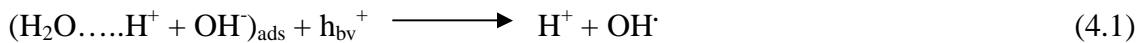


4.1 INTRODUCCIÓN

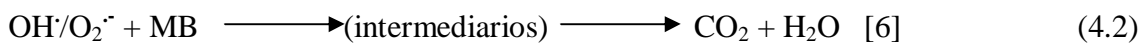
En años recientes, la superficie de TiO₂ se ha sometido a numerosas investigaciones como una opción atractiva para la destrucción completa de contaminantes. Las ventajas de este fotocatalizador, como baja temperatura de trabajo, bajo costo y consumo de bajas cantidades de energía, han conducido a numerosas aplicaciones y comercialización del TiO₂ [1,2].

Sin embargo, el TiO₂ exhibe una energía relativamente alta de ancho de banda prohibida (~ 3,2 eV) y sólo puede excitarse eficientemente por luz ultravioleta de alta energía, lo cual limita las aplicaciones prácticas de este material. Durante los últimos tiempos, se han hecho esfuerzos para extender el intervalo de absorción de energía del TiO₂ desde la luz UV a la visible o aumentando la actividad fotocatalítica del TiO₂ por el agregado de impurezas metálicas [3, 4, 5, 6]. Para ello se utiliza Ag, que es el metal más prometedor, que sirve como atractor de electrones de la banda de conducción, aumentando la separación hueco-electrón y facilitando la excitación del electrón por la creación de un campo eléctrico local [7,8]. De esta manera se evita la recombinación e⁻/h⁺. Esta propiedad se debe al alto potencial de reducción del ión Ag⁺ (Ag⁺/ Ag⁰) produciendo Ag metálica sobre la superficie de TiO₂. Esto es verificado porque el catalizador sufre un cambio de color, tornándose negro y este cambio de color se hace más evidente cuando la concentración de Ag sobre la superficie es mayor. Las especies Ag están en la forma de Ag²⁺ y/o Ag⁺.

Los huecos que se generan en la banda de valencia están disponibles para reaccionar con OH⁻ adsorbido sobre la superficie de TiO₂ para crear radicales hidroxilo (OH[•]):



Los electrones de la banda de conducción (o por lo menos alguno de ellos) reaccionan con aceptores de electrones como el oxígeno, creando radicales superóxido (O₂^{•-}). Estos radicales (OH[•]; O₂^{•-}) presentan propiedades oxidantes extremadamente fuertes y son capaces de degradar contaminantes coloreados.



Además la Ag es el metal que más se está investigando en los últimos años por su actividad antibacterial [9].

Estas propiedades pueden emplearse en un amplio intervalo de aplicaciones, como por ejemplo, medio ambiente, industrias textiles, ingeniería de los materiales, etc.

4.2 OBJETIVOS

El objetivo de este Capítulo de la Tesis, es evaluar la capacidad de adsorción y degradación de los materiales de óxido de titanio dopados con Ag, utilizando como colorante de prueba azul de metileno (MB), cuya descripción se realizó en el Capítulo 3 Sección 3.5 y comprobar si la inclusión de plata en los materiales de TiO_2 presentan un mejor comportamiento fotodegradativo con respecto al material de TiO_2 sin tratar.

Para ello se sintetizaron dos materiales de TiO_2 mesoporoso a través de una ruta de plantilla de surfactante y luego se los dopó con el metal Ag por tratamiento con AgNO_3 (método de impregnación líquida). También se caracterizó a los materiales mediante las técnicas típicas como adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y difracción de rayos X.

4.3 SÍNTESIS DE TiO_2 - Ag

Para sintetizar TiO_2 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 $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Luego se agrega a la mezcla anterior una solución de 7,65 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, Aldrich) 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. A este material nos referiremos como TiO_2 sin tratar.

Para dopar el TiO_2 sin tratar, dos muestras de 5 g de TiO_2 se sumergen en 25 mL de soluciones 0,01 y 0,05 M de AgNO_3 respectivamente y se dejan en contacto durante 24 horas con una agitación constante de 500 rpm. Luego los materiales se filtran y se dejan secar a temperatura ambiente. Se obtienen así dos materiales adsorbentes con diferentes contenidos de Ag: 3,4 mg Ag_2O /g TiO_2 (que llamaremos 3,4 Ag/Ti) y 6,4 mg

Ag₂O/g TiO₂ (6,4 Ag/Ti). Por último, el contenido de Ag se determina por titulación del ión Ag⁺ remanente en el líquido sobrenadante con una solución de NaCl 0,06 M.

Para la impregnación del material de óxido de titanio con Ag se utiliza una solución de AgNO₃ al 99 % de grado analítico proporcionada por Merck.

4.4 CARACTERIZACIÓN

4.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La Figura 4.1 muestra el difractograma del material de TiO₂ sin tratar y de los dos materiales de óxido de titanio dopados con plata. Para una mejor visualización de los difractogramas se suman 2000 y 4000 unidades de intensidad a los espectros correspondientes a los materiales 3,4 Ag/Ti y 6,4 Ag/Ti, respectivamente. Para las tres muestras se observan picos que se atribuyen a las fases cristalinas rutilo y anatasa, siendo rutilo el componente mayoritario. De acuerdo al incremento en la agudeza de los picos del difractograma de la Figura 4.1 puede deducirse que con el aumento en la concentración de Ag, aumenta la cristalinidad del material.

El análisis por difracción de rayos X de TiO₂ sin tratar y de los materiales de TiO₂ dopados con Ag permitió identificar las fases cristalinas que se muestran a continuación en las Tablas 4.1 A, B y C:

Tabla 4.1 A: Fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X de TiO₂ sin tratar

TiO ₂	Rutilo (mayoritario)
TiO ₂	Anatasa (minoritario)
Ti ₂ O ₃	Óxido de titanio (minoritario)

Tabla 4.1 B: Fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X de 3,4Ag/Ti

TiO ₂	Rutilo (mayoritario)
TiO ₂	Anatasa
TiO	Óxido de titanio

Tabla 4.1 C: Fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X de 6,4Ag/Ti

TiO ₂	Rutilo (mayoritario)
TiO ₂	Anatasa

Además en ambas muestras híbridas hay indicios de la presencia de los siguientes óxidos de plata: Ag_2O_2 , Ag_2O_3 , Ag_2O , cuyos picos de difracción no se distinguen fácilmente debido a que pueden estar enmascarados por los picos mayoritarios. Esto también podría sugerir que las partículas de metal están bien dispersas sobre la superficie de TiO_2 .

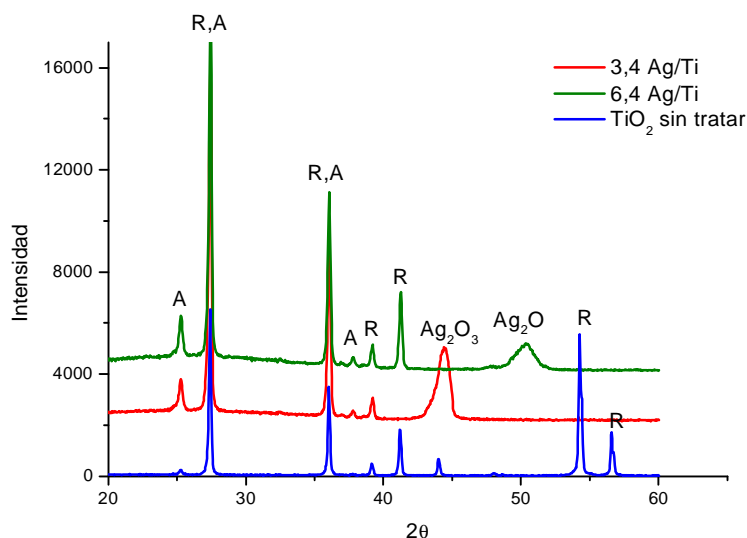


Figura 4.1: Difractograma de los materiales TiO_2 sin tratar, 3,4 Ag/Ti y 6,4 Ag/Ti. Las letras indican A: anatasa, R: rutilo.

Puede deducirse entonces que la composición del material TiO_2 sin tratar prácticamente no se ve alterada debido a la inclusión de las distintas cantidades de Ag, y que al aumentar el dopaje con el metal se produce un incremento en la cristalinidad de la muestra, como se observó en la literatura [10].

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

En la Figura 4.2 se observan los espectros infrarrojos de los dos materiales híbridos de óxido de titanio con Ag. Las señales que aparecen en los espectros infrarrojos de la Figura 4.2 alrededor de los 3400 cm^{-1} , debidas a vibraciones simétricas y antisimétricas del grupo $-\text{OH}$ y las vibraciones de deformación de tipo tijera del enlace H-OH son evidencia de la presencia de agua adsorbida en los materiales de TiO_2 . Se observan dos bandas debido a que cuando el material de TiO_2 está en contacto con

vapor de agua tiene lugar la hidroxilación de la superficie, a través de la quimisorción disociativa tal como muestra la Figura 4.3.

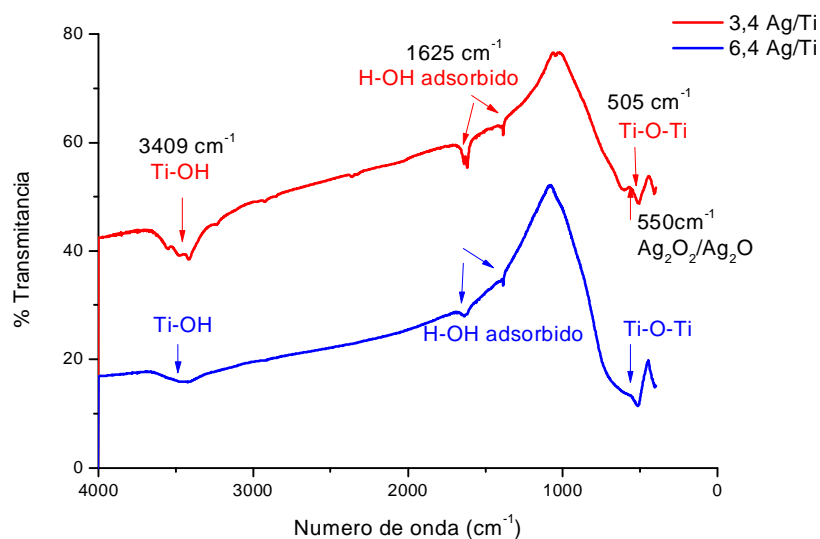


Figura 4.2: Espectro infrarrojo de los materiales híbridos de TiO_2/Ag .

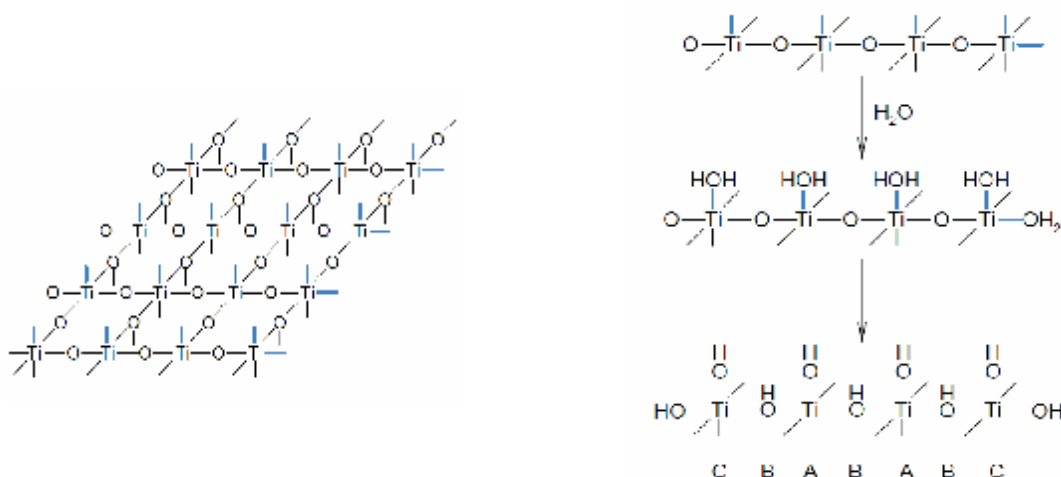


Figura 4.3: Izquierda: Superficie del dióxido de titanio. Derecha: Esquema simplificado de la hidroxilación de TiO_2 a través de la quimisorción disociativa del agua.

La quimisorción disociativa del agua sobre la superficie plana genera dos tipos de grupos $-\text{OH}$: aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a un solo átomo de titanio (sitios A), y aquellos en los que el átomo de oxígeno está unido a dos átomos de titanio (sitios B). En las aristas se genera un tercer grupo de sitios, en menor cantidad pero más reactivos, los sitios C, caracterizados por átomos de titanio unidos a dos grupos $-\text{OH}$ (sitios C). La Figura 4.3 muestra los tres tipos de sitios [11]. En los espectros de la Figura 4.2 también es posible observar que existen bandas situadas en el

intervalo de $550\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ características de enlaces Ti-O-Ti. Las bandas características de Ag_2O_2 ($155, 192, 254, 380, 556\text{ cm}^{-1}$) y Ag_2O ($86, \sim 540\text{ cm}^{-1}$) no se observan con facilidad debido a que están superpuestas con la banda prominente que corresponde al material TiO_2 . La asignación de estas bandas puede encontrarse en las siguientes referencias [12, 13, 14].

4.4.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Se realizaron isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, las cuales se muestran en la Figura 4.4.

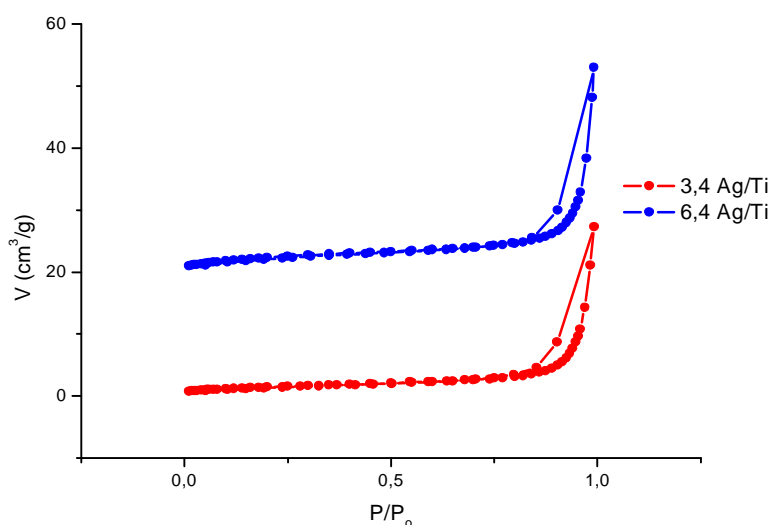


Figura 4.4: Isoterma de adsorción- desorción de N_2 de los materiales de 3,4 Ag/Ti y 6,4 Ag/Ti.

Para una mejor visualización de la Figura 4.4 se suman 20 unidades al material 6,4 Ag/Ti. Las isotermas de adsorción de N_2 de los adsorbentes de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ muestran para ambos sistemas características de isotermas tipo IV. Este tipo de isotermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos industriales y se caracterizan por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos [15]. Presentan un importante incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativamente intermedias.

El ajuste de los puntos experimentales obtenidos con las isotermas de Langmuir y Freundlich permite conocer las propiedades superficiales de los adsorbentes. Es interesante destacar que el ajuste para el material 3,4 Ag/Ti es mejor predicho por la isoterma de Freundlich ($r^2 = 0,9920$) que por la isoterma de Langmuir ($r^2 = 0,9797$), mientras que se encontró una situación inversa para el material 6,4 Ag/Ti (Freundlich $r^2 = 0,9813$, Langmuir $r^2 = 0,9904$), aunque la diferencia no es probablemente

significativa desde el punto de vista estadístico. En la Figura 4.5 A se muestra el ajuste de los datos experimentales obtenidos por Freundlich para el material 3,4 Ag/Ti, mientras que en la Figura 4.5 B se observa el ajuste por Langmuir para el material con mayor contenido de Ag.

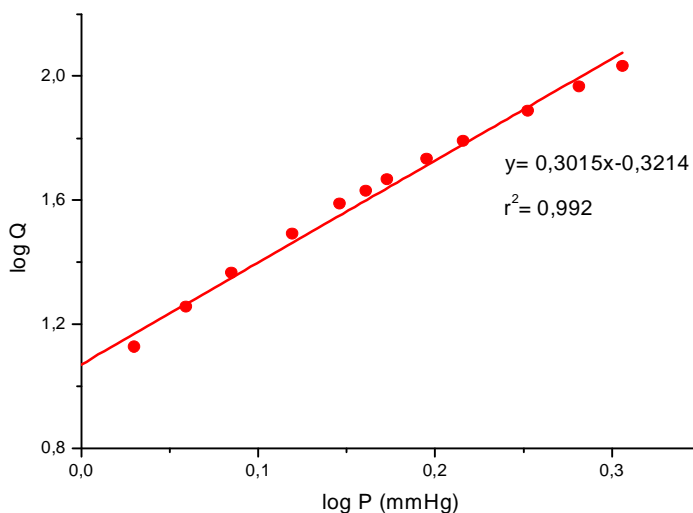


Figura 4.5 A: Ajuste de los datos experimentales con la isoterma de Freundlich para el material 3,4 Ag/Ti.

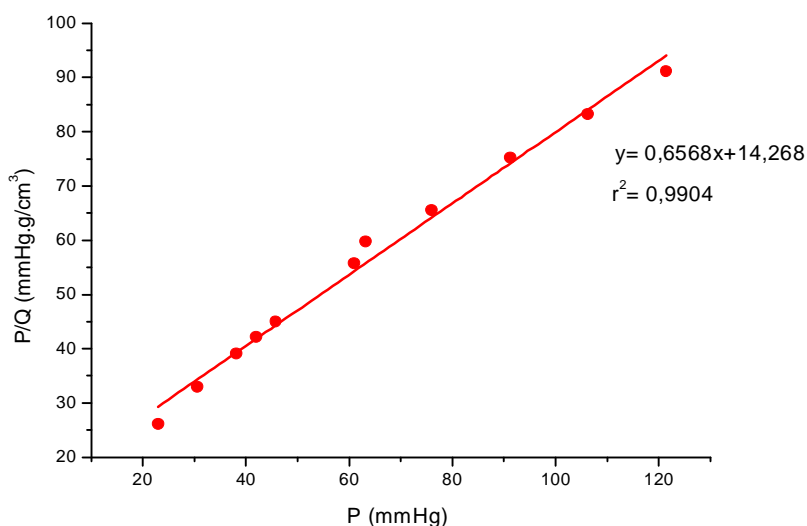


Figura 4.5 B: Ajuste de los datos experimentales con la isoterma de Langmuir para el material 6,4 Ag/Ti.

La ecuación de Langmuir está asociada con superficies adsorbentes homogéneas y la isoterma de Freundlich con superficies heterogéneas [16], de donde se concluye que el material híbrido con menor concentración de Ag expuesto para la adsorción es una superficie predominantemente heterogénea ($\text{TiO}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$), mientras que la separación

de las laminillas por un incremento en la inclusión de Ag, expone mas superficie de TiO₂, reduciendo la proporción de Ag₂O en el área superficial específica. Los resultados de la adsorción se resumen en la Tabla 4.2.

En conclusión, la síntesis de TiO₂ usando como reactivo de partida isopropóxido de titanio genera un material mesoporoso laminar compuesto por láminas pequeñas de anatasa y rutilo (TiO₂ sin tratar). La inclusión de Ag aumenta la cristalinidad de la matriz de óxido de titanio y el tamaño de las laminillas.

Como puede notarse, la superficie específica del TiO₂ obtenido a partir de isopropóxido de titanio es de 3,83 m²/g, la cual aumenta con el aumento de la concentración de Ag. Este aumento se debe, probablemente, a la separación de las laminillas.

Tabla 4.2: Radio medio de poro, volumen medio de poro, área superficial BET.

Muestra	Radio medio de poro (Å)	Volumen medio de poro (cm ³ /g)	Area superficial BET (m ² /g)
TiO ₂ sin tratar	404,5	0,038	3,83
3,4 Ag/Ti	252,4	0,033	5,17
6,4 Ag/Ti	202,8	0,044	8,6

Las Figuras 4.6 A y B muestran el gráfico t para los materiales 3,4 Ag/Ti y 6,4 Ag/Ti respectivamente.

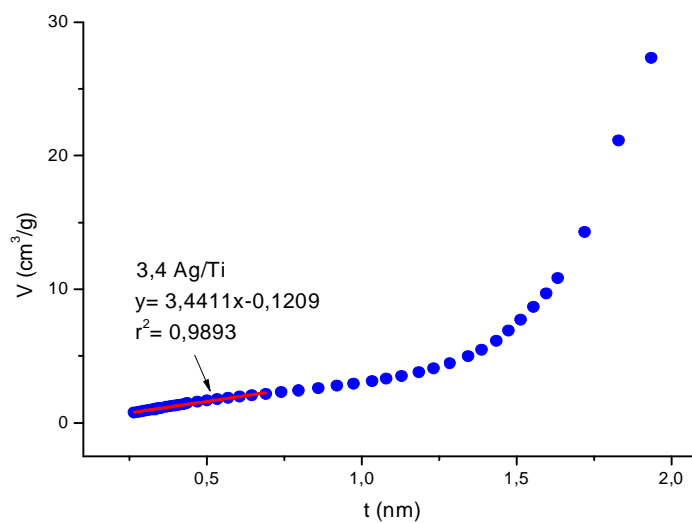


Figura 4.6 A: Gráfico t del material de 3,4 Ag/Ti.

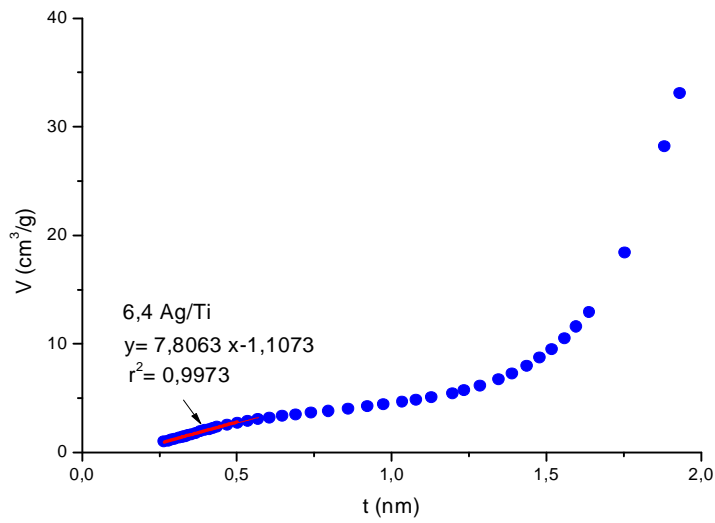


Figura 4.6 B: Gráfico t del material 6,4 Ag/Ti.

Estos gráficos también son compatibles con la presencia de poros en forma de láminas [17]. La parte lineal de la gráfica t corresponde a la adsorción antes del llenado de los poros [17].

Las Figuras 4.7 A y B muestran la distribución del radio de los poros de los dos materiales adsorbentes. Los poros de los mismos son del tamaño de mesoporos, según la definición de la IUPAC (entre 1-25 nm), pero el material de 6,4 Ag/Ti tiene alguna proporción de macroporos (tamaño > 25 nm).

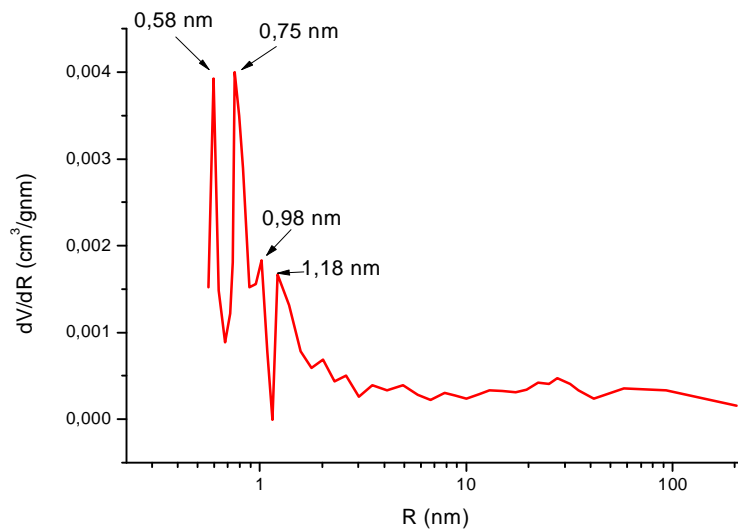


Figura 4.7 A: Distribución de tamaños de poro del material 3,4 Ag/Ti.

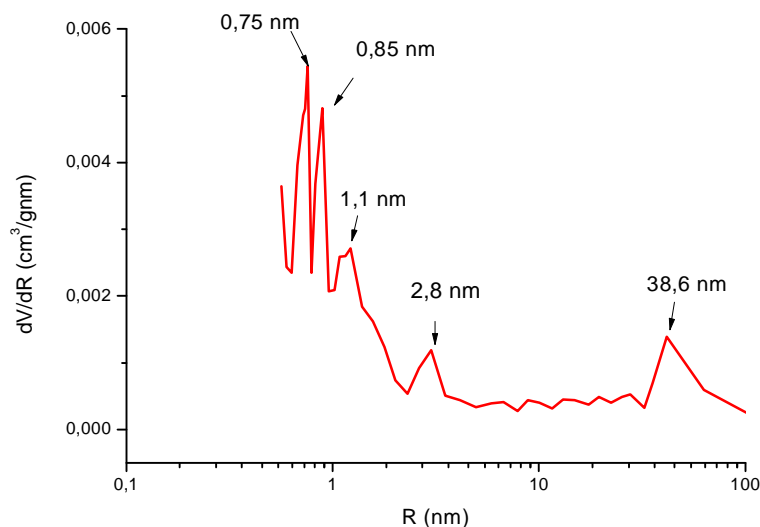


Figura 4.7 B: Distribución de tamaños de poro del material 6,4 Ag/Ti.

4.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las Figuras 4.8 A, B y C muestran las micrografías obtenidas para TiO₂ sin tratar y para los materiales de TiO₂ dopados con Ag.

Los estudios de SEM revelan que el dopaje con Ag provoca un cambio en la estructura microscópica del TiO₂, que se vuelve mas abierto. Este cambio es mayor al incrementar la cantidad de plata. Se informó previamente en la literatura que el dopaje con este metal afecta la estructura de TiO₂ [18]. El ión Ag⁺ es considerablemente mayor que el Ti⁴⁺ (0,126 nm contra 0,067 nm) [19]. Debido a la diferencia en los radios iónicos, el ión Ag⁺ no penetra tan fácilmente en la matriz de TiO₂.

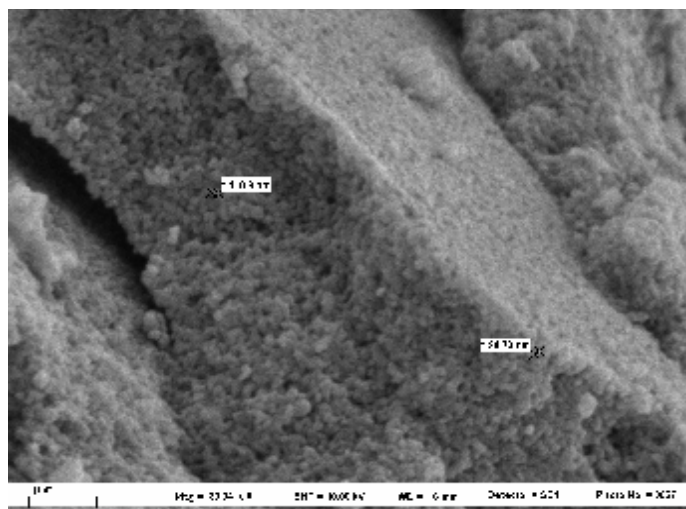


Figura 4.8 A: Imagen SEM del material TiO₂ sin tratar.

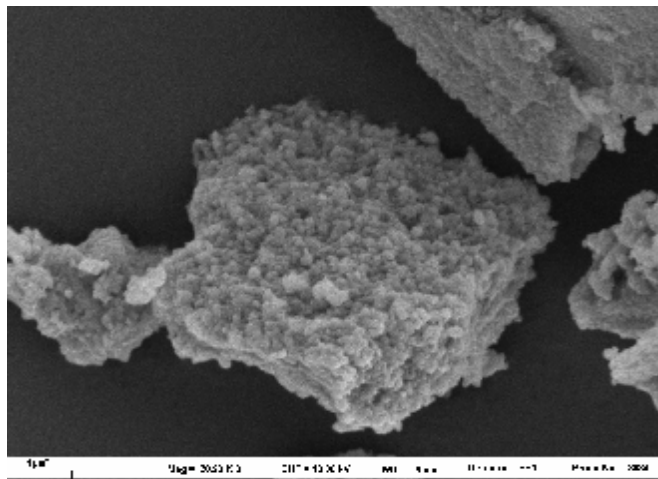


Figura 4.8 B: Imagen SEM del material 3,4 Ag/Ti.

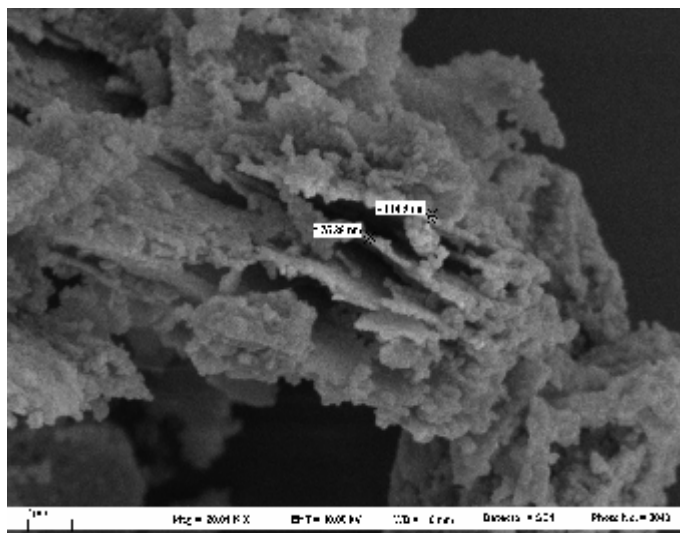


Figura 4.8 C: Imagen SEM del material 6,4 Ag/Ti.

Como resultado de la diferencia en los radios atómicos, la Ag se encontrará principalmente en las capas límites, lo cual es consistente con que la concentración local de Ag (I) será mayor en las regiones mas porosas y menor en las regiones mas densas [18].

La estructura no es compacta a este nivel de amplificación porque el metal Ag se incorporó luego de la calcinación del TiO_2 [19].

4.4.5 MICROSCOPIA DE TRANSMISION ELECTRONICA (TEM)

Las Figuras 4.9 A, B y C muestran las microfotografías TEM de los materiales TiO_2 sin tratar, 3,4 Ag/Ti y 6,4 Ag/Ti, respectivamente.

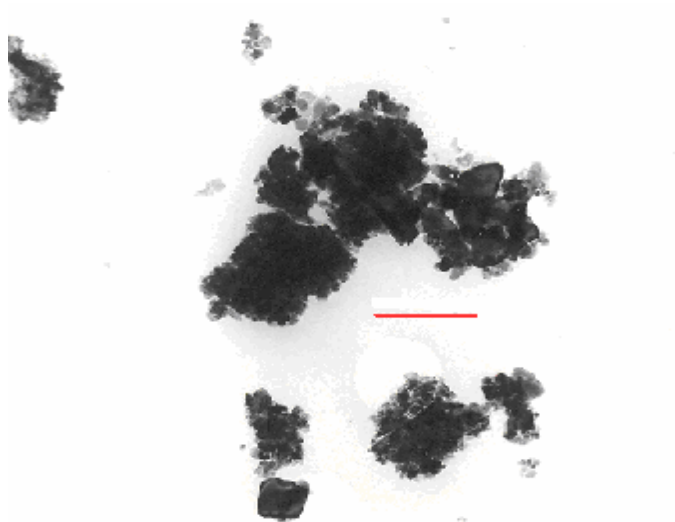


Figura 4.9 A: Micrografía TEM de TiO_2 sin tratar. La línea representa 100 nm.

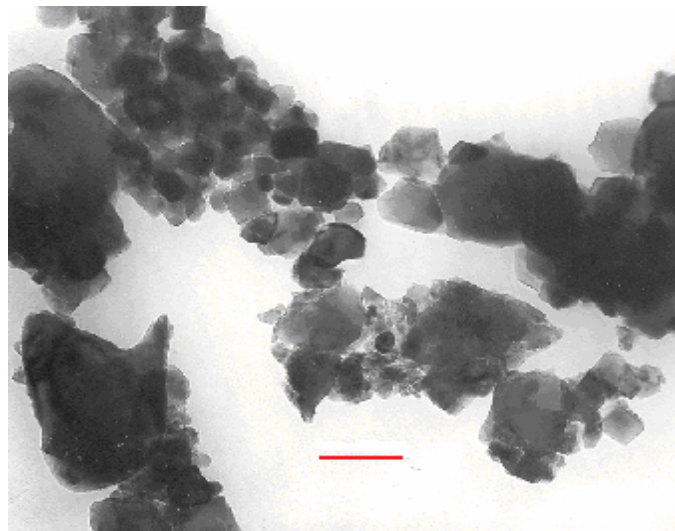


Figura 4.9 B: Micrografía TEM del material 3,4 Ag/Ti. La línea representa 100 nm.

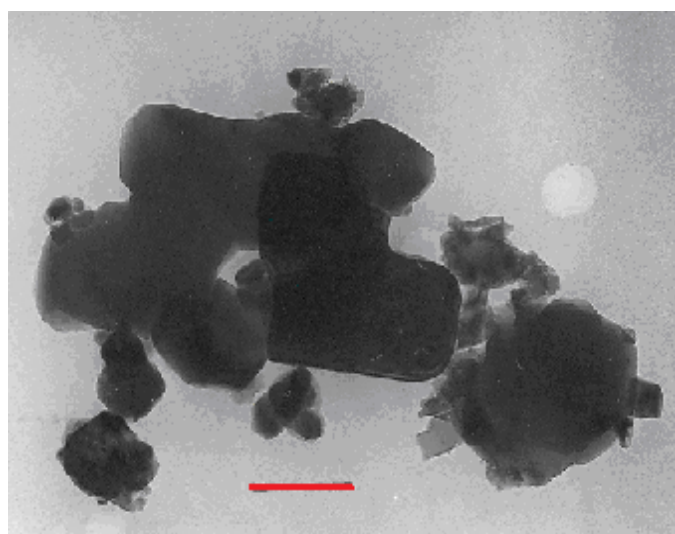


Figura 4.9 C: Micrografía TEM del material 6,4 Ag/Ti. La línea representa 100 nm.

El material de TiO_2 sin tratar muestra una estructura fina, formado por aglomeraciones de pequeñas plaquetas (entre 5-14 nm de diámetro). Para el caso de los materiales de TiO_2 dopados con Ag se observa que al aumentar la concentración del metal aumentan la densidad y el tamaño de las partículas de Ag. Esto produce un aumento en la cantidad de racimos (clusters). Estos resultados coinciden con otros encontrados en la literatura y se relaciona con la posibilidad de agregación de Ag metálica, debido a que la fuerza del enlace Ag-O es más débil que Ag-Ag y Ti-O. Además los átomos de Ag tienen mayor energía libre superficial que el TiO_2 [3]. Así los átomos de Ag tendrán la tendencia a agregarse en partículas o racimos (clusters) sobre la matriz de TiO_2 , como puede verse en la Figura 4.9 C.

4.5. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD EN ESTADO SÓLIDO

Los diagramas de Nyquist a 120 °C, se muestran en la Figura 4.10.

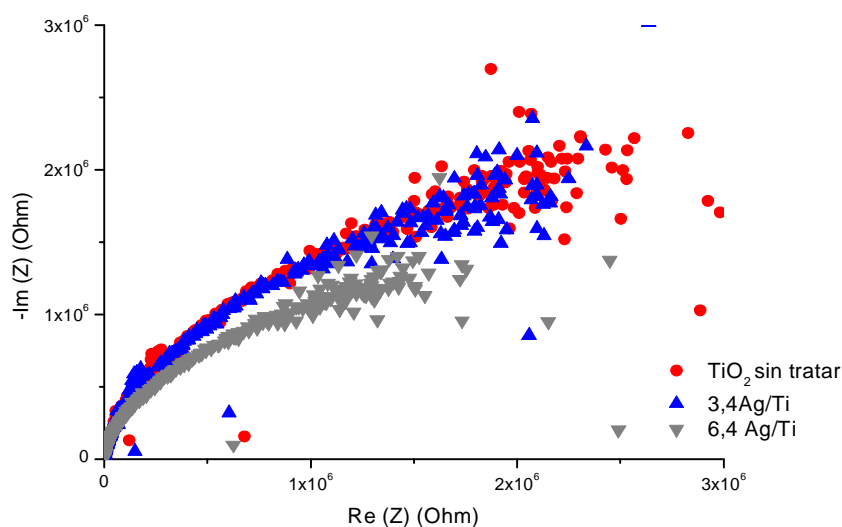


Figura 4.10: Diagrama de Nyquist a 120 °C.

De los diagramas de Nyquist obtenidos a cada temperatura, se determinaron las resistencias para cada composición considerando que el comportamiento puede ser interpretado utilizando un circuito RC simple (como circuito equivalente) utilizando para ello un software específico (B.A. Boukamp, Equivalent Circuit (versión 3.97)). A partir de las resistencias encontradas se evaluó la conductividad para cada temperatura

de acuerdo con la Ecuación 4.3 y los valores obtenidos se graficaron en función de T^{-1} como se muestra en la Figura 4.11.

$$S = \frac{S_o}{T} \exp(-E_a / kT) \quad (4.3)$$

donde σ es la conductividad, σ_o es la conductividad específica (S/cm), T es la temperatura absoluta (K) y E_a es la energía de activación para la conductividad (kJ/mol).

A partir de la Figura 4.11 se puede observar que en la región de baja temperatura (TB, aprox. $<100^\circ\text{C}$) todas las muestras alcanzan valores semejantes de la conductividad. Cuando se incrementa la temperatura ($100^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$, región de temperatura media, TM), σ decrece fuertemente. Finalmente, en la región de alta temperatura (TA, aprox. $T > 200^\circ\text{C}$), la diferencia de conductividad entre las muestras es mucho más notable. Como puede verse, la muestra de 6,4 Ag/Ti muestra una conductividad de medio orden de magnitud mayor que la muestra de 3,4 Ag/Ti, y de un orden de magnitud mayor que el material de TiO₂ sin tratar.

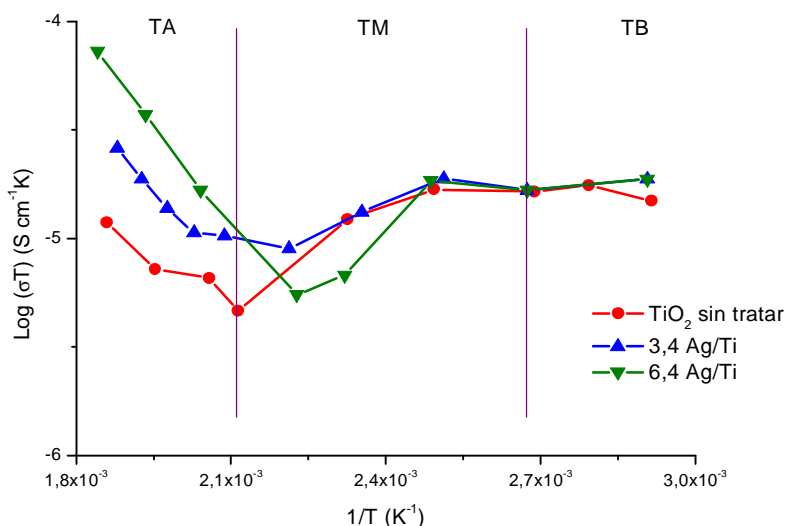


Figura 4.11: Representación de la ecuación (4.3) para las tres muestras de TiO₂. TA (temperatura alta), TM (temperatura intermedia), TB (temperatura baja).

La interpretación de los resultados obtenidos es que por debajo de 100°C la conductividad es afectada por la presencia de agua, debido a que las muestras no se trataron previamente con temperatura. El descenso en σ en la región MT puede

atribuirse a una deshidratación de la muestra, y por encima de 200 °C el incremento de conductividad se atribuye a la contribución de Ag⁺ como transporte de carga.

El análisis de los resultados en TA con la Ecuación 4.3 puede verse en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Análisis de la dependencia de la conductividad con la temperatura de los materiales sólidos adsorbentes. Se trabajó con un nivel de significancia del 90%.

Muestra	σ_0 (S/cm)	E _A (kJ/mol)
TiO ₂ sin tratar	0,0049±0,0038	11,8±10,6
3,4 Ag/Ti	2,24±7,64	21,9±5,1
6,4 Ag/Ti	15,9±13,8	24,2±4,3

Como se ve en la Tabla 4.3, el valor de σ_0 para el TiO₂ sin tratar es mucho menor que para los materiales de TiO₂ dopados con Ag, lo que refleja la contribución relevante de los iones de plata a la conductividad.

La energía de activación para la conductividad es también mayor para los materiales híbridos de TiO₂, que para el material TiO₂ sin tratar aunque esta diferencia no sea significativa a nivel estadístico. De hecho, los tres intervalos de confianza para la E_a se superponen. El valor promedio de energía de activación para las muestras dopadas es E_a= 23,2±3,3 kJ/mol. Asumiendo que la diferencia de energía de activación entre TiO₂ sin tratar y los materiales Ag/Ti es significativa, el valor más alto para el material con mayor contenido de Ag podría reflejar la dificultad de movimiento de los iones Ag⁺ (mayores que los iones Ti⁴⁺) a través del TiO₂.

4.6 ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

Para estudiar las características adsorbentes del material de TiO₂-Ag se utilizó el colorante azul de metileno (MB) cuyas características se estudiaron en el Capítulo 3.

Las ocho concentraciones de soluciones de MB que se utilizaron se encontraron dentro del intervalo: (0,00432-0,036) mM. Todas las soluciones se prepararon utilizando una solución amortiguadora de pH= 8,0. Entonces en condiciones de pH=

8,0, la superficie estará cargada negativamente y de esta manera el azul de metileno será atraído electrostáticamente hacia la misma.

Las Figuras 4.12 A, B y C muestran las isotermas de adsorción de MB sobre TiO₂, donde q_e , que es la cantidad adsorbida de colorante (mmol/g), se grafica en función de la concentración en equilibrio (C_e). La línea que se observa en las Figuras es un ajuste polinomial para ayudar a la visualización de la tendencia que siguen los puntos experimentales.

En esta sección del trabajo se utilizaron dos isotermas para ajustar los datos experimentales: la de Langmuir y la de Freundlich, como se detalló en el Capítulo anterior, en la sección 3.5. Los resultados del análisis de los datos experimentales con estas isotermas se pueden observar en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Ajustes de la adsorción de MB con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

T / °C	q_{mon} (mmol/g)	K_L	r^2	1/n	ln K_F	r^2
TiO₂ sin tratar						
25	0,004372	19,25	0,9862	0,7674	-1,6168	0,9939
35	0,03245	1,873	0,9939	0,9285	-1,3567	0,9897
45	0,5279	19,55	0,9748	0,7302	-1,5946	0,9798
3,4Ag/Ti						
25	0,02433	3,9697	0,9947	0,9838	-1,0698	0,9961
35	0,04439	1,8841	0,9923	0,9533	-1,1787	0,9889
45	-----	-----	0,9767	0,8512	-1,2944	0,9986
6,4Ag/Ti						
25	0,00539	9,989	0,9739	0,8627	-1,5866	0,9860
35	-----	-----	0,9921	1,0511	-1,2254	0,9903
45	0,01204	7,444	0,9935	0,8468	-1,3746	0,9945

En general, ambas isotermas ajustan los datos de adsorción de azul de metileno con prácticamente el mismo coeficiente de correlación, para todos los materiales adsorbentes, incluyendo el material no dopado con plata.

No hay certeza acerca de que la deducción de la ecuación de Freundlich sea única, consecuentemente, si los datos ajustan a dicha ecuación es probable, pero no probado que la superficie sea heterogénea [20]. Es posible el ajuste de los datos por ambos modelos con coeficiente de correlación similar, ya que es sabido que en muchos casos,

la ecuación de Langmuir da resultados adecuados en sistemas en los cuales se conoce que existe heterogeneidad superficial [21].

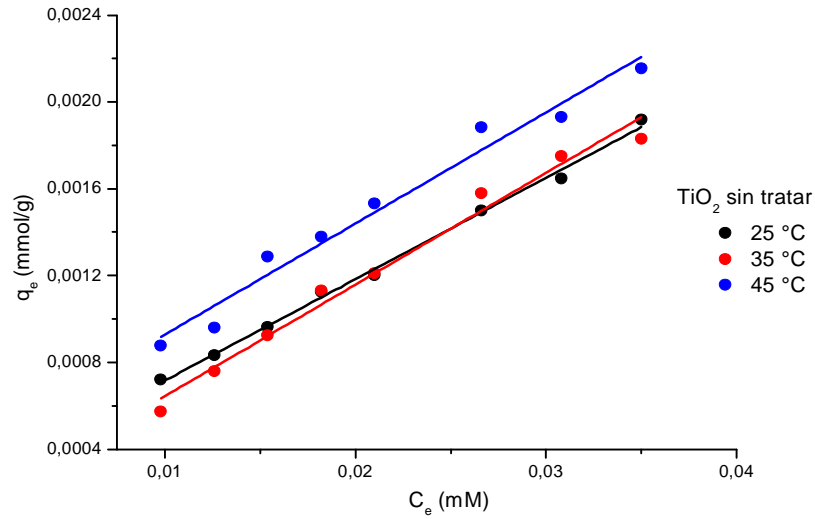


Figura 4.12 A: Isotermas de adsorción de MB a diferentes temperaturas sobre TiO_2 sin tratar.

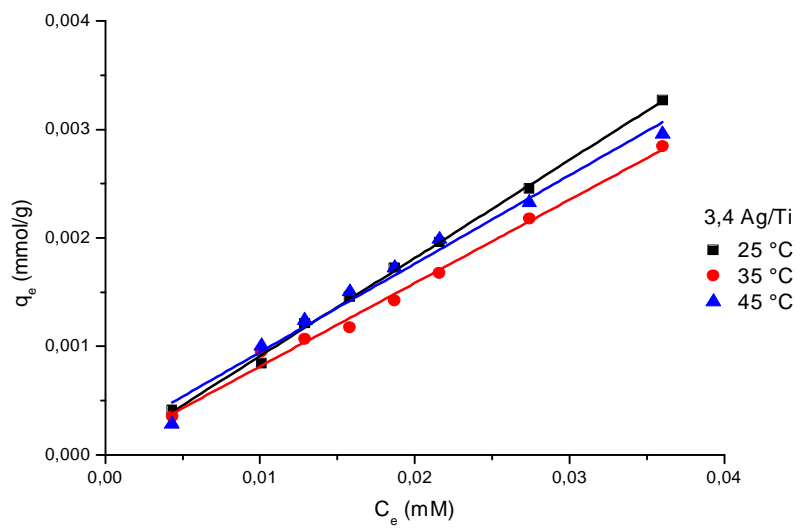


Figura 4.12 B: Isotermas de adsorción de MB a diferentes temperaturas sobre $3,4 \text{ Ag/Ti}$.

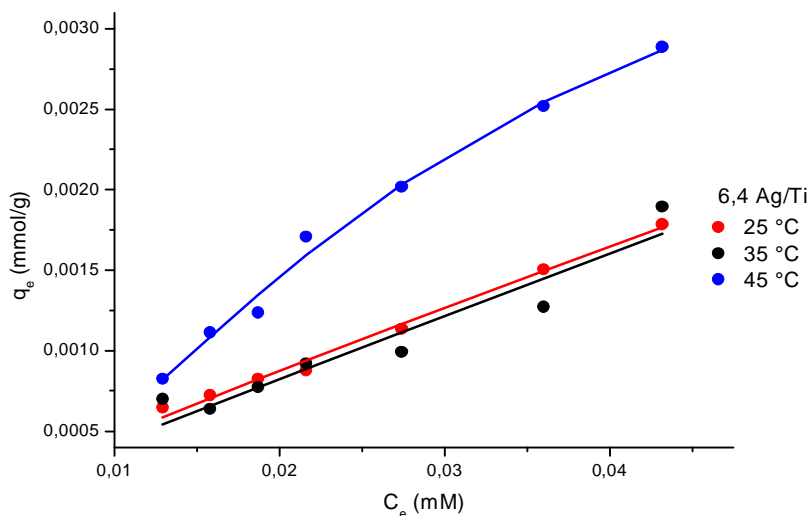


Figura 4.12 C: Isotermas de adsorción de MB a diferentes temperaturas sobre 6,4 Ag/Ti.

La Figura 4.13 muestra los valores de $1/n$ para la adsorción de MB sobre los distintos materiales adsorbentes. Como se vio anteriormente (Capítulo 3), este parámetro es indicativo de la intensidad de la adsorción.

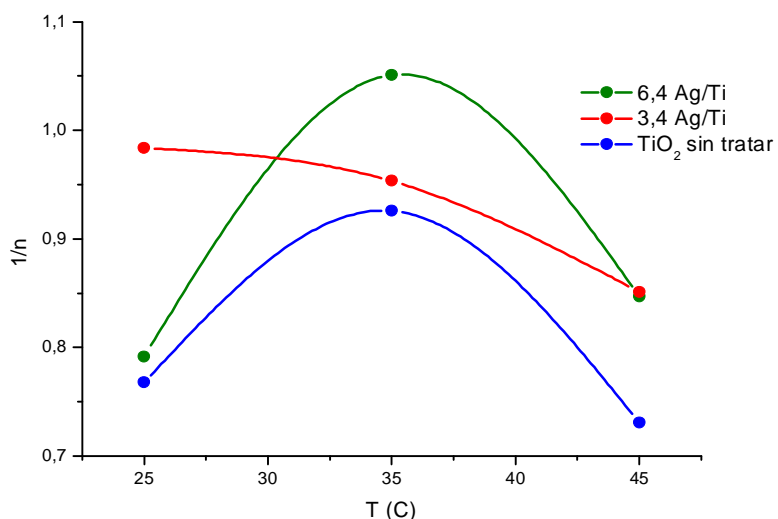


Figura 4.13: Intensidad de la adsorción para MB sobre los diferentes adsorbentes en función de la temperatura.

Puede notarse que la intensidad de la adsorción sobre el material 3,4 Ag/Ti decrece monótonamente cuando la temperatura se incrementa, mientras que existe un máximo a 35 °C para el material TiO_2 sin tratar y 6,4 Ag/Ti. Debido a que es esperable

que la adsorción física disminuya con el incremento de temperatura, el comportamiento observado en la Figura 4.13 puede sugerir que existe un cambio en la naturaleza de la adsorción desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $35\text{ }^\circ\text{C}$ y entre $35\text{ }^\circ\text{C}$ y $45\text{ }^\circ\text{C}$ para TiO_2 sin tratar y 6,4 Ag/Ti.

Esto significa que la adsorción en TiO_2 sin tratar y 6,4 Ag/Ti es parcialmente de naturaleza química a bajas temperaturas y principalmente de naturaleza física a altas temperaturas. Como puede observarse en la Figura 4.13 el material 3,4 Ag/Ti muestra un comportamiento intermedio: aunque $1/n$ disminuye con el incremento de la temperatura, esta disminución no es tan pronunciada. Otra observación de la Figura es que la intensidad de adsorción ($1/n$) es en general más alta para los materiales dopados con Ag que en el material puro de titanio.

4.7 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Las Figuras 4.14 A, B y C muestran la cantidad adsorbida de MB en función del tiempo para el material híbrido 3,4 Ag/Ti a 25 , 35 y $45\text{ }^\circ\text{C}$, para distintas concentraciones iniciales de colorante (C_0). Para entender la dinámica de los procesos de adsorción se procesaron los datos experimentales obtenidos para la adsorción del colorante azul de metileno utilizando las ecuaciones cinéticas de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, como se detalló en el Capítulo 3. Las líneas unen los puntos experimentales para ayudar a visualizar los datos obtenidos.

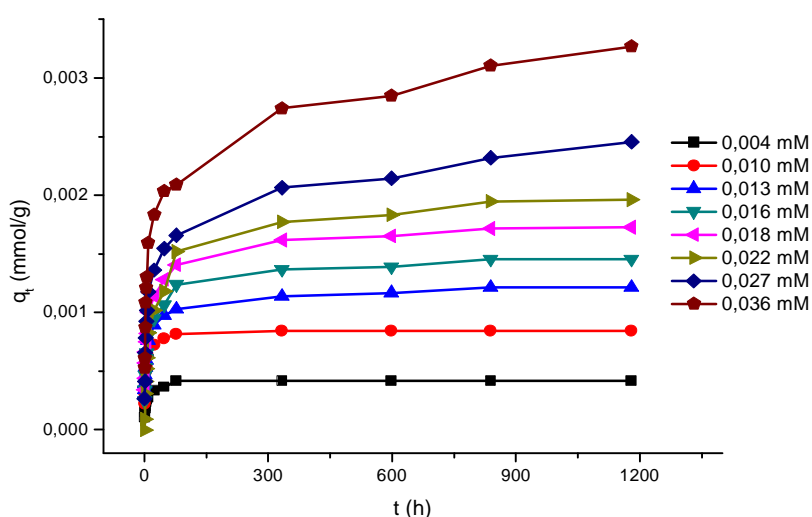


Figura 4.14 A: Cantidad adsorbida de MB en función del tiempo sobre 3,4 Ag/Ti a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

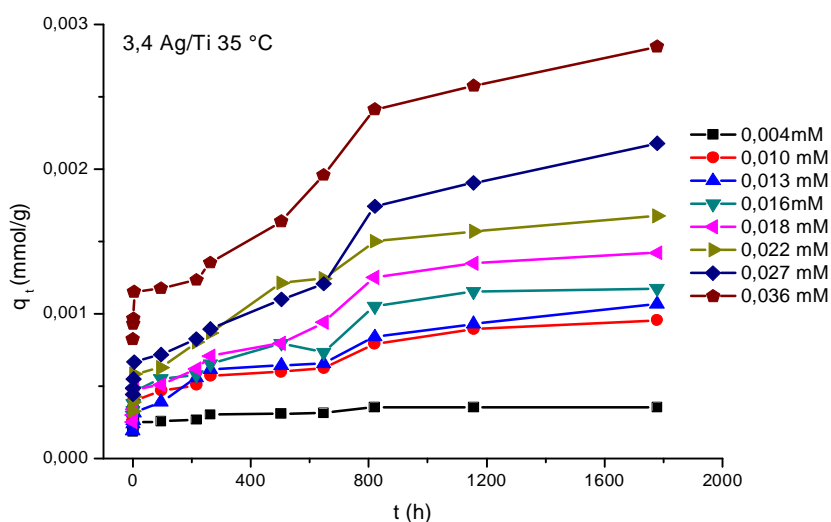


Figura 4.14 B: Cantidad adsorbida de MB en función del tiempo sobre 3,4 Ag/Ti a 35 °C.

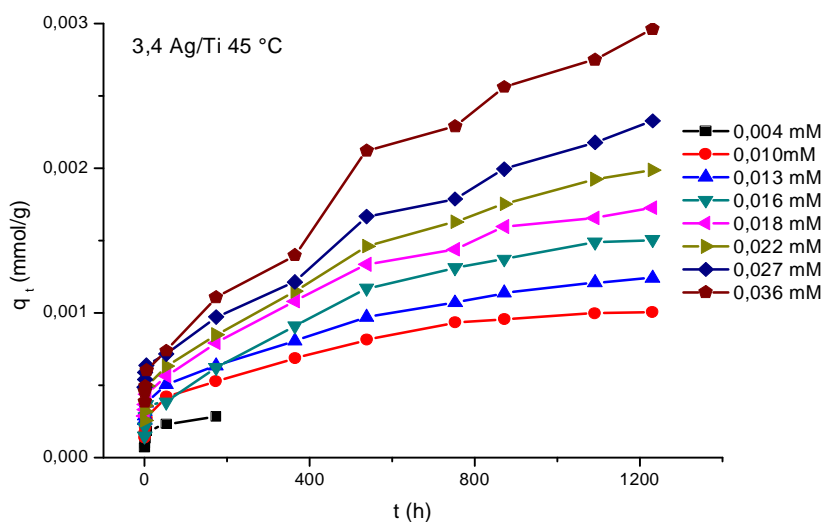


Figura 4.14 C: Cantidad adsorbida de MB en función del tiempo sobre 3,4 Ag/Ti a 45 °C.

De acuerdo a las Figuras 4.15 A, B y C se deduce que los datos experimentales para la adsorción de azul de metileno sobre el material 3,4 Ag/Ti ajustan de manera satisfactoria a una ecuación cinética de pseudo segundo orden para las tres temperaturas estudiadas, en todo el intervalo de tiempo considerado.

Se encontraron en la literatura resultados similares para la adsorción de rojo ácido 57 sobre alunita calcinada [22] y para la adsorción de negro reactivo 5 sobre carbón activado [23].

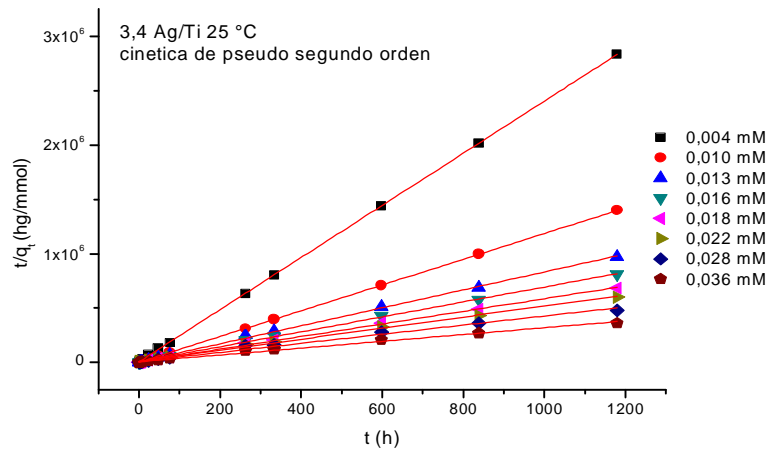


Figura 4.15 A: Cinética de adsorción de MB sobre 3,4 Ag/Ti a 25 °C.

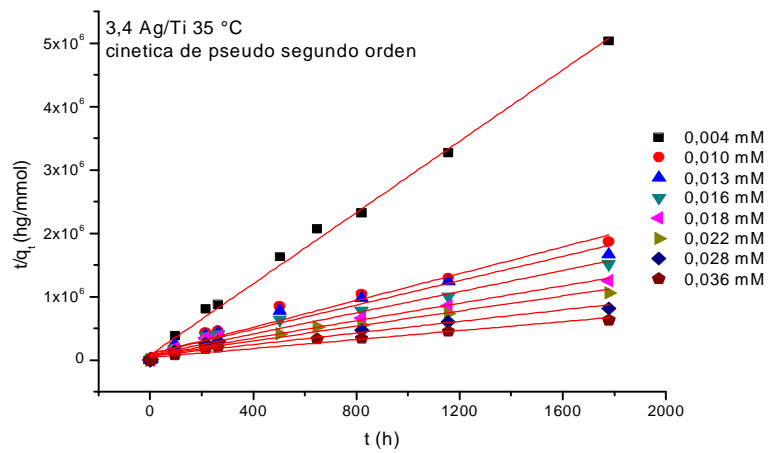


Figura 4.15 B: Cinética de adsorción de MB sobre 3,4 Ag/Ti a 35 °C.

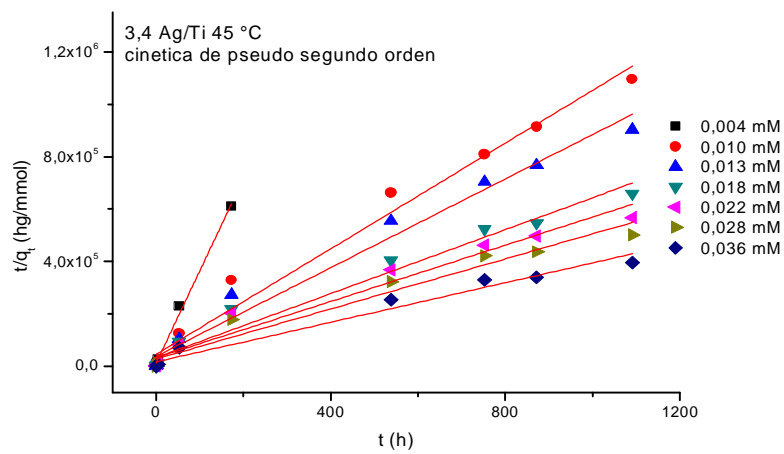


Figura 4.15 C: Cinética de adsorción de MB sobre 3,4 Ag/Ti a 45 °C.

La bondad del ajuste de las ecuaciones cinéticas de pseudo segundo orden para la adsorción de MB sobre el material 3,4 Ag/Ti a las tres temperaturas de trabajo se evaluó a partir del coeficiente de correlación r^2 , cuyo valor se muestra en las Tablas 4.5 A, B y C.

Tabla 4.5 A: Parámetros cinéticos de adsorción de MB sobre 3,4 Ag/Ti a 25 °C.

3,4 Ag/Ti 25 °C C MB (mM)	$q_{e,2}$ (mmol/g)x1E-03	k_2 (g/mmolh)	r^2
0,004	4,17	852,01	0,99
0,010	8,45	488,6	0,99
0,013	1,21	88,52	0,99
0,016	1,45	64,69	0,99
0,018	1,72	52,53	0,99
0,022	1,97	23,25	0,99
0,028	2,39	18,18	0,99
0,036	3,19	14,49	0,99

Tabla 4.5 B: Parámetros cinéticos de adsorción de MB sobre 3,4 Ag/Ti a 35 °C.

3,4 Ag/Ti 35 °C C MB (mM)	$q_{e,2}$ (mmol/g)x1E-03	k_2 (g/mmolh)	r^2
0,004	0,356	97,36	0,99
0,010	0,946	11,81	0,97
0,013	1,04	9,09	0,96
0,016	1,19	8,93	0,97
0,018	1,45	6,54	0,96
0,022	1,69	5,40	0,96
0,028	2,18	3,37	0,94
0,036	2,82	3,10	0,95

Tabla 4.5 C: Parámetros cinéticos de adsorción de MB sobre 3,4 Ag/Ti a 45 °C.

3,4 Ag/Ti 45 °C C MB (mM)	$q_{e,2}$ (mmol/g)x1E-03	k_2 (g/mmolh)	r^2
0,004	0,0818	42411,11	0,99
0,010	0,993	22,31	0,98
0,013	1,18	18,90	0,98
0,018	1,64	10,99	0,97
0,022	1,86	8,68	0,96
0,028	2,09	8,00	0,96
0,036	2,64	8,27	0,97

También se estudió el modelo de difusión, ya que a veces más de un modelo puede satisfacer la cinética de adsorción del colorante, pero en este caso no se obtuvo un buen ajuste de los datos, sugiriendo que la cinética de adsorción de MB sobre 3,4 Ag/Ti a todas las temperaturas de trabajo y en todo el intervalo de tiempo es de pseudo-segundo orden.

Al realizar la gráfica de Lagergren (Figura 4.15 D) para la adsorción de MB sobre el material 6,4 Ag/Ti a 25 °C, se observa que los datos experimentales ajustan a una cinética de pseudo segundo orden con buenos coeficientes de correlación. Los parámetros cinéticos obtenidos a partir de este ajuste se muestran en la Tabla 4.5 D.

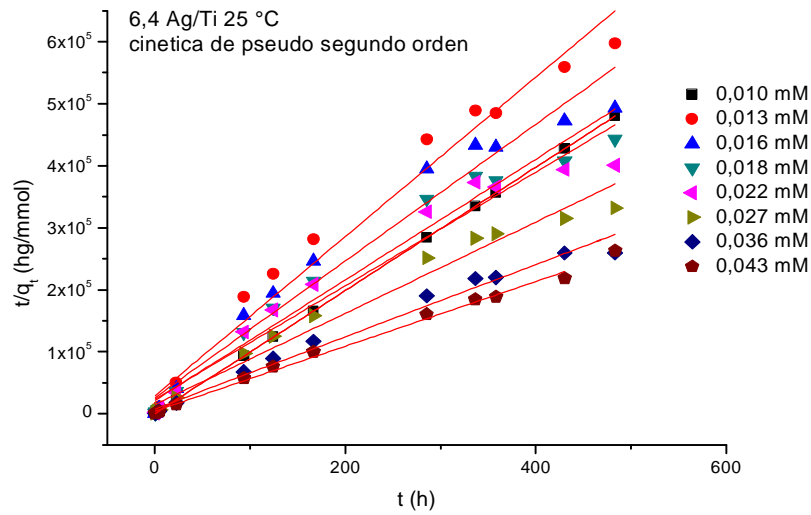


Figura 4.15 D: Cinética de adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a 25 °C.

Tabla 4.5 D: Parámetros cinéticos de adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a 25 °C.

6,4 Ag/Ti 25 °C C MB (mM)	q _{e,2} (mmol/g)x1E-03	k ₂ (g/mmolh)	r ²
0,010	1,00	7963,23	0,99
0,013	0,778	57,43	0,98
0,016	0,907	46,84	0,97
0,018	1,03	43,90	0,97
0,022	1,09	36,08	0,96
0,028	1,36	36,79	0,97
0,036	1,72	43,74	0,98
0,043	1,89	69,58	0,99

Sin embargo, la tendencia observada en la Figura 4.15 D (25 °C) sugiere que a tiempos largos (mayores a 600 horas) podría existir un cambio de mecanismo cinético. A 25 °C el equilibrio de adsorción se alcanza a 500 h aproximadamente. Por ello la hipótesis que sugiere un cambio de mecanismo cinético se puede verificar a temperaturas de 35 y 45 °C, en donde el colorante azul de metileno se sigue adsorbiendo lentamente después de 700 h. A tiempos cortos la adsorción de azul de metileno sobre el material 6,4 Ag/Ti a 35 y 45 °C ajustan a una cinética de pseudo segundo orden, como puede verse en las Figuras 4.15 E y F. Los parámetros cinéticos correspondientes se presentan en las Tablas 4.5 E y F.

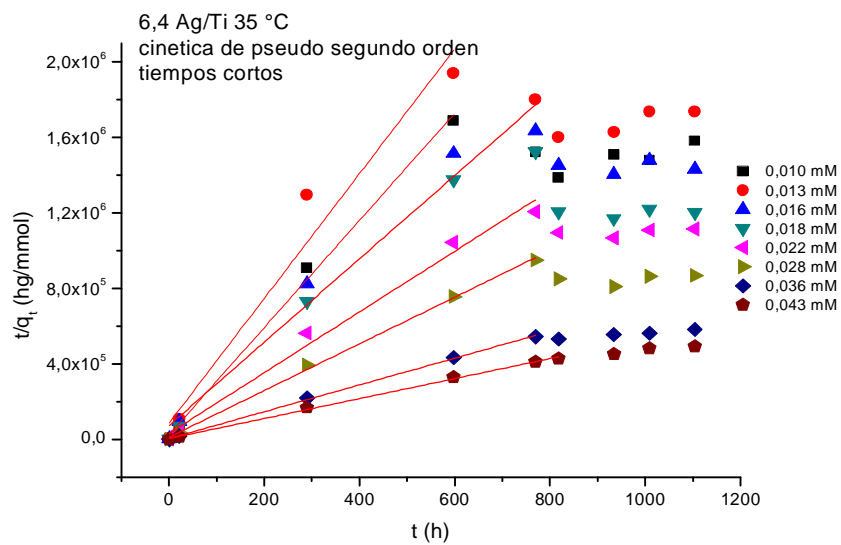


Figura 4.15 E: Cinética de adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a 35 °C.

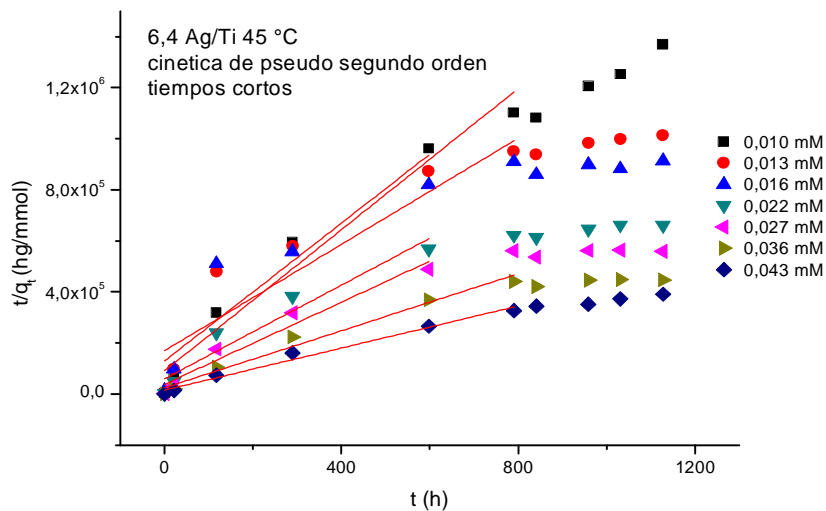


Figura 4.15 F: Cinética de adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a 45 °C.

Sin embargo, la adsorción del colorante MB a tiempos largos (mayores que 600 h), puede ser adecuadamente descripta por la ecuación de difusión parabólica:

$$q_t = k_{diff} t^{1/2} + b \quad (4.4)$$

La ecuación 4.4 se representa en las Figuras 4.15 G y 4.15 H. Los parámetros cinéticos correspondientes se presentan en las Tablas 4.5 G y H. El hecho que el material de TiO₂ dopado con mayor contenido de Ag presente un cambio en el mecanismo cinético podría deberse a que al tener más cantidad de impureza metálica los sitios activos externos estarían saturados y por ello la difusión intrapartícula sería el paso determinante de la velocidad.

Tabla 4.5 E: Parámetros cinéticos de adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a 35 °C a tiempos cortos.

6,4 Ag/Ti 35 °C C MB (mM)	q _{e,2} (mmol/g)x1E-03	k ₂ (g/mmolh)	r ²
0,010	0,352	332,90	0,99
0,013	0,302	128,49	0,95
0,016	0,453	66,62	0,97
0,018	0,487	82,14	0,98
0,022	0,621	82,90	0,99
0,028	0,808	138,43	0,99
0,036	1,41	107,85	0,99
0,043	1,89	52,94	0,99

Tabla 4.5 F: Parámetros cinéticos de adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a 45 °C a tiempos cortos.

6,4 Ag/Ti 45 °C C MB (mM)	q _{e,2} (mmol/g)x1E-03	k ₂ (g/mmolh)	r ²
0,010	0,723	21,14	0,96
0,013	0,740	14,11	0,83
0,016	0,960	6,40	0,82
0,022	1,08	14,19	0,93
0,027	1,24	17,17	0,94
0,036	1,80	129,7	0,99
0,042	2,42	11,01	0,98

Tabla 4.5 G: Parámetros cinéticos de adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a 35 °C a tiempos largos.

6,4 Ag/Ti 35 °C C MB (mM)	k_{dif} (mmol/gh ^{1/2}) X1E-05	r^2
0,010	3,98	0,94
0,013	3,39	0,88
0,016	4,30	0,95
0,018	4,98	0,97
0,022	5,13	0,97
0,028	6,39	0,92
0,036	7,85	0,99
0,043	6,71	0,94

Tabla 4.5 H: Parámetros cinéticos obtenidos para la adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a tiempos largos.

6,4 Ag/Ti 45 °C C MB (mM)	k_{dif} (mmol/gh ^{1/2}) X1E-05	r^2
0,010	1,1	0,83
0,013	4,93	0,99
0,016	5,78	0,97
0,022	7,53	0,98
0,027	9,71	0,96
0,036	11,3	0,96
0,043	9,13	0,95

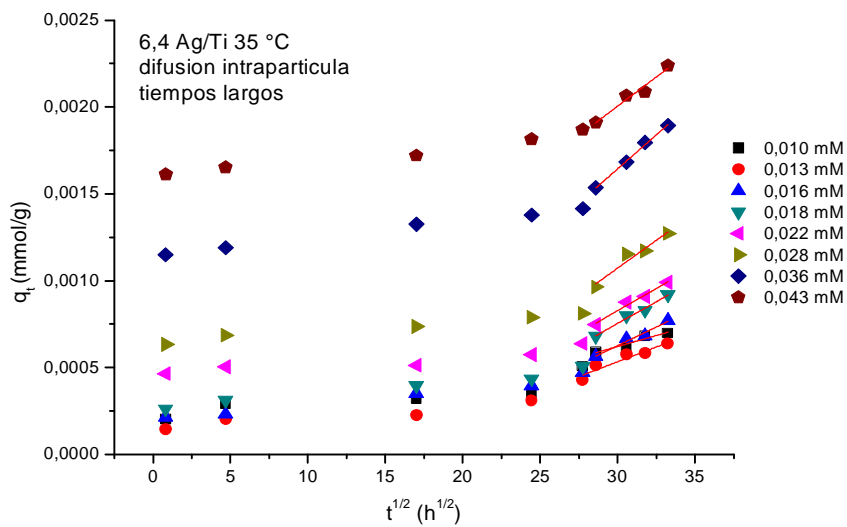


Figura 4.15 G: Cinética de adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a 35 °C.

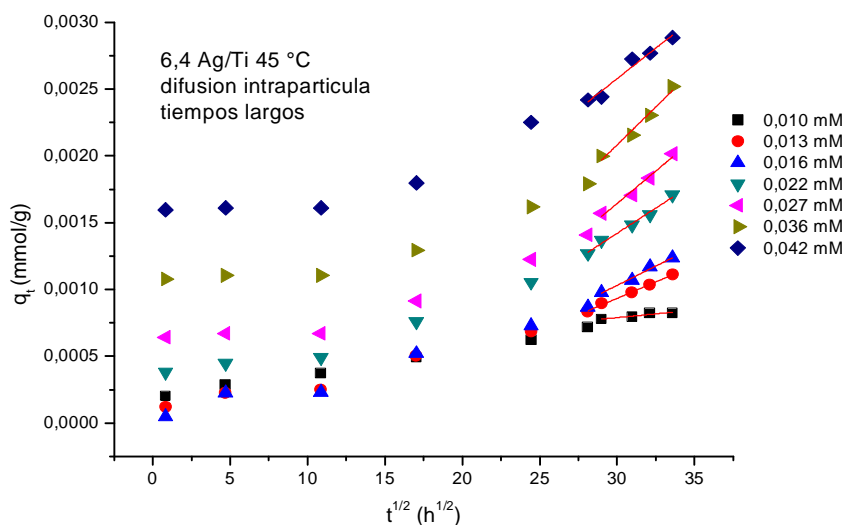


Figura 4.15 H: Cinética de adsorción de MB sobre 6,4 Ag/Ti a 45 °C.

Se realizó la comparación de la cinética de adsorción de azul de metileno sobre los tres materiales en estudio considerando la cantidad adsorbida por unidad de masa. Se llegó a la conclusión que el orden cinético para la adsorción del colorante es el siguiente: 3,4 Ag/Ti > 6,4 Ag/Ti > TiO_2 sin tratar, para todas las concentraciones estudiadas. Esto se muestra en la Figura 4.16.

Se observa que el material con mayor contenido de Ag presenta una cinética más lenta para la adsorción del colorante MB que el material con menor contenido del mismo metal, a pesar de que su valor de área superficial de BET sea mayor (Tabla 4.2). Esto se debe a que el átomo de Ag estaría ocupando lugares en los poros y, a pesar de tener una superficie específica mayor la cantidad de sitios disponibles para la adsorción del colorante azul de metileno están impedidos. Como consecuencia de que el interior de los poros no esté tan disponible, el paso de difusión intrapartícula permanecería por más tiempo. El hecho que el material sin tratar presente una cinética de adsorción menor se debe a que es el material con menor superficie específica, como se detalló en la Tabla 4.2, y por ello presenta una menor cantidad de sitios disponibles para la adsorción de azul de metileno.

Para las demás temperaturas, tanto a 35 como a 45 °C, la cinética que prevalece es la del material 3,4 Ag/Ti. Si bien en este Capítulo sólo se presenta la Figura 4.16 que representa la cinética de adsorción de MB para una concentración inicial de C_0 : 0,016 mM, en el Apéndice 1 se presentan las Figuras 1-4 que corresponden a otras concentraciones iniciales del colorante a una temperatura de 25 °C.

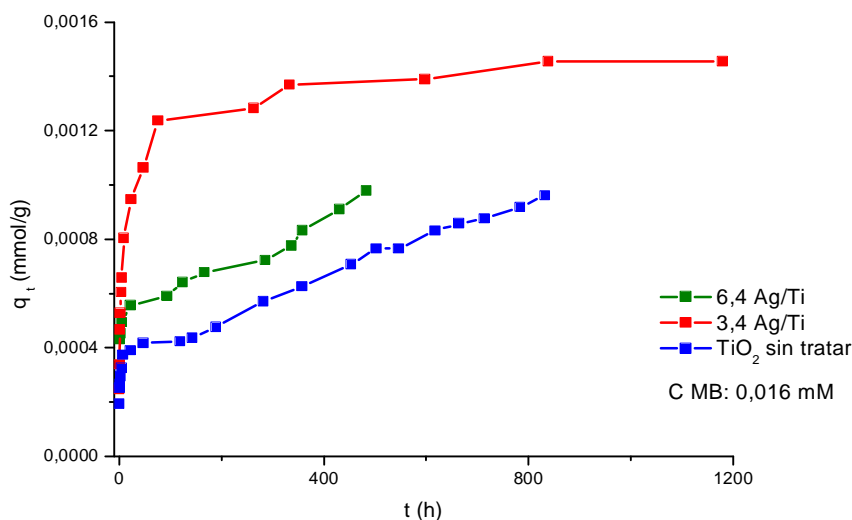


Figura 4.16: Cinética de adsorción de MB a una C_0 : 0,016 mM en los materiales sintetizados. T: 25 °C.

4.8 FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO

La Figura 4.17 muestra la degradación de azul de metileno (para una concentración inicial de 0,036 mM) sobre el material de TiO_2 sin tratar y los materiales híbridos a los cuáles se les agregó Ag. A modo comparativo también se agregó el comportamiento de MB en ausencia de material catalizador. El pH de trabajo se fijó en 8,0 mediante el uso de una solución amortiguadora de fosfato sódico monobásico/fosfato sódico dibásico.

El material menos eficiente resultó ser TiO_2 sin tratar y la eficiencia en la degradación es mayor al aumentar el contenido de Ag. La máxima degradación obtenida para el material 6,4 Ag/Ti fue de alrededor del 97 % cerca de las 5 horas. En cambio, el material 3,4 Ag/Ti alcanzó una remoción de MB de 96 % en 5,5 h, mientras que el material sin tratar logró un 95 % de remoción en 8,5 h.

Para comparar la velocidad de degradación se tomó el tiempo en donde se alcanzó un 90 % de degradación. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: 6,4Ag/Ti: 2,1 h; 3,4Ag/Ti: 3,2 h y el material TiO_2 sin tratar: 5,4 h.

La eficiencia para los materiales de Ag/Ti fue similar a la encontrada en la literatura [24]. Esta mejora puede explicarse por la habilidad de Ag^+ para captar electrones, lo cual reduce la recombinación de cargas y favorece la oxidación del colorante.

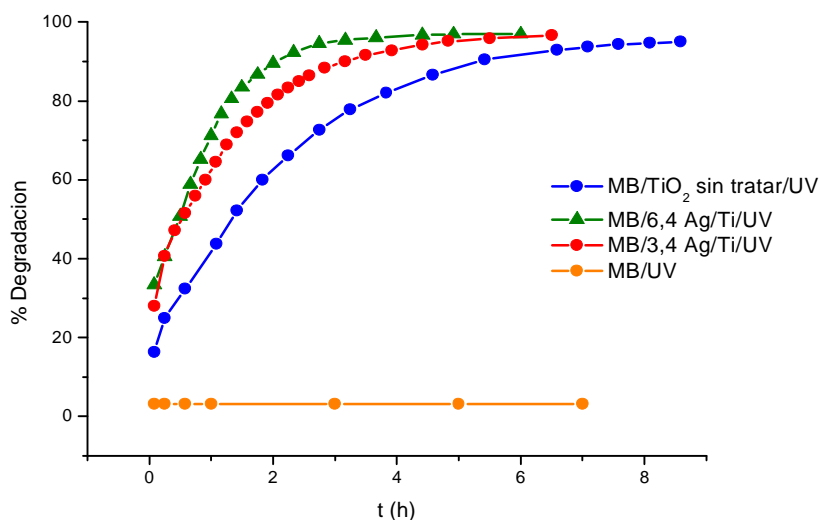


Figura 4.17: Degradación de MB sobre los materiales de TiO_2 estudiados.

Los datos de degradación se evaluaron de acuerdo a los modelos cinéticos explicados en el Capítulo 3. El modelo cinético de primer orden no ajustaba los datos experimentales con valores de coeficientes de correlación aceptablemente altos, por ese motivo no se muestran en este Capítulo.

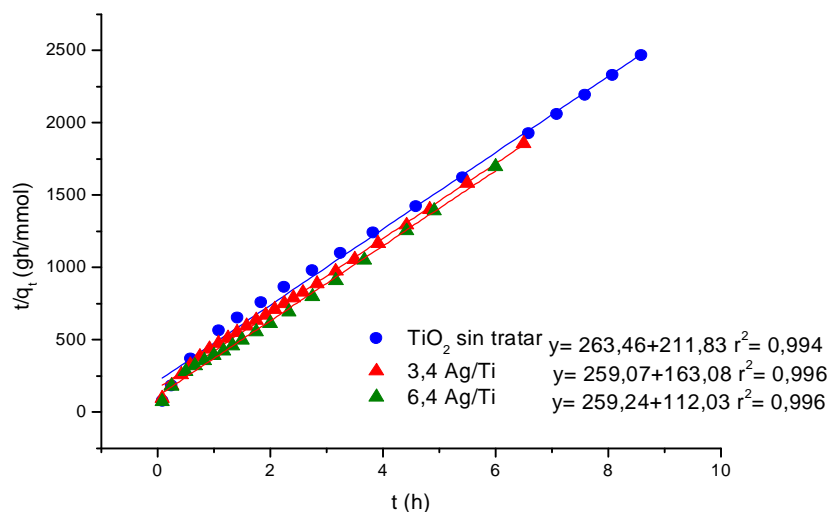


Figura 4.18: Modelo cinético de pseudo segundo orden para la degradación de MB sobre TiO_2 sin tratar y los materiales dopados con Ag.

Puede notarse en la Figura 4.18 que los datos cinéticos de degradación de azul de metileno ajustan a un modelo de pseudo segundo orden durante todo el intervalo de

tiempo y con buenos coeficientes de correlación. Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6: Parámetros cinéticos de degradación utilizando un modelo de pseudo segundo orden.

MATERIAL	q _{e2} (mmol/g) X1E -03	k ₂ (g/mmolh)	r ²
TiO ₂ sin tratar	3,79	327,67	0,994
3,4 Ag/Ti	3,85	411,56	0,996
6,4 Ag/Ti	3,85	599,88	0,996

Como puede verse en la Tabla 4.6, el material con mayor contenido de Ag es el que presenta una mayor velocidad de degradación, lo que se deduce a partir de los valores de las constantes de velocidad de degradación. Luego sigue el material con menor contenido de metal y por último TiO₂ sin tratar. Al aumentar la cantidad de Ag, la fotodegradación se ve favorecida gracias a las propiedades del metal Ag de aumentar la separación electrón-hueco y de esta manera evitar su recombinación.

4.9 CONCLUSIONES

El material TiO₂ sin tratar y los materiales híbridos dopados con Ag están compuestos por anatasa, rutilo y TiO, siendo rutilo el componente mayoritario. La estructura de los materiales híbridos se vuelve mas abierta mientras se incrementa la concentración del metal, como puede verse en las Figuras obtenidas por microscopía de barrido electrónico. Esto puede atribuirse a la inclusión de Ag (I) en las capas límites, debido a que Ag⁺ es mayor que Ti⁺⁴. Cuando se observan los materiales por TEM, el material sin tratar muestra una estructura fina, formado por aglomeración de pequeñas partículas (entre 5-14 nm de diámetro). La adición de Ag provoca un incremento en el tamaño de las placas, que se vuelven polidispersas. Se observa un incremento en la separación de las laminillas, al aumentar la concentración de Ag. Los análisis de la adsorción de N₂ del material sin tratar y los materiales híbridos muestran isothermas y gráficos t compatibles con materiales mesoporosos con poros en forma de láminas. El área específica de los materiales híbridos es mayor que el material sin tratar, y comparando los materiales híbridos se observa un aumento en el área al aumentar la concentración de Ag. Esto se debe probablemente a que la inclusión de los iones Ag entre las laminillas aumenta la separación de las mismas. La adsorción de N₂ sobre TiO₂ sin tratar y 6,4 Ag/Ti es mejor predicha por la ecuación de Langmuir que por

Freundlich, mientras que se observa el caso contrario para el material 3,4 Ag/Ti. Esto significa que la superficie de 3,4 Ag/Ti es más heterogénea que 6,4 Ag/Ti, lo cual es paradójico. Esto puede explicarse considerando que un incremento en el contenido de Ag provoca una separación entre las laminillas, entonces exponen más superficie de TiO_2 para la adsorción. Esto incrementa la proporción de TiO_2 a Ag_2O expuesta a la adsorción.

Los estudios de conductividad sobre materiales sólidos muestra que el valor de σ_0 para TiO_2 sin tratar es mucho menor que para los materiales híbridos dopados con Ag, reflejando la contribución relevante de los iones plata a la conductividad. La energía de activación para la conductividad es también mayor para los materiales dopados que para la muestra sin tratar. El valor promedio para los materiales híbridos es $E_a = 23,2 \pm 3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Asumiendo que la diferencia en E_a entre TiO_2 sin tratar y los materiales híbridos es significativa, el mayor valor para los últimos refleja la dificultad de movimiento de los iones Ag^+ (mayores que Ti^{+4}) a través de la matriz de TiO_2 .

Los datos experimentales para todos los adsorbentes utilizados ajustan las isothermas de Langmuir y Freundlich. Aunque no es muy común, hay una situación posible, en donde la isoterma de Langmuir ajusta bien la adsorción sobre una superficie heterogénea. La intensidad de la adsorción sobre 3,4 Ag/Ti decrece monótonamente cuando la temperatura se incrementa, pero existe un máximo a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ para TiO_2 sin tratar y 6,4 Ag/Ti. Para el material 3,4 Ag/Ti se observa un comportamiento intermedio. Esto puede significar que, en este adsorbente la adsorción es de naturaleza química a bajas temperaturas y principalmente de naturaleza física a altas temperaturas. Otra observación es que la intensidad de la adsorción es en general mayor en los materiales de TiO_2 dopados con Ag que en el material sin dopar.

La cinética de adsorción para 3,4 Ag/Ti es de pseudo segundo orden a todas las temperaturas estudiadas. Sin embargo para el material 6,4 Ag/Ti se observa una cinética que depende de una difusión intrapartícula para tiempos largos. Este cambio de mecanismo cinético podría deberse a que cuando la cantidad de Ag es mayor la adsorción se ve impedida, lo que provoca que el paso determinante de la velocidad sea la difusión.

Se comprobó además que la capacidad de degradación de azul de metileno sobre los materiales dopados con Ag es mayor que sobre TiO_2 sin tratar y que el material con mayor contenido de Ag fue el que presentó mejores propiedades degradativas.

Este hecho se debe a que al aumentar cantidad de Ag, se incrementa la separación de carga en TiO₂ siendo un factor crucial que afecta la eficiencia de la degradación bajo irradiación con luz ultravioleta. Se encontró que las cinéticas de degradación ajustaron de manera satisfactoria a un modelo de pseudo segundo orden.

4.10 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *Fundamentals and Applications*, Bkc Inc, Tokyo. (1999).
- [2] De Sun R, Nakajima A, Watanabe I, Watanabe T, Hashimoto K. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 136 (1-2) (2000) 111.
- [3] He C, Yu Y, Hu X, Larbot A. *Applied Surf. Sci.*, 200 (2002) 239-247.
- [4] Castillo S, Lopez T. *Appl. Catal. B Environ.*, 15 (1998) 203.
- [5] Kingedry W.D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics 2nd ed.*, Wiley, New York, (1976) 457.
- [6] Arabatzis I.M, Stergiopoulos T, Bernard M. C, Labou D, Neophytides S.G, Falaras P. *Appl. Catal., B: Environ.* 42 (2003) 187-201.
- [7] Zhao G, Kozuka H, Yoko T, *Thin Solid Films* 277 (1996) 147.
- [8] Hermann J. M, Tahiri H, Ait-Ichou Y, Lassaletta G, Gonzalez-Elipse A.R, Fernandez A, *Appl. Catal., B* 13 (1997) 219.
- [9] Liu Y, Liu C, Rong Q, Zhang Z. *Appl. Surf. Sci.* 220 (2003) 7.
- [10] Sobana N, Muruganadham M, Swaminathan M. *J.of Mol Catalysis A: Chemical* 258 (2006) 124-132.
- [11] Brandenburg K, *Diamond- Visual Crystal Information System. Version 2.1* (1999).
- [12] Waterhouse G. I. N, Bowmaker G. A, Metson J. B, *Phys. Chem. Phys.* 3 (2001) 3838
- [13] Shen Z. X, Kuok M. H, Tang S. H, Sherman W. F, *Spectrochim. Acta, Part A* 48 (1992) 1317
- [14] Ferraro J. R, Walker A, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 1273
- [15] *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.
- [16] Adamson A. W; Gast A. P. *Physical Chemistry of Surfaces, 6 th ed*, Wiley. New York, (1997) 336-338.
- [17] Radjy F, Sellevold E. J. *J. Colloid Interface Sci.*, 39 (2) (1972) 367-388.
- [18] Li X. S, Fryxell G. E, Wang C, Engelhard M. H. *Microporous Mesoporous Mat* 111 (2008) 639-642.
- [19] Speeding F. H, Gschneider K. *Handbook of Chemistry and Physics, 53 Ed.* CRC Press, Cleveland, Ohio, (1972) 17.

- [20] Adamson A. W, Gast A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., Wiley, New York, (1998) 393–394.
- [21] Hemenz P. C, Rajagopalan R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Dekker, New York, 3rd ed., (1997) 336-338.
- [22] Tunali S, Özcan A. S, Özcan A, Gedikbey T. *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 141.
- [23] Eren Z, Acar F. N, *Desalination* 194 (2006)
- [24] He C, Yu Y, Hu X, Larbot A. *Applied Surf. Sci.*, 200 (2002) 200-239.