b (dm <sup>3</sup> /mmol) <sup>1/ns</sup>	1/ns	r <sup>2</sup>
25	1,590 ± 0,311	0,0116 ± 0,0012	0,88 ± 0,23	0,981
35	4,506 ± 0,512	0,0027 ± 0,0005	0,87 ± 0,15	0,910
45	192,03 ± 12,12	0,0007 ± 0,0002	0,97 ± 0,05	0,926



**Tabla 3.3 E:** Parámetros de Langmuir para la adsorción de BP sobre TiO<sub>2</sub>-QA.

T °C	q <sub>mon</sub> (mmol/g)	K <sub>L</sub> (dm <sup>3</sup> /mmol)	r <sup>2</sup>
25	0,0161 ± 0,0004	6,45 ± 0,08	0,998
35	0,0183 ± 0,0001	5,27 ± 0,02	0,998
45	0,0074 ± 0,0002	13,63 ± 0,03	0,997

**Tabla 3.3 F:** Parámetros de Freundlich para la adsorción de BP sobre TiO<sub>2</sub>-QA.

T °C	n	K <sub>F</sub>	r <sup>2</sup>
25	1,27 ± 0,06	0,24 ± 0,05	0,997
35	1,28 ± 0,11	0,24 ± 0,08	0,994
45	1,37 ± 0,12	0,21 ± 0,08	0,994

**Tabla 3.3 G:** Parámetros de Sips para la adsorción de BP sobre TiO<sub>2</sub>-QA.

T °C	q <sub>mon</sub> (mmol/g)	b (dm <sup>3</sup> /mmol) <sup>1/ns</sup>	1/ns	r <sup>2</sup>
25	0,013 ± 0,005	9,625 ± 3,125	1,06 ± 0,23	0,996
35	0,012 ± 0,005	16,396 ± 2,050	1,17 ± 0,16	0,992
45	0,005 ± 0,001	82,963 ± 10,233	1,35 ± 0,05	0,990

**Tabla 3.3 H:** Parámetros de Sips para la adsorción de BP sobre TiO<sub>2</sub>-QB.

T °C	q <sub>mon</sub> (mmol/g)	b (dm <sup>3</sup> /mmol) <sup>1/ns</sup>	1/ns	r <sup>2</sup>
25	0,0046 ± 0,011	6,257 ± 2,125	0,716 ± 0,33	0,973
35	0,0651 ± 0,012	0,024 ± 0,006	0,023 ± 0,13	0,966
45	0,277 ± 0,006	0,005 ± 0,003	0,112 ± 0,17	0,982

Los resultados obtenidos demuestran que para ambos colorantes, la adsorción sobre TiO<sub>2</sub>-QA es mejor predicha por la isoterma de Langmuir. El modelo de adsorción de Langmuir asume que la capa adsorbida es de espesor de una molécula y que los sitios de adsorción son homogéneos. Además la intensidad de las fuerzas atractivas intermoleculares decrece rápidamente con la distancia. Sin embargo, la isoterma de Langmuir presenta el mayor coeficiente de correlación para la adsorción de ambos colorantes, sugiriendo que el proceso de adsorción es probablemente dominado por la formación de una monocapa en lugar de una multicapa. Se asume la formación de esta monocapa, pero no necesariamente de una capa compacta.

Los grupos amino en el quitosano adsorbido se protonan y subsecuentemente interactúan con el grupo sulfonil de la molécula de benzopurpurina para formar un complejo orgánico electrostático -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>...O<sub>3</sub>S-R como puede observarse en la

adsorción de ácido húmico en los gránulos de quitosano [16], así como la adsorción de colorantes como carmín de índigo [17] y R 189 [18] sobre quitosano.

Por otro lado, la adsorción del colorante básico sobre las capas de quitosano se produciría por una atracción electrostática entre la nube electrónica  $\pi$  de la molécula de azul de metileno y los sitios de adsorción del quitosano ( $-NH_3^+$ ).

Sin embargo, puede notarse que la adsorción del colorante BP es mayor que la del MB. Este último hecho es debido a las interacciones repulsivas que están presentes entre la carga positiva en la molécula del azul de metileno y el grupo ( $-NH_3^+$ ) del quitosano durante el proceso de adsorción.

En comparación con el material de  $TiO_2$  sin tratar, la presencia del polielectrolito catiónico aumenta notablemente la adsorción del colorante BP, sin disminuir excesivamente la capacidad de adsorción del azul de metileno.

La adsorción de ambos colorantes sobre el material de  $TiO_2$ -QB, por el contrario, es mejor predicha por la ecuación de Sips. Esto significaría que la superficie adsorbente no es homogénea y que los diferentes sitios de adsorción no son energéticamente equivalentes, lo cual está en concordancia con la presencia de  $TiO_2$  y grupos  $-NH_3^+$  en la estructura del adsorbente, debido a la cobertura incompleta del  $TiO_2$  con quitosano.

### 3.6 TERMODINÁMICA DE ADSORCIÓN

De los datos de isotermas de adsorción a diferentes temperaturas, la entalpía ( $\Delta H^\circ_{ads}$ ), entropía ( $\Delta S^\circ_{ads}$ ) y energía libre de adsorción ( $\Delta G^\circ_{ads}$ ), pueden calcularse utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\partial(\ln K_L)}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ_{ads}}{R} \quad (3.7)$$

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln K_L \quad (3.8)$$

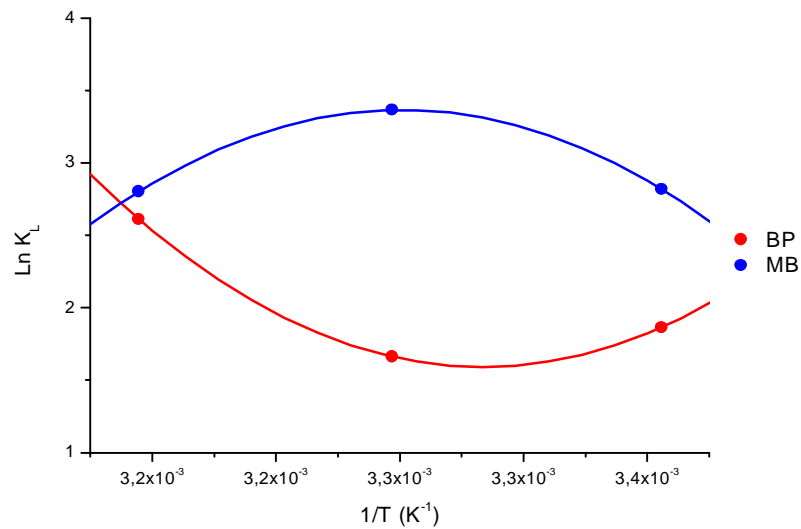
$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \quad (3.9)$$

donde  $K_L$  es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir, T es la temperatura absoluta de la solución y R es la constante de los gases.

Los valores de entalpías de adsorción para el material de TiO<sub>2</sub>-QA se calcularon a partir de la gráfica de van't Hoff, la cual se observa en la Figura 3.15. El uso del gráfico de van't Hoff es un método indirecto pero exacto para calcular los parámetros termodinámicos de adsorción en una interfase sólido-solución. Sin embargo, se presentan dificultades cuando se asume que  $\Delta H_{ads}$  no cambia con la temperatura, que no es a menudo el caso. Tomando en cuenta la curvatura obtenida del gráfico de van't Hoff (Figura 3.15) se utilizó un análisis de regresión polinomial de segundo orden. Los valores de  $\Delta H_{ads}/R$  se encontraron a partir de la derivada de las funciones de regresión individuales. La dependencia de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  con la temperatura se debe a un cambio en la capacidad calorífica de adsorción ( $\Delta_{ads}C_p$ ), que se calcula de una manera simple, como sigue [19]:

$$\Delta_{ads}C_p = \frac{(\Delta H^{\circ}_{ads}(T_2) - \Delta H^{\circ}_{ads}(T_1))}{T_2 - T_1} \quad (3.10)$$

Donde  $T_2 > T_1$ . Los parámetros termodinámicos se resumen en las Tablas 3.4 A y 3.4 B.



**Figura 3.15:**  $\ln K_L$  vs.  $1/T$  para la adsorción de MB y BP sobre TiO<sub>2</sub>-QA.

**Tabla 3.4 A:** Parámetros termodinámicos de la adsorción de MB sobre el material  $TiO_2$ -QA.

T °C	$\Delta H^\circ_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ_{ads}$ (kJ/molK)
25	-94,31	-7,00	-0,29
35	-6,12	-8,62	0,008
45	93,09	-7,41	0,32

**Tabla 3.4 B:** Parámetros termodinámicos de la adsorción de BP sobre el material  $TiO_2$ -QA.

T °C	$\Delta H^\circ_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ_{ads}$ (kJ/molK)
25	128,87	-4,63	0,44
35	35,29	-4,26	0,13
45	-69,99	-6,91	-0,19

Los valores negativos de  $\Delta G^\circ_{ads}$  para BP y MB indican que la adsorción de los mismos sobre  $TiO_2$ -QA es un proceso espontáneo. Los valores de  $\Delta H^\circ_{ads}$  y  $\Delta S^\circ_{ads}$  sugieren que la entalpía y entropía son responsables que  $\Delta G^\circ_{ads}$  sea menor que cero.

Para la adsorción de MB,  $\Delta H^\circ_{ads}$  y  $\Delta S^\circ_{ads}$  aumentan con el incremento de la temperatura. La adsorción va de un proceso exotérmico a uno endotérmico, entonces el proceso de adsorción está entálpicamente desfavorecido con un incremento de la temperatura. Al mismo tiempo, un aumento de  $\Delta S^\circ_{ads}$  indica un aumento del desorden en la interfase sólido-solución confirmando una disminución de la capacidad de adsorción.

Para la adsorción de BP, por el contrario, hay una disminución en los valores de  $\Delta S^\circ_{ads}$  y  $\Delta H^\circ_{ads}$  con el aumento de la temperatura. El proceso es entálpicamente favorecido y  $\Delta G^\circ_{ads} < 0$ . Sin embargo, los resultados experimentales muestran que la capacidad de adsorción disminuye con el incremento de la temperatura. Este hecho podría deberse a la desorción del quitosano desde la superficie de  $TiO_2$ . Cuando la temperatura aumenta se produce un incremento en la energía del quitosano adsorbido, lo que posiblemente permitiría que alguna fracción del mismo abandone los centros activos del adsorbente. Como resultado, la cantidad de colorante adsorbido decrece.

No se pudieron determinar los parámetros termodinámicos para la adsorción de los colorantes MB y BP sobre  $TiO_2$ - QB, debido a que los datos experimentales de adsorción ajustan de mejor manera a la isoterma de Sips.

### 3.7 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Las Figuras. 3.16 y 3.17 A y B muestran las cantidades adsorbidas de los colorantes MB y BP en función el tiempo sobre los materiales híbridos de  $TiO_2$ -QA y  $TiO_2$ -QB. Puede observarse que el equilibrio de adsorción se alcanza a los 400 minutos para BP y 200 minutos para MB, independientemente del material adsorbente utilizado.

Los datos de adsorción fueron procesados con modelos cinéticos para entender la dinámica de los procesos de adsorción en términos del orden de reacción  $n$ , y de la constante de velocidad  $k$ .

Tradicionalmente, la cinética de adsorción se describe siguiendo la expresión original citada por Lagergren, que son casos especiales de la ecuación de velocidad general de Langmuir [20]. Un análisis cinético de adsorción simple es la ecuación de pseudo-primer orden de la forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,s}(q_e - q_t) \quad (3.11)$$

donde  $k_{1,s}$  es la constante de velocidad de pseudo-primer orden y  $q_e$  denota la cantidad adsorbida en el equilibrio. Integrando la Ecuación 3.11 para  $q_t=0$  en  $t=0$  y  $q_t$  en  $t=t$  da:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_{1,s}t \quad (3.12)$$

A la diferencia  $q_e - q_t$  se le denomina fuerza impulsora de la adsorción.

Además, puede escribirse una Ecuación de pseudo-segundo orden basada en la capacidad de adsorción en el equilibrio como sigue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,s}(q_e - q_t)^2 \quad (3.13)$$

donde  $k_{2,s}$  es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden. La velocidad total de adsorción en el modelo cinético de segundo orden es proporcional a la fuerza impulsora, elevada al cuadrado.

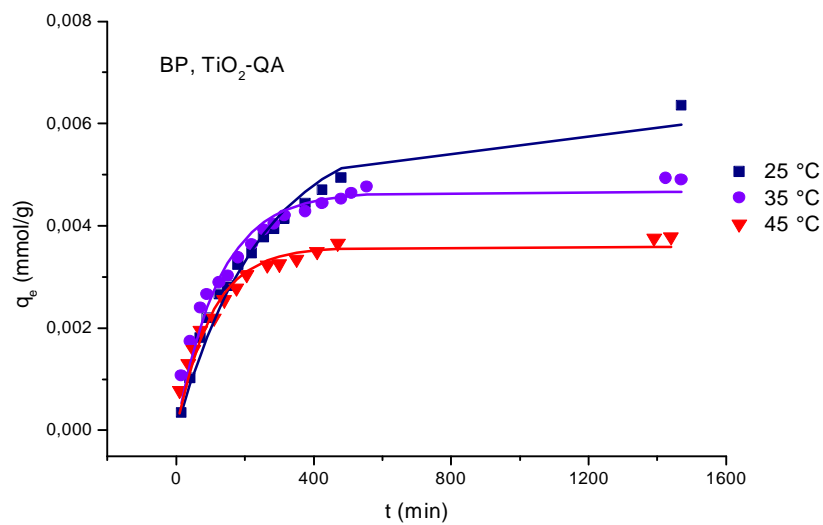
Por integración, aplicando las condiciones iniciales y haciendo rearrreglos para obtener una forma lineal se obtiene la siguiente Ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,s} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.14)$$

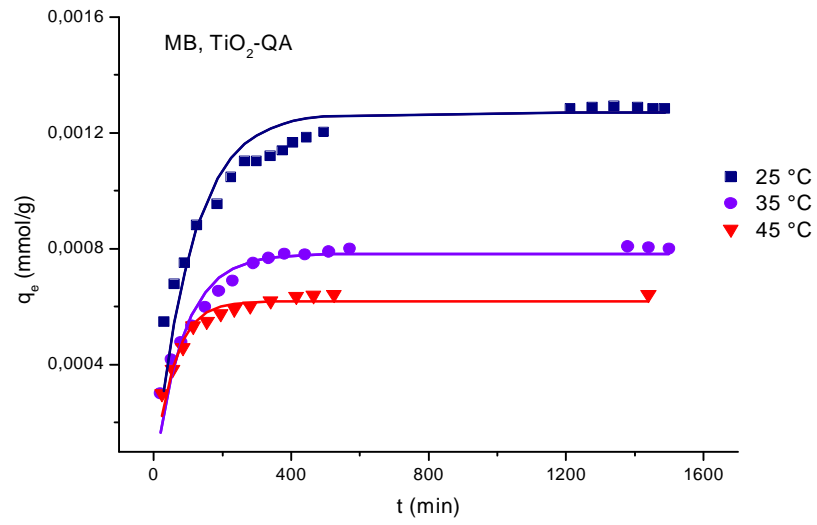
La validación adecuada de estos modelos es tradicionalmente corroborada con las gráficas lineales de  $\ln(q_e - q_t)$  vs.  $t$  y  $t/q_t$  vs.  $t$  respectivamente.

La pendiente y la ordenada al origen proveen la constante cinética y los parámetros  $q_e$ .

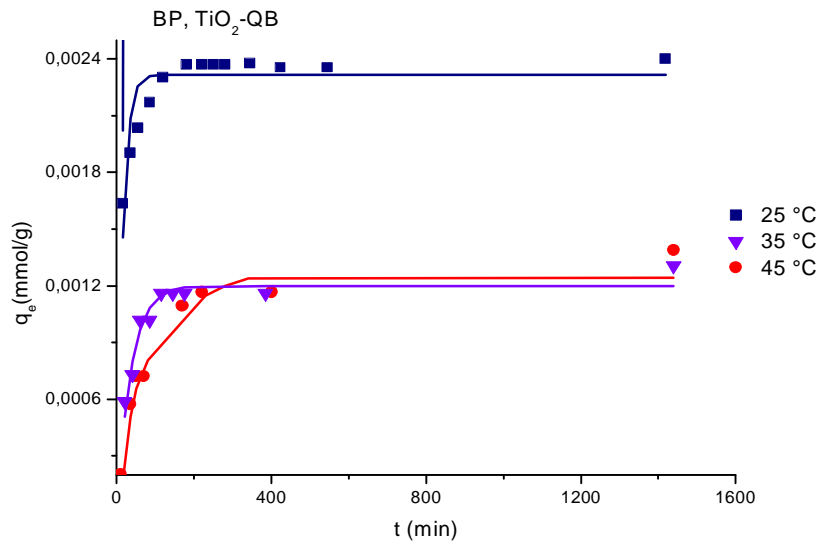
A pesar que las ecuaciones cinéticas de Lagergren han sido usadas para la mayoría de los trabajos de adsorción, la determinación de algunos parámetros cinéticos específicos, como posibles cambios en la velocidad de adsorción en función del tiempo de contacto y temperatura, todavía representa una limitación en el modelo cinético de adsorción. Los datos experimentales fueron tratados con ambos modelos mencionados anteriormente. Los datos obtenidos (no son mostrados en esta Tesis) indicaban que dichos modelos no concordaban con los valores experimentales.



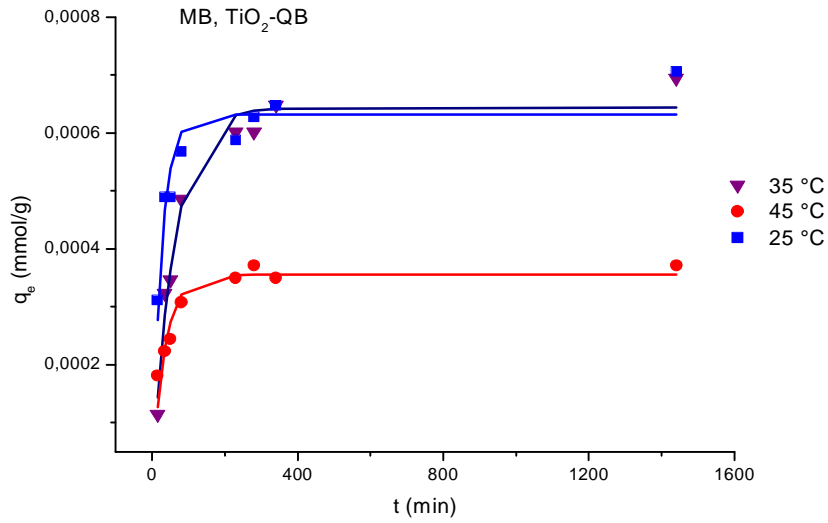
**Figura 3.16 A:** Cantidad adsorbida de BP en función del tiempo sobre  $\text{TiO}_2$ -QA.



**Figura 3.16 B:** Cantidad adsorbida de MB en función del tiempo sobre  $\text{TiO}_2$ -QA.



**Figura 3.17 A:** Cantidad adsorbida de BP en función del tiempo sobre  $\text{TiO}_2$ -QB.



**Figura 3.17 B:** Cantidad adsorbida de MB en función del tiempo sobre TiO<sub>2</sub>-QB.

De esta manera, se utilizó una ecuación cinética alternativa, que se llama Ecuación cinética de Avrami:

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-[k_{av}t]^n}) \quad (3.15)$$

donde  $k_{av}$  es la constante de velocidad de Avrami y  $n$  es el orden de reacción. Este modelo es una adaptación del modelo cinético de descomposición térmica. El exponente de Avrami  $n$  depende del mecanismo de crecimiento y dimensionalidad.  $k_{av}$  es la constante de velocidad de reacción cuya dependencia con la temperatura es usualmente dada por la ecuación de Arrhenius en términos de la energía de activación aparente. Los valores de  $n$  y  $k$  proveen una información del tipo de mecanismo de reacción que domina durante la reacción y muestra además cuán rápido funciona dicho mecanismo [21].

Para comparar cuantitativamente la aplicabilidad del modelo cinético utilizado, se calculó la desviación estándar normalizada ( $\Delta q_t$ ) como sigue [22]:

$$\Delta q_t (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{t,exp} - q_{t,calc}) / q_{t,exp}]^2}{a - 1}} \quad (3.16)$$



donde  $q_{t, \text{calc}}$  son los valores calculados de la capacidad de adsorción con los modelos de Lagergren y Avrami, y  $a$  es el número de puntos experimentales en la curva cinética. Los parámetros cinéticos de Avrami obtenidos se resumen en las Tablas 3.5 A-D.

**Tabla 3.5 A:** Parámetros cinéticos de adsorción de MB sobre TiO<sub>2</sub>-QA.

T °C	$q_{\text{mon}}$ (mmol/g)	$k_{AV}$ (1/ min)	n	$r^2$	$\Delta q_t$ (%)
25	0,0060 ± 0,004	0,0040 ± 0,0006	0,99 ± 0,14	0,988	3,93
35	0,0046 ± 0,002	0,0057 ± 0,0002	1,42 ± 0,23	0,989	4,02
45	0,0036 ± 0,001	0,0063 ± 0,0012	1,56 ± 0,62	0,988	1,085

**Tabla 3.5 B:** Parámetros cinéticos de adsorción de BP sobre TiO<sub>2</sub>-QA.

T °C	$q_{\text{mon}}$ (mmol/g)	$k_{AV}$ (1/ min)	n	$r^2$	$\Delta q_t$ (%)
25	0,0013 ± 0,0004	0,0060 ± 0,0004	1,52 ± 0,43	0,985	0,340
35	0,0008 ± 0,0002	0,0069 ± 0,0032	1,72 ± 0,31	0,986	1,259
45	0,0006 ± 0,0001	0,0085 ± 0,0032	2,12 ± 0,62	0,982	0,594

**Tabla 3.5 C:** Parámetros cinéticos de adsorción de MB sobre TiO<sub>2</sub>-QB.

T °C	$q_{\text{mon}}$ (mmol/g)	$k_{AV}$ (1/ min)	n	$r^2$	$\Delta q_t$ (%)
25	0,00064 ± 0,0003	0,0858 ± 0,0216	0,364 ± 0,2	0,973	1,02
35	0,00063 ± 0,0002	0,0853 ± 0,0132	0,451 ± 0,1	0,976	0,701
45	0,00036 ± 0,0001	0,0736 ± 0,0052	0,399 ± 0,3	0,982	2,835

**Tabla 3.5 D:** Parámetros cinéticos de adsorción de BP sobre TiO<sub>2</sub>-QB.

T °C	$q_{\text{mon}}$ (mmol/g)	$k_{AV}$ (1/ min)	n	$r^2$	$\Delta q_t$ (%)
25	0,0023 ± 0,00013	0,1098 ± 0,0346	0,601 ± 0,15	0,986	1,232
35	0,0012 ± 0,00002	0,0708 ± 0,0162	0,388 ± 0,09	0,986	0,708
45	0,00124 ± 0,0001	0,0523 ± 0,0212	0,286 ± 0,13	0,985	1,356

Del análisis de las Tablas anteriores, puede verse que el orden  $n$  y la constante de velocidad de Avrami  $k_{av}$ , aumentan con el incremento de la temperatura para la adsorción de ambos colorantes sobre TiO<sub>2</sub>-QA. Este hecho está de acuerdo con la existencia de diferentes procesos que controlan la velocidad de adsorción. Para la adsorción de MB sobre TiO<sub>2</sub>-QB,  $n$  y  $k_{av}$  no son afectadas por un cambio de

temperatura, mientras que para la adsorción de BP sobre el mismo material, dichos parámetros disminuyen.

Los modelos cinéticos de Lagergren y Avrami no tratan los mecanismos de interacción. Los datos experimentales fueron analizados para evaluar el rol de la difusión en los procesos de adsorción de los colorantes.

En general se acepta que los procesos de difusión pueden producirse mediante tres etapas bien diferenciadas: a) transporte externo de masa (o difusión externa), por el cual el adsorbato es transportado desde el seno de la disolución hasta el exterior de la superficie del adsorbente b) difusión interna (o difusión intraparticular), el adsorbato se transporta desde la superficie externa de la partícula de adsorbente hasta los sitios activos de adsorción y c) adsorción del compuesto en los sitios activos [23].

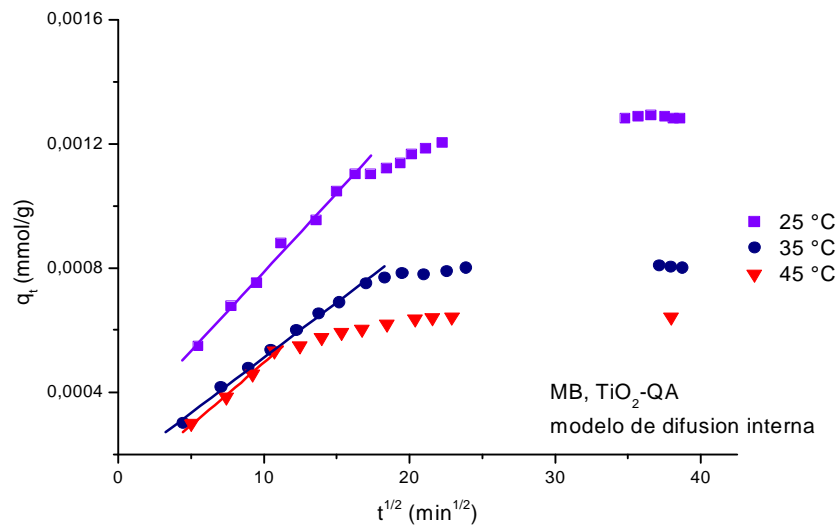
Si se comparan los pasos de difusión interna o externa con el proceso de adsorción, en este último paso el equilibrio de adsorción entre soluto en disolución y el soluto sobre el adsorbente se considera que es instantáneo, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración del soluto en la disolución. Es sabido que en ausencia de difusión interna, el equilibrio de adsorción se alcanza dentro de algunos minutos [24].

Para ver esto mas claro para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos anteriormente se utilizó un modelo de difusión interna basado en la segunda ley de Fick: [25].

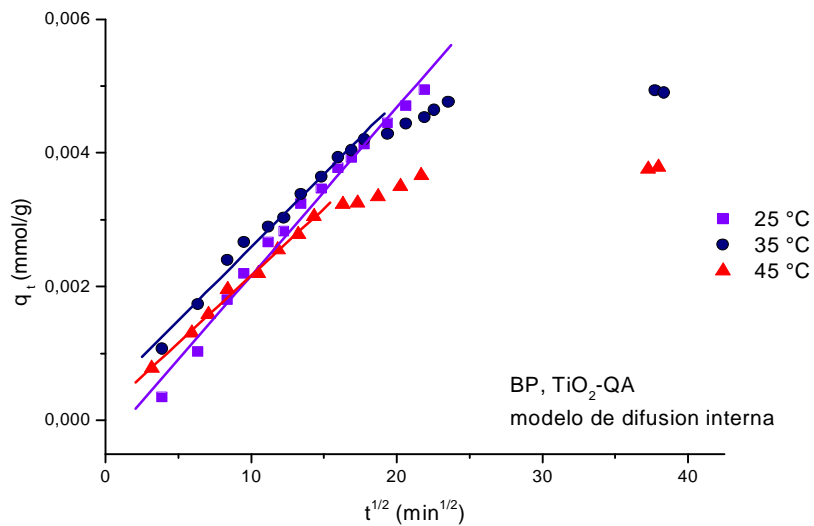
$$q_t = k_{diff} t^{1/2} + b \quad (3.17)$$

donde  $q_t$  es la cantidad de colorante adsorbido,  $k_{diff}$  es la constante de velocidad de la difusión y  $b$  es la cantidad de colorante adsorbida en la etapa rápida. Curvas de  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  pueden dar regiones de diferentes pendientes dependiendo del proceso difusional involucrado. Cuando la línea pasa por el origen ( $b=0$ ), el único paso que controla la velocidad es la difusión intrapartícula.

Según la Ecuación 3.17 si se representa  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  y se obtiene una línea recta, el proceso de adsorción está limitado por un proceso de difusión interna (o proceso intraparticular). La relación entre  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  se muestra en las Figuras. 3.18 y 3.19 A y B.



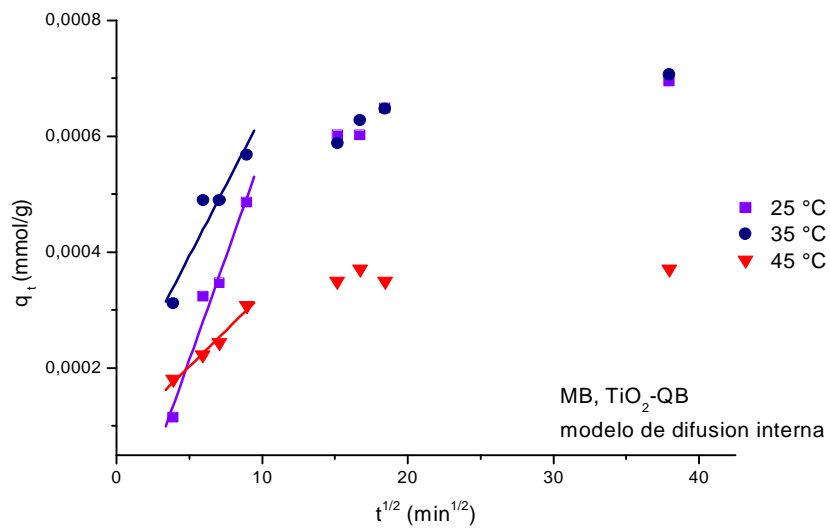
**Figura 3.18 A:** Representación de  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  para la adsorción de MB sobre  $\text{TiO}_2$ -QA.



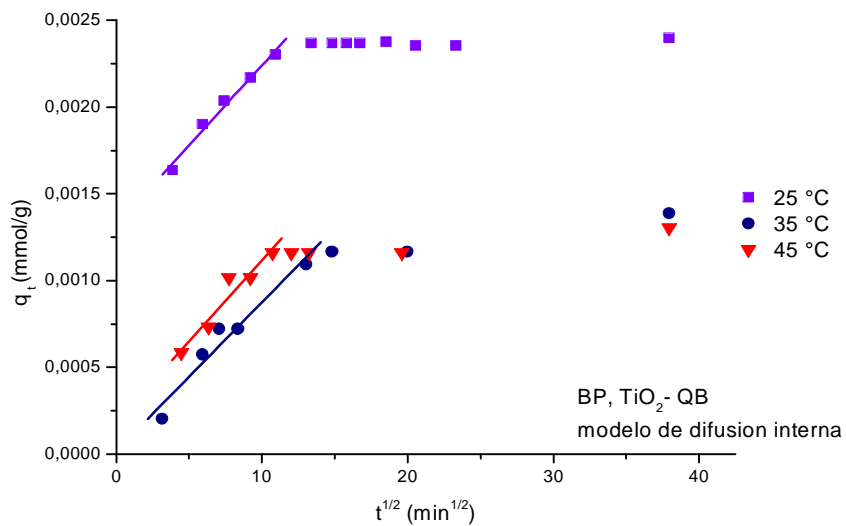
**Figura 3.18 B:** Representación de  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  para la adsorción de BP sobre  $\text{TiO}_2$ -QA

Inicialmente, se encontró para todas las Figuras una relación lineal entre  $q_t$  y  $t^{1/2}$ , sugiriendo que el proceso de difusión interna juega un rol significativo en la adsorción de los colorantes azul de metileno y benzopurpurina. Puede verse para todos los materiales otra pendiente a tiempos largos, lo que indica que hay dos procesos de difusión interna que ocurren en la adsorción de los colorantes. Este resultado concuerda con muchos artículos encontrados en la literatura, en donde el proceso intraparticular limita la adsorción de colorantes reactivos sobre carbón activado [26], y de azul de metileno sobre materiales de perlas de gel [27]. Inicialmente, dentro de un período de

tiempo corto los colorantes son transportados por difusión externa y su velocidad es muy rápida. Luego de la saturación de la superficie las moléculas de los colorantes ingresan al material adsorbente a través de los poros del mismo por difusión intraparticular y la otra pendiente a tiempos largos de las Figuras 3.18 y 3.19 A y B podría deberse a la difusión en el interior de la superficie hasta que se alcanza el equilibrio.



**Figura 3.19 A:** Representación de  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  para la adsorción de MB sobre  $\text{TiO}_2$ -QB.



**Figura 3.19 B:** Representación de  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  para la adsorción de BP sobre  $\text{TiO}_2$ -QB.

La difusión intrapartícula es usualmente controlada por las dimensiones de los poros de la partícula. De las Figuras 3.18 y 3.19 A y B se puede observar que para la adsorción de BP y MB sobre TiO<sub>2</sub>-QA, la difusión interna permanece por un tiempo mayor que para el caso del material TiO<sub>2</sub>-QB, lo cual se atribuye a que el material con mayor cantidad de quitosano presenta un valor de radio medio de poro menor que para el caso del material TiO<sub>2</sub>-QB.

La temperatura afecta la cinética de adsorción. Con un incremento de la misma se acelera la difusión interna y externa. El efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción se relaciona con el aumento en la movilidad del adsorbato y el cambio que se produce entre las interacciones adsorbato-adsorbente [28]. De las Figuras 3.18 A y B se observa que para la cinética de adsorción de BP y MB sobre material de TiO<sub>2</sub>-QA el intervalo donde existe el control de difusión intrapartícula disminuye con el incremento de la temperatura, mientras que para el material de TiO<sub>2</sub>-QB no se observa un efecto apreciable de la temperatura.

Los resultados obtenidos con el estudio del modelo difusional se exponen en la Tabla 3.6:

**Tabla 3.6:** Parámetros cinéticos de adsorción utilizando el modelo de difusión interna.

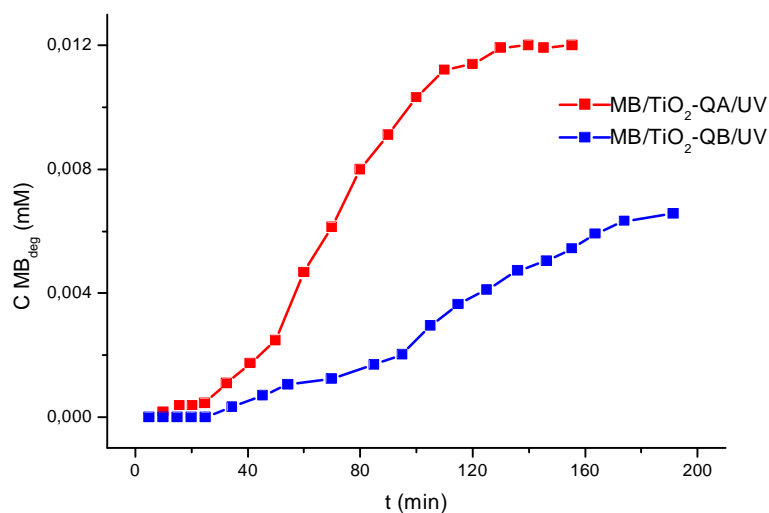
<b>DIFUSIÓN INTRAPARTICULA</b>				
T °C	k <sub>diff</sub> (mmolg <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	b (mmol/g)	t <sup>1/2</sup> (min <sup>1/2</sup> )	r <sup>2</sup>
<b>BP, TiO<sub>2</sub>-QA</b>				
25	(2,51±0,031) × 10 <sup>-4</sup>	(-3,43±0,03) × 10 <sup>-4</sup>	(0 – 21,910)	0,993
35	(2,18±0,056) × 10 <sup>-4</sup>	(4,05±0,08) × 10 <sup>-4</sup>	(0 – 17,791)	0,994
45	(2,008±0,011) × 10 <sup>-4</sup>	(1,58±0,06) × 10 <sup>-3</sup>	(0 – 14,373)	0,997
<b>MB, TiO<sub>2</sub>-QA</b>				
25	(5,08±0,051) × 10 <sup>-5</sup>	(2,78±0,33) × 10 <sup>-4</sup>	(0 – 16,43)	0,997
35	(3,54±0,048) × 10 <sup>-5</sup>	(1,57±0,25) × 10 <sup>-4</sup>	(0 – 16,43)	0,998
45	(4,03±0,081) × 10 <sup>-5</sup>	(9,19±0,06) × 10 <sup>-5</sup>	(0 – 10,86)	0,997
<b>BP, TiO<sub>2</sub>-QB</b>				
25	(9,20±0,32) × 10 <sup>-5</sup>	(1,32±0,53) × 10 <sup>-3</sup>	(0 -10,94)	0,990
35	(8,57±0,86) × 10 <sup>-5</sup>	(1,73±0,25) × 10 <sup>-5</sup>	(0 – 12,89)	0,970
45	(9,31±1,12) × 10 <sup>-5</sup>	(1,85±0,65) × 10 <sup>-4</sup>	(0 – 10,72)	0,964
<b>MB, TiO<sub>2</sub>-QB</b>				
25	(7,07±1,12) × 10 <sup>-5</sup>	(-1,38±0,33) × 10 <sup>-4</sup>	(0 – 8,94)	0,991
35	(4,54±0,23) × 10 <sup>-5</sup>	(1,51±0,26) × 10 <sup>-4</sup>	(0 – 8,94)	0,996
45	(2,46±0,18) × 10 <sup>-5</sup>	(7,98±0,07) × 10 <sup>-5</sup>	(0 – 8,94)	0,988

Debido a que las líneas representadas en las Figuras 3.18 y 3.19 A y B no pasan por el origen se concluye que el proceso de difusión intrapartícula que está envuelto en la cinética de adsorción de los colorantes, no es el único paso que controla la velocidad.

### 3.8 FOTODEGRADACIÓN DE LOS COLORANTES

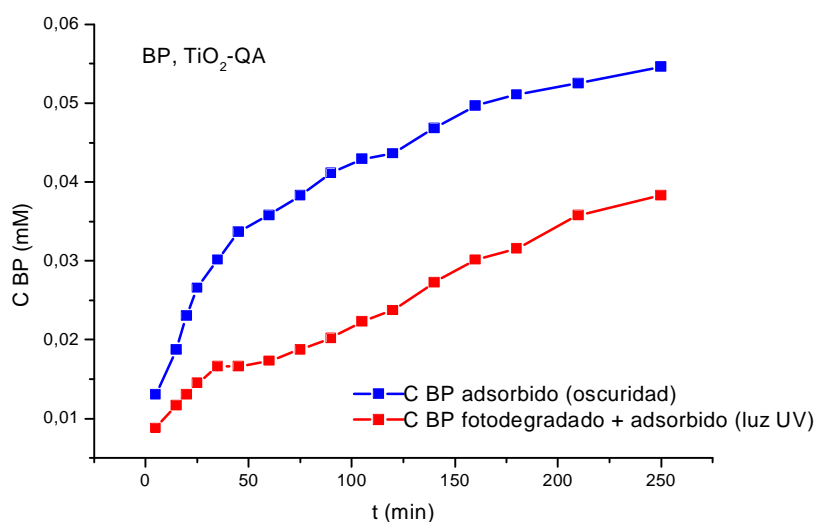
Para analizar la capacidad de fotodegradación de los materiales de  $\text{TiO}_2$  dopados con quitosano, se utilizó una solución de MB de concentración 0,028 mM y una solución de BP de concentración 0,132 mM. El pH se mantuvo constante e igual a 8,0 mediante el uso de una solución amortiguadora de fosfato sódico monobásico/fosfato sódicodibásico.

En la Figura 3.20 A se observa la degradación de MB en función del tiempo, sobre los dos materiales de  $\text{TiO}_2$  dopados con quitosano. Se alcanza una degradación de MB del 91 % sobre el material  $\text{TiO}_2$ -QA y de 41 % sobre el material  $\text{TiO}_2$ -QB. Se concluye que la remoción del colorante MB es mayor al aumentar el contenido de quitosano en la molécula de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.20 A:** Fotodegradación del colorante MB sobre los materiales de  $\text{TiO}_2$ -Q.

En la Figura 3.20 B se observa la adsorción de BP sobre  $\text{TiO}_2$ -QA en función del tiempo, en un ambiente oscuro y en presencia de luz UV.



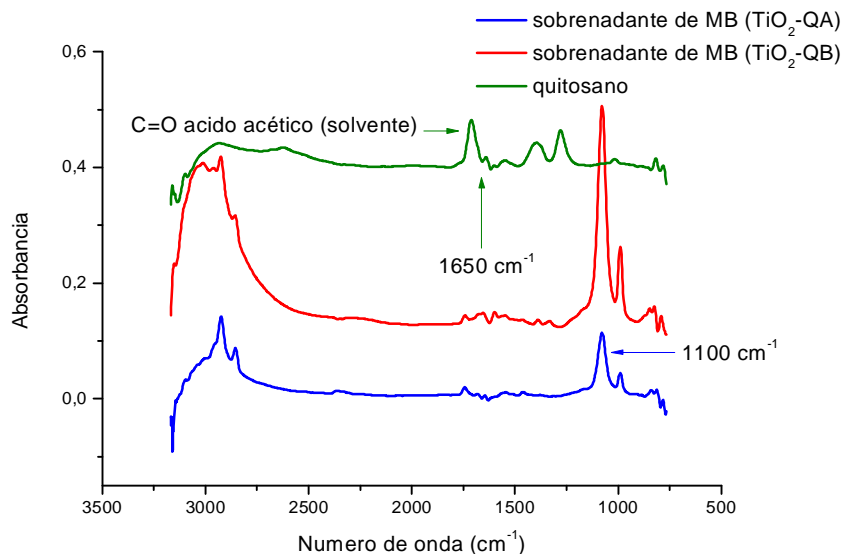
**Figura 3.20 B:** Adsorción de BP sobre  $\text{TiO}_2$ -QA en presencia y ausencia de luz UV.

Para el colorante ácido BP sobre el material  $\text{TiO}_2$ -QA la remoción solo llega a un 32%. De la Figura 3.20 B puede notarse que el proceso de remoción en la oscuridad es mayor que en presencia de luz UV. Esto podría deberse al efecto de la luz UV en las capas de quitosano. La acción de la radiación ionizante sobre quitosano resulta en la ruptura polimérica, acompañada de un residuo de grupos carboxilo [29, 30, 31]. Aunque la irradiación induce la ruptura de cadena, la estructura química del quitosano (incluida el grado de acetilación) no cambia significativamente [32]. La generación de grupos carboxilo negativos atrae a las moléculas de MB, entonces la adsorción del colorante básico en presencia de luz UV es notablemente aumentada. El mismo efecto disminuye la adsorción del colorante ácido BP.

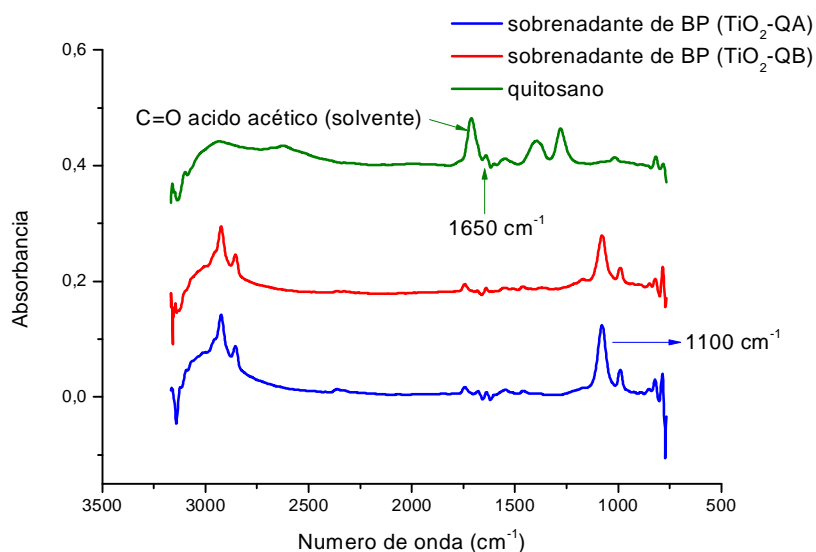
Cuando se analizan los datos experimentales para la fotodegradación de BP sobre  $\text{TiO}_2$ -QB se observa que los valores de absorbancia de la solución sobrenadante del colorante no disminuyen con el tiempo como se esperaba, sino que aumentan gradualmente. Esto nos hace suponer que se estaría destruyendo la molécula de quitosano, en especial cuando la concentración sobre el material de  $\text{TiO}_2$  es menor a 1% m/m. Se encontraron estudios similares en la literatura [33]. De esta manera el colorante BP se estaría desorbiendo de la superficie de  $\text{TiO}_2$  y por ello no se puede degradar con la luz UV, contrario al caso del colorante catiónico MB.

Para comprobar si el quitosano se desorbe de la superficie del óxido de titanio se compararon los espectros ATR-FTIR de una solución de quitosano en ácido acético con los espectros de las soluciones sobrenadantes de ambos colorantes al finalizar el proceso

fotodegradativo sobre los dos materiales híbridos de  $TiO_2$ . Dichos espectros se muestran en las Figuras 3.21 A y B.



**Figura 3.21 A:** Espectro ATR-FTIR del quitosano en solución de ácido acético y de las soluciones de MB sobrenadantes al finalizar el período fotodegradativo sobre  $TiO_2$ -QA y  $TiO_2$ -QB.



**Figura 3.21 B:** Espectro ATR-FTIR del quitosano en solución de ácido acético y de las soluciones de BP al finalizar el período fotodegradativo sobre  $TiO_2$ -QA y  $TiO_2$ -QB.

Para favorecer la visualización de los espectros se suman a los valores de las absorbancias de  $TiO_2$ -QB y quitosano 0,2 y 0,4 unidades respectivamente. En los espectros de las soluciones sobrenadantes se observan bandas en  $1100\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la solución amortiguadora de fosfato. Como los espectros se realizaron



en solución, las bandas características del quitosano (debido a las vibraciones de estiramiento de los grupos  $-\text{NH}_2$  y  $-\text{OH}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) no son consideradas debido a la fuerte absorción del agua en esa zona. Para la identificación del quitosano solo se considera la banda cerca de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la amina primaria del polisacárido. A pesar que en los espectros de las soluciones sobrenadantes de los colorantes luego de la exposición UV se observa una banda de intensidad pequeña alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , la espectroscopía infrarroja no es suficiente para concluir acerca de la fotoestabilidad del quitosano.

### 3.9 CONCLUSIONES

En este Capítulo se estudió la remoción de dos colorantes en solución acuosa (azul de metileno y benzopurpurina) con la utilización de un material híbrido de  $\text{TiO}_2$ -quitosano.

La variación en la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) indica una gran dependencia de los mecanismos de adsorción con la estructura del adsorbente, la configuración molecular de los colorantes, el contenido de quitosano y las condiciones de temperatura. En general, para todos los sistemas (colorante + adsorbente), existe una disminución de  $q_e$  con el aumento de la temperatura y con la disminución del contenido de quitosano.

Quedó claro que la adsorción de BP fue mayor que la de MB. Este hecho es debido a la interacción repulsiva entre cargas positivas en moléculas de MB y el grupo  $-\text{NH}_3^+$  del quitosano durante el proceso de adsorción. Sin embargo, aunque existen dichas interacciones repulsivas la adsorción de MB es considerable y dependiente de la cantidad de quitosano y sería posible debido a interacciones atractivas entre nubes de electrones  $\pi$  de la molécula del colorante y los grupos catiónicos del quitosano. En comparación con el material  $\text{TiO}_2$  sin quitosano, la presencia del polielectrolito catiónico aumenta notablemente la capacidad de adsorción del colorante BP, sin disminuir excesivamente la adsorción de MB.

Para determinar el mecanismo de la adsorción de los colorantes y evaluar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción, los datos experimentales fueron tratados con las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Sips. Los análisis de los parámetros obtenidos y los coeficientes de correlación muestran que la adsorción de ambos colorantes sobre el material  $\text{TiO}_2$ -QA a las tres temperaturas de trabajo fue mejor predicha por el modelo de Langmuir, mientras que la ecuación de Sips ajusta mejor los datos de adsorción sobre  $\text{TiO}_2$ -QB.

El cambio de temperatura afecta la adsorción de los colorantes. El análisis de los parámetros termodinámicos sugiere que la adsorción es principalmente química, debido a los altos valores de entalpías de adsorción. La cinética de adsorción fue también estudiada y los resultados siguen el modelo cinético de Avrami. La variación del orden de reacción  $n$  y la constante de Avrami  $k_{av}$  con la temperatura sugieren diferentes mecanismos de adsorción durante el proceso. Del análisis de los datos cinéticos obtenidos puede asumirse que el mecanismo de adsorción está controlado por un proceso de difusión intra partícula, aunque su régimen varía con el tiempo.

Finalmente, se evaluaron las propiedades de fotodegradación de los materiales híbridos. La fotodegradación de MB fue del 91 % (sobre  $\text{TiO}_2$ -QA) y del 41% (sobre  $\text{TiO}_2$ -QB) y aumenta con el contenido de quitosano.

Para BP, se notó que el proceso en la oscuridad (adsorción) produce una mayor remoción del colorante que en presencia de luz UV (degradación). Esto podría deberse a que el quitosano se degrada con la luz ultravioleta y de esta manera el colorante aniónico BP es poco adsorbido y fotodegradado, en comparación con el colorante catiónico MB.

Consecuentemente, de los análisis de los datos experimentales obtenidos en esta sección podemos decir que los materiales híbridos de óxido de titanio y quitosano son eficientes para la remoción simultánea de colorantes ácidos y básicos por adsorción. La capacidad de adsorción de colorantes negativos en estos materiales es superior que en otros adsorbentes puros como  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiO}_2$  sin disminuir de manera excesiva la capacidad de adsorción de colorantes positivos. Además esta eficiencia aumenta con el contenido de quitosano.

### 3.10 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ravi Kumar M. N. V. *React Funct. Polym.* 46 (2000) 1-27.
- [2] Coma V, Martial-Gros A, Garreau S, Copinet A, Sahin F, Deschamps A. *J. Food Sci.*, 67 (2002) 1162-1168.
- [3] Felse P. A, Panda T. *Bioprocess Eng.*, 20 (1999) 505-512.
- [4] Xie W. M, Xu P. X, Wang W, Liu Q. *Carbohydr. Polym.*, 50 (2002) 35-40.
- [5] Chang M. Y, Juang R. S. *J. Colloid Interface Sci.*, 278 (2004) 18.
- [6] Wang Y. C, Szeto Y. S, Cheung W. H, Mc Kay G. *Langmuir* 19 (2003) 7888.
- [7] Liu Y. L, Su Y. H, Lai J. Y. *Polymer* 45 (2004) 6831.
- [8] Pedroni V, Gschaidner M. E, Schulz P. C. *Macromol. Biosci.*, 3 (2003) 531-534.
- [9]
- [10] Farmer V. C, in: *Farmer (Ed.) The infrared Spectra of Minerals*, V.C. Mineral Society, London 1974.
- [11] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 38 11 (1916) 2221-2295.
- [12] Saha T. P, Karmaker S, Ichikawa H, Fukumori Y. *J. Colloid Interface Sci.*, 286 (2005) 433-439.
- [13] Freundlich H. *J. Phys.Chem.*, 57 (1906) 385-470.
- [14] Ho Y. S, Ofanaja A. E. *J. Biochem. Eng.*, 30 (2006) 117-123.
- [15] Sawalha M. F, Peralta- Videia J. R, Romero-Gonzalez J, Gardea-Torresde J. L. *J. Colloid Interface Sci.*, 300 (2006) 100-104.
- [16] Zhang X, Bari R. *J. Colloid Interface Sci.*, 264 (2003) 30-38.
- [17] dos Anjos F. C. S, Vieira E. F. S, Cestari A. R. *J. Colloid Interface Sci.*, 253 (2002) 243-246.
- [18] Chiou M. S, Li H. Y. *Chemosphere* 50 (2003) 1095-1105.
- [19] Holdgate G. A; Ward W. H. *J. Drug Discovery Today* 10 (2005) 1543-1550.
- [20] Ho Y. S, Mc Kay G. *Process Biochem.*, 38 (2003) 1047-1061.
- [21] E. C. N Lopes, F. S. C. dos Anjos, E. F. S Vieira, A. R. Cestari. *J of Colloid Interface Sci.* 263 (2003) 542-547.
- [22] Wu F. C, Tseng R. L, Juang R. S. *Sep. Purif. Technol.* 47 (2005) 10-19.
- [23] Chang C. Y, Tsai W. T, Ing C. H, Chang C.F. *J. Colloid Interface Sci.*, 260 (2003) 273.
- [24] Mak S. Y, Chen D. H. *Dyes Pigments* 61 (2004) 93.
- [25] Bhattacharyya K.G, Sharma A. *J. Environ. Manage.* 71 (2004) 217.

- [26] Yang X, Al-Duri B, J. *Colloid Interface Sci.*, 287 (2005) 25.
- [27] Dogan M, Alkan M, Turkyilmaz A, Ozdemir Y. *J. Hazard. Mater.*, 109(2004) 141.
- [28] M. Dogan, Alkan M, *Chemosphere* 50 (2003) 517.
- [29] Horvath O, Bodnar E, Hegyi J. *Colloid Surf, A: Physicochem. Eng. Aspects* 265 (2005) 135-140.
- [30] Trzcinsk S. *Polish Chitin Society.* (2006) 103-111.
- [31] Andrade A. L, Torikai A, Kobatake T. *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 (1996) 1465-1471.
- [32] Kasaai M. R, Arul J, Chin S. L, Charle G. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 120 (1999) 201-205.
- [33] Andradý A. L et al. *J of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 46 (1998) 96-103.