

## 5.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente ha habido un gran interés en partículas de tamaño nanométrico [1]. Se han desarrollado muchos métodos para controlar el tamaño de las nanopartículas como por ejemplo con films de Langmuir-Blodgett [2], vesículas [3], microemulsiones inversas [4] y soportes de superficies activas [5].

Las microemulsiones de agua en aceite han sido exitosamente usadas para obtener partículas ultrafinas de tamaño controlado [6].

Las principales ventajas de las microemulsiones de agua en aceite son:

- ü Baja temperatura de reacción
- ü Nucleación uniforme
- ü Tiempos de procesamiento cortos, lo que previene la supersaturación de los reactivos.
- ü Además, las micelas inversas pueden proteger a las nanopartículas contra la agregación excesiva [7].
- ü No hay impurezas orgánicas en el producto final.

Las microgotas de agua rodeadas de surfactantes en una fase continua de hidrocarburo actúan como microreactores, para sintetizar nanopartículas cuyo crecimiento es controlado dentro de la gota de agua, dando lugar a una distribución de tamaños angosta.

## 5.2 OBJETIVOS

El objetivo en esta sección de la Tesis es evaluar la remoción (por adsorción y degradación) del colorante azul de metileno utilizando las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas vía microemulsión inversa de aerosol OT (AOT) ( $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ ) /hexano/agua. Además evaluar si la variación de la relación agua/surfactante afecta de alguna manera las propiedades del  $\text{TiO}_2$ , en especial las propiedades fotodegradativas.

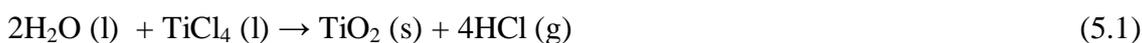
Como se estudió en la introducción de la Tesis, las industrias que procesan lana presentan efluentes ácidos mientras que en las industrias que se procesa algodón los efluentes presentan valores alcalinos de pH. Es por ello que se pretende llevar a cabo un estudio de la variación de las propiedades fotocatalíticas de  $\text{TiO}_2$  con respecto al pH de la solución y a la concentración del catalizador.

Para ello se estudió la fotodegradación de MB sobre  $\text{TiO}_2$  a pH 4,0, 8,0 y 10,0 mediante el uso de soluciones amortiguadoras.

Los materiales de  $\text{TiO}_2$  fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía de transmisión electrónica e isoterma de adsorción de nitrógeno.

### 5.3 PREPARACIÓN DE $\text{TiO}_2$ VÍA MICROEMULSIÓN INVERSA

La microemulsión inversa se prepara disolviendo 1,1276 g de AOT (99% suministrado por Sigma) en 0,46 mL de agua. Luego la mezcla anterior se deja 3 h para que se produzca la hidratación del surfactante. En este caso, la relación agua/surfactante (R) es igual a 10. Luego se agrega 80 mL de n-hexano (Carlo-Erba, p.a) y el sistema se sonica para producir la microemulsión. Luego se adiciona 1,4 mL de  $\text{TiCl}_4$  (Carlo Erba, 99%,  $\delta = 1,722 \text{ g/cm}^3$ ) y se deja 3 días bajo campana extractora de gases para que ocurra la siguiente reacción:



Para obtener las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  el exceso de HCl y n-hexano se eliminan por evaporación bajo vacío. El material resultante se deja 3 h en un tratamiento térmico a 70 °C en autoclave. De esta manera se obtiene un polvo blanco compuesto de nanopartículas de titanio rodeadas de AOT. El material luego se calcina durante 7 h a 540 °C con flujo de aire para la eliminación completa de componentes orgánicos.

La relación R se varió desde 10 hasta 30 cambiando la cantidad de agua adicionada al AOT en la síntesis. De esta manera se obtuvieron tres materiales de  $\text{TiO}_2$  que llamaremos R= 10; R= 20 y R= 30.

Para estudiar el comportamiento de adsorción y degradación de estos materiales se utilizó el colorante azul de metileno (MB). Para la adsorción de MB se utilizó una solución amortiguadora de pH 8,0 de fosfato sódico monobásico/fosfato sódico dibásico. Para los estudios de remoción de MB por degradación bajo la luz ultravioleta se utilizaron tres soluciones amortiguadoras de pH 4,0, 8,0 y 10,0 preparadas a partir de citrato de sodio/ácido cítrico; fosfato sódico monobásico/fosfato sódico dibásico; carbonato sódico /bicarbonato de sodio respectivamente.

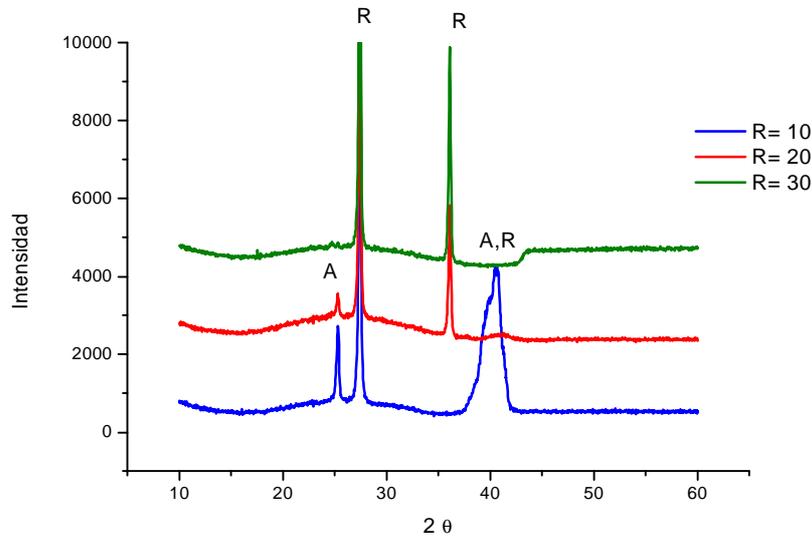
## 5.4 CARACTERIZACIÓN

### 5.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En la Figura 5.1 se muestra el difractograma de las tres muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizados a partir de una microemulsión inversa con diferentes relaciones agua/surfactante. Para una mejor visualización de los difractogramas se suma a los materiales R= 20 y R= 30, 2000 y 4000 unidades de intensidad, respectivamente.

De acuerdo a la Figura 5.1 para el caso de R= 10, el difractograma indica la presencia de la fase cristalina anatasa ( $2\theta = 25,2^\circ$  y  $54,2^\circ$ ) aunque también están presentes pequeñas cantidades de rutilo ( $2\theta = 27^\circ$  y  $35,9^\circ$ ). En R= 20, se observa un pequeño pico correspondiente a la fase anatasa ( $2\theta = 25,2^\circ$ ) y un aumento en la intensidad del pico de rutilo ( $2\theta = 27^\circ$  y  $35,9^\circ$ ). En R= 30 solo existen dos picos en  $2\theta = 27^\circ$  y  $35,9^\circ$ , indicando que el adsorbente de TiO<sub>2</sub> está compuesto sólo por la fase rutilo.

La composición de los diferentes materiales sintetizados fue determinado usando los patrones XRD y las correlaciones dadas por Zhang y Banfield [8].



**Figura 5.1:** Difractograma de los materiales de TiO<sub>2</sub> obtenidos vía microemulsión inversa.

La fracción en peso de rutilo ( $W_R$ ), anatasa ( $W_A$ ) y brookita ( $W_B$ ) en las muestras fue determinada con las siguientes ecuaciones:

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + A_B A_B} \quad (5.2)$$

$$W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + A_B A_B} \quad (5.3)$$

$$W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + A_R + A_B A_B} \quad (5.4)$$

Donde A<sub>A</sub>, A<sub>B</sub> y A<sub>R</sub> son las intensidades integradas de anatasa (121, 2θ= 25,44°), brookita (101, 2θ= 30,98°) y rutilo (111, 2θ= 27,54°) respectivamente, obtenidas de los patrones de XRD por deconvolución utilizando el programa Peak Fit.

Los coeficientes k<sub>A</sub>= 0,886 y k<sub>B</sub>= 2,721 fueron obtenidos a partir de referencias [8].

La composición cristalina de las muestras de TiO<sub>2</sub> obtenidas a partir de una microemulsión inversa, puede verse en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1:** Fases cristalinas de las muestras de TiO<sub>2</sub>.

Material	W <sub>A</sub>	W <sub>B</sub>	W <sub>R</sub>
TiO <sub>2</sub> R= 10	0,071	0	0,929
TiO <sub>2</sub> R= 20	0,036	0	0,964
TiO <sub>2</sub> R= 30	0	0	1

De la Tabla 5.1 se deduce que, aumentando la relación R (lo que sucede a medida que se incorpora agua), la cantidad de la fase cristalina anatasa decrece y la de rutilo aumenta en una forma lineal. Para el material R= 30 se obtiene solo rutilo.

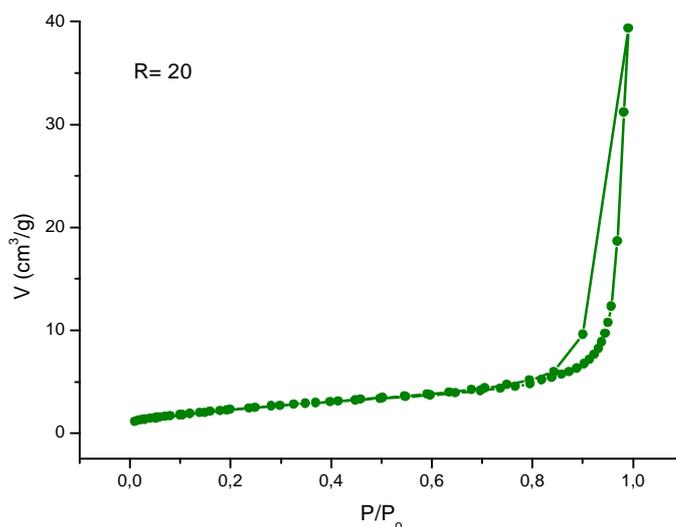
Puede inferirse que el agua juega un rol importante en las fases cristalinas presentes en el TiO<sub>2</sub> obtenido a partir de una microemulsión inversa. Con un incremento en la cantidad de la misma, la intensidad de los picos de anatasa decrece y finalmente desaparece, mientras que la intensidad de los picos de rutilo se incrementa y se vuelve más angosta, indicando un incremento en la cristalinidad.

Por una comparación de los patrones de XRD se deduce que se obtiene una mejor cristalinidad cuando la relación es R= 30. Este hecho parecería indicar que la transición anatasa rutilo ocurriría a R= 20.

#### 5.4.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

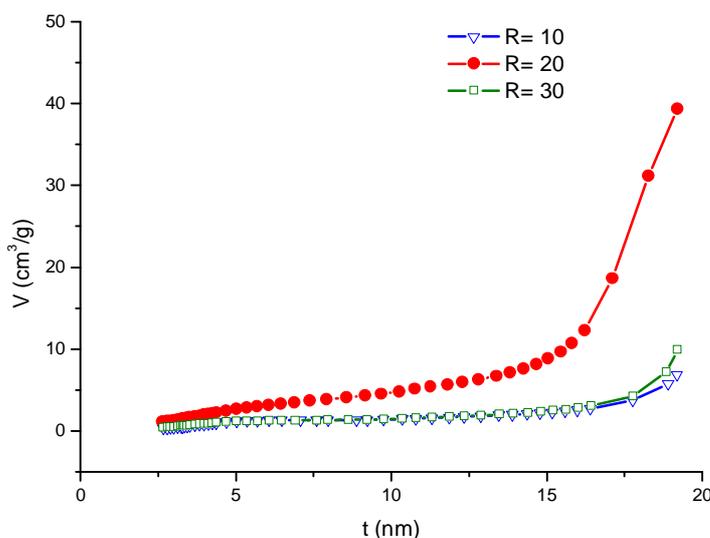
Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para todas las muestras estudiadas muestran una isoterma típica de tipo IV, la cual se caracteriza por una curva de

histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. Este tipo de isothermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos industriales. Presenta un importante incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativamente intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas [9]. En la Figura 5.2 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para el material R= 20.



**Figura 5.2:** Isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  del material  $\text{TiO}_2$  R= 20

Los gráficos t, como pueden verse en la Figura 5.3 muestran la apariencia de materiales con poros en forma de ranuras (laminillas apiladas) y en consecuencia el radio de poros debe ser tomado como la mitad de separación entre laminillas.



**Figura 5.3:** Gráficos t de  $\text{TiO}_2$  R= 10, 20 y 30.

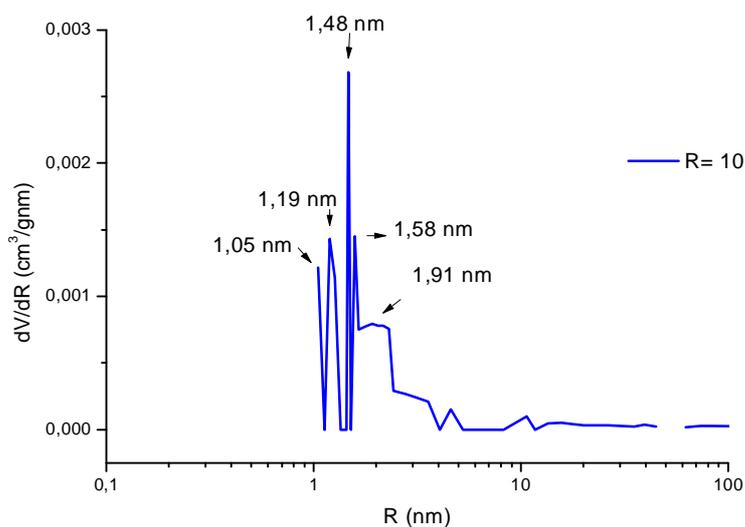
A partir de estos gráficos pueden obtenerse determinados parámetros como: área superficial específica, radio medio de poro y volumen de poro los cuáles se resumen en la Tabla 5.2.

Las áreas específicas de los materiales de  $TiO_2$  para  $R= 10$ ,  $R= 20$  y  $R= 30$  son 3,884, 8,212 y 3,829  $m^2/g$  respectivamente. Estos hechos concuerdan con trabajos publicados que reportan que el tamaño de la micela inversa depende de la cantidad de agua en la solución [10].

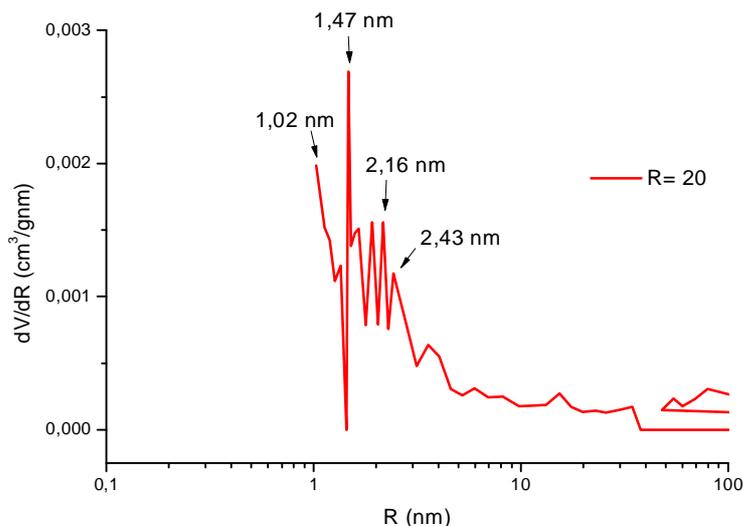
**Tabla 5.2:** Área superficial, radio medio de poro, volumen medio de poro de las muestras de  $TiO_2$ .

$TiO_2$	Area superficial BET ( $m^2/g$ )	Radio medio de poro ( $\text{Å}$ )	Volumen medio de poro ( $cm^3/g$ )
R= 10	3,88	92,57	0,0089
R= 20	8,21	234,91	0,048
R= 30	3,83	118,80	0,011

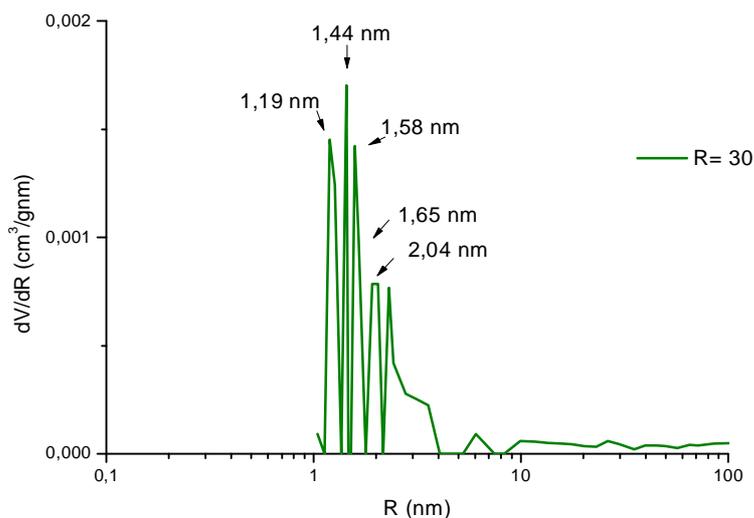
Las Figuras 5.4 A, B y C muestran la distribución del radio de los poros de los tres materiales adsorbentes de  $TiO_2$ . Los poros de los mismos son del tamaño de mesoporos, según la definición de la IUPAC (entre 1-25 nm).



**Figura 5.4 A:** Distribución de tamaños de poro de  $TiO_2$  R= 10.



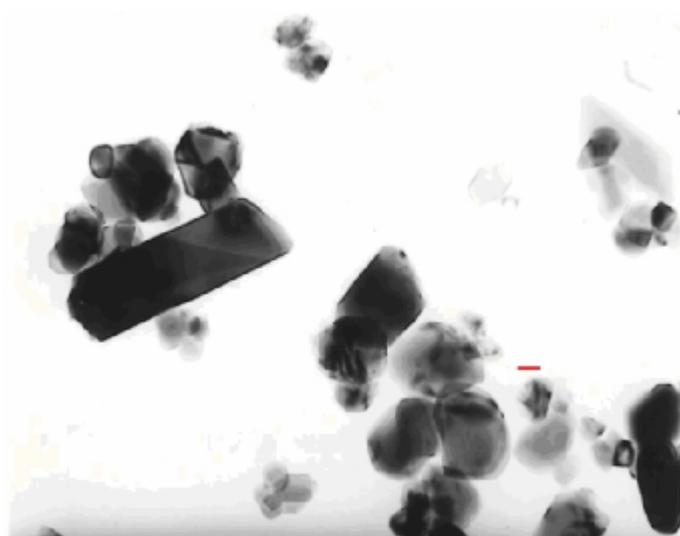
**Figura 5.4 B:** Distribución de tamaños de poro de  $\text{TiO}_2$   $R=20$ .



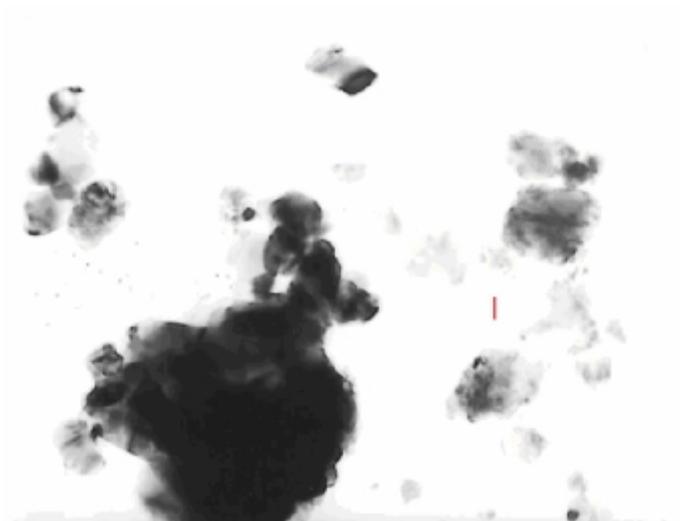
**Figura 5.4 C:** Distribución de tamaños de poro de  $\text{TiO}_2$   $R=30$ .

### 5.4.3 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (TEM)

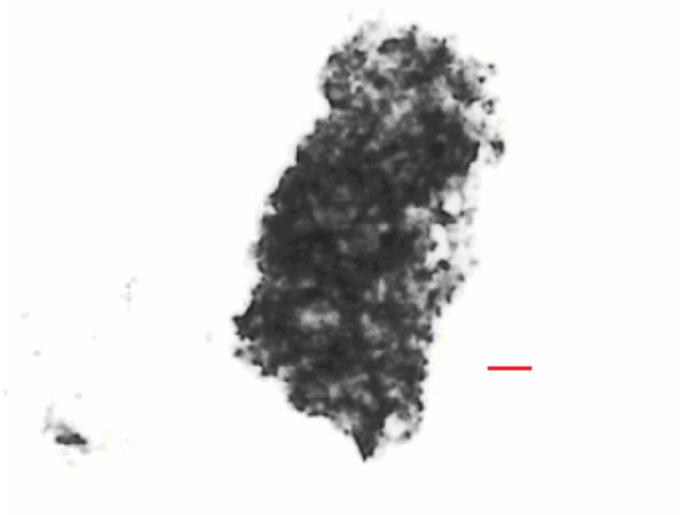
Las micrografías TEM que se observan en las Figuras 5.5 A, B y C para los tres materiales de  $\text{TiO}_2$  obtenidos a partir de la microemulsión inversa de AOT/hexano/agua ( $R=10$ ,  $R=20$  y  $R=30$ ) están en concordancia con la existencia de una estructura laminar, con poros en forma de láminas.



**Figura 5.5 A:** Fotografía TEM de R= 10. La barra representa 107 nm.



**Figura 5.5 B:** Fotografía TEM de R= 20. La barra representa 107 nm.



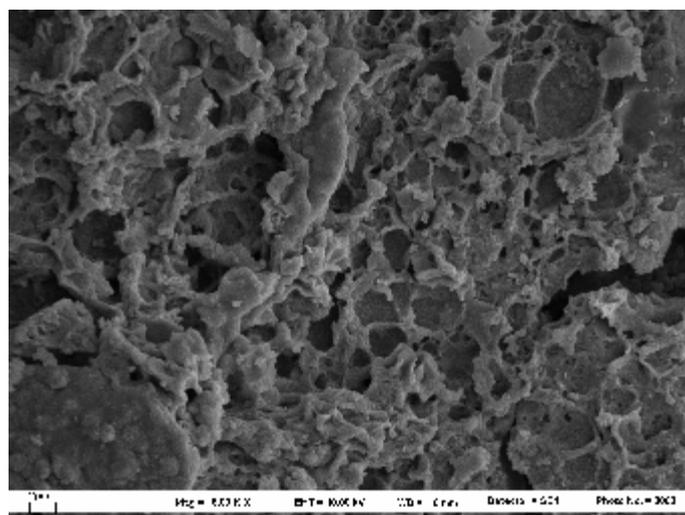
**Figura 5.5 C:** Fotografía TEM de R= 30. La barra representa 100 nm.

Para  $R=10$  puede observarse que las partículas tienen forma casi esférica y tamaño uniforme, aunque pueden verse algunos cristales. Las partículas parecerían estar formadas por cristales pequeños y compactos. Cuando  $R$  aumenta el agua adicional se incluye dentro de la micela inversa, la cual se hincha y genera partículas de  $\text{TiO}_2$  mayores ( $R=20$ ). Dichas partículas se ven parcialmente aglomeradas mostrando un incremento de la porosidad si se compara con el material de  $\text{TiO}_2$   $R=10$ . Sin embargo, con un nuevo incremento en la cantidad de agua como ocurre en el material  $R=30$ , se produce una aglomeración de partículas, lo cual puede comprobarse en la Figura 5.5 C.

Se ha informado en numerosos artículos acerca de la dificultad de controlar la aglomeración de las partículas de  $\text{TiO}_2$  cuando se sintetizan a partir de una microemulsión inversa. Sin embargo es posible que la misma sea controlada a bajas concentraciones de agua, como puede verse para los materiales  $R=10$  y  $R=20$  [10].

#### 5.4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

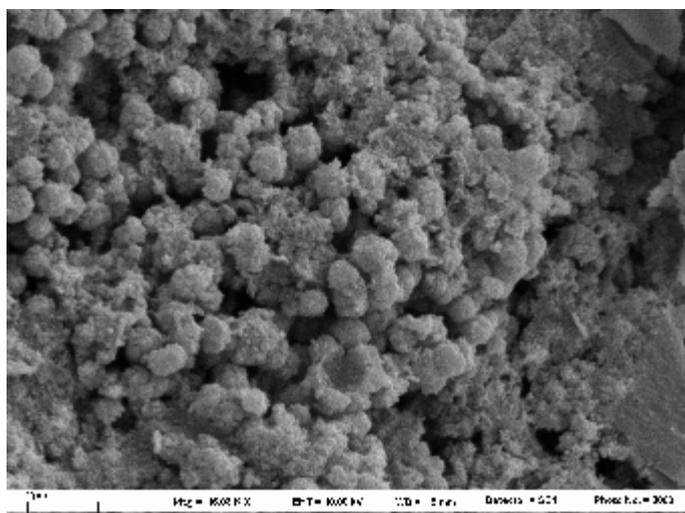
Las micrografías SEM de las Figuras 5.6 muestran que cuando la cantidad de agua aumenta desde  $R=10$  hasta  $R=30$  se produce una conversión de la microemulsión, desde una micela inversa ( $R=10$  y  $R=20$ ) hasta la transformación en un sistema bicontinuo. Esto está relacionado con el tamaño de la partícula.



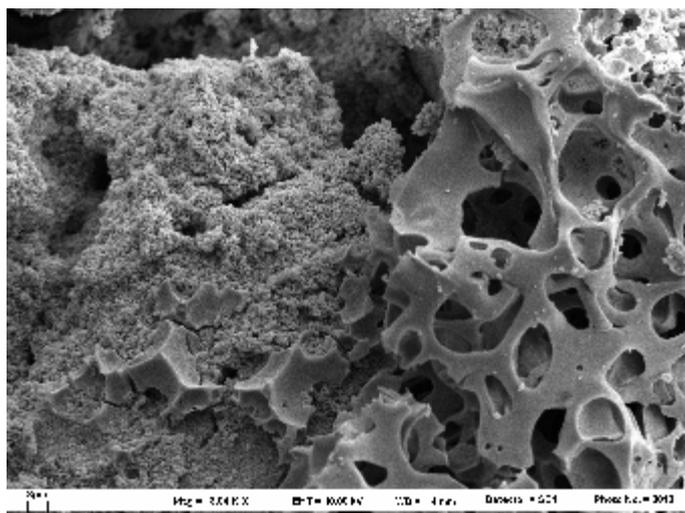
**Figura 5.6 A:** SEM de  $\text{TiO}_2$ ,  $R=10$ .

En  $R=10$  (Figura 5.6 A) hay gotitas de agua en aceite. En  $R=20$  (Figura 5.6 B), cuando la cantidad de agua es mayor, hay un incremento en el tamaño de partícula, como era de esperar. En el material  $R=30$  (Figura 5.6 C) tanto el agua como el aceite

son continuos, como en una esponja. La estructura puede ser una fase laminar deforme. Todavía no se conoce la naturaleza exacta de esa estructura.



**Figura 5.6 B:** SEM de  $\text{TiO}_2$ , R= 20.



**Figura 5.6 C:** SEM de  $\text{TiO}_2$ , R= 30.

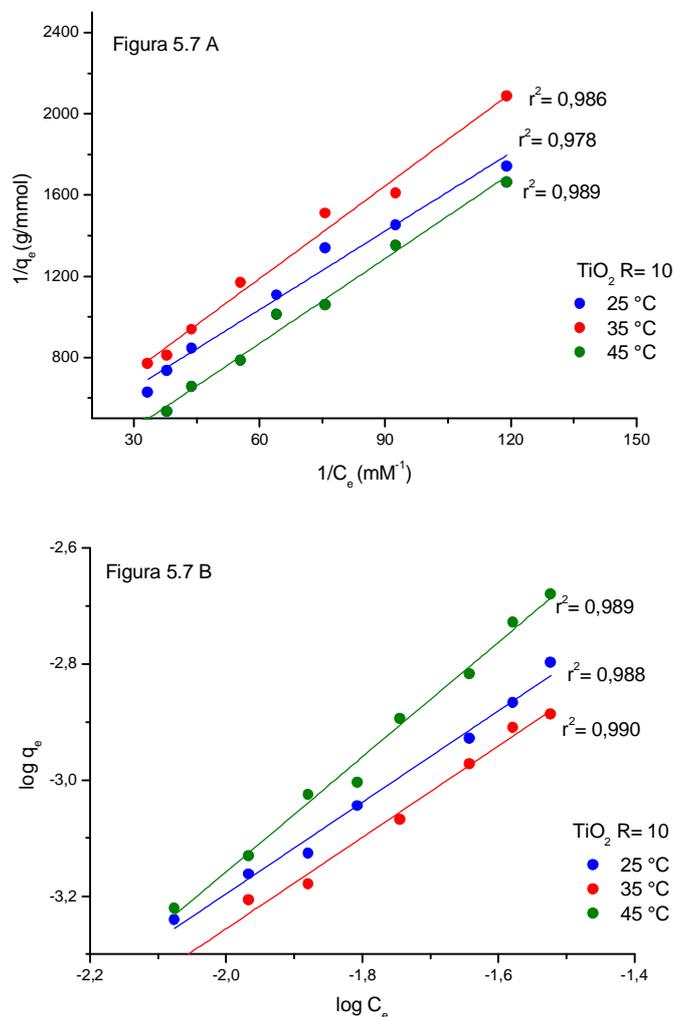
## 5.5 ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

Para estudiar las características adsorbentes de los materiales sintetizados se utilizó el colorante azul de metileno (MB). El pH se mantuvo constante (8,0) mediante el uso de una solución amortiguadora de fosfato monosódico/fosfato di sódico.

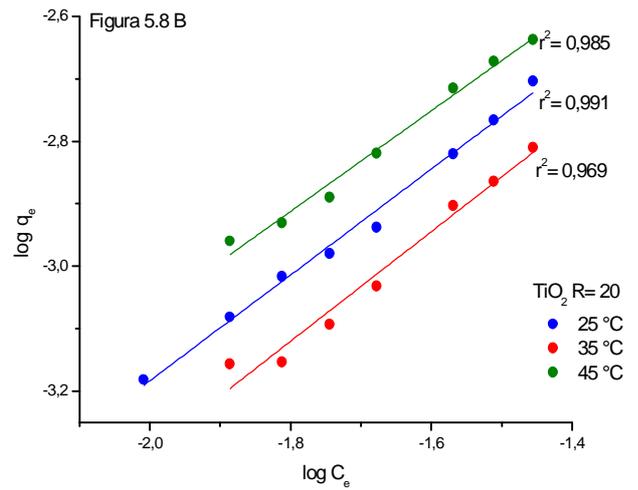
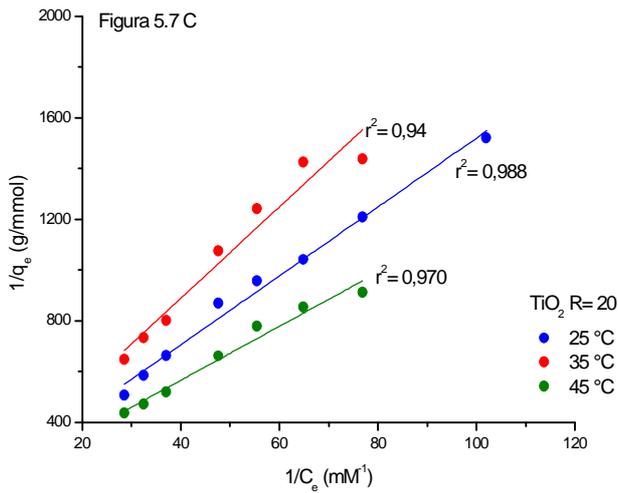
De las isotermas de adsorción obtenidas, las cuales se muestran en el Apéndice 2 (Figura 1-3) puede notarse que la adsorción de azul de metileno es mayor para el caso del material R= 20 y los valores son muy similares para los materiales R= 10 y R= 30. Este hecho podría deberse a que el material  $\text{TiO}_2$  R= 20 es el que presenta un valor de

área específica (Tabla 5.2) bastante mayor que para los otros dos materiales, los cuales tienen aproximadamente el mismo valor. Apparently, the crystalline phases present in the adsorbent materials would not have a significant influence on the amount of methylene blue adsorbed.

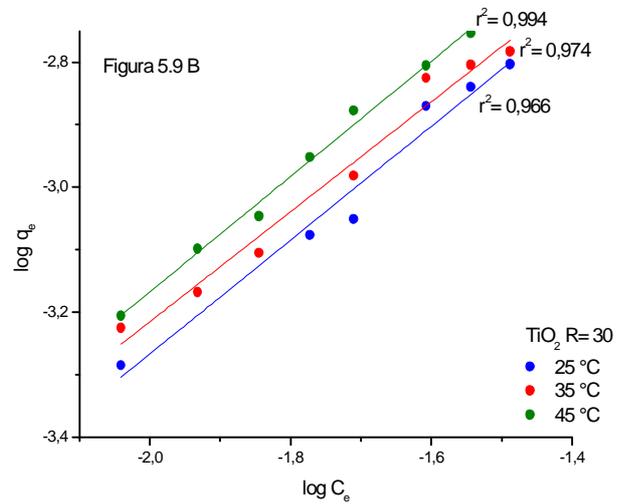
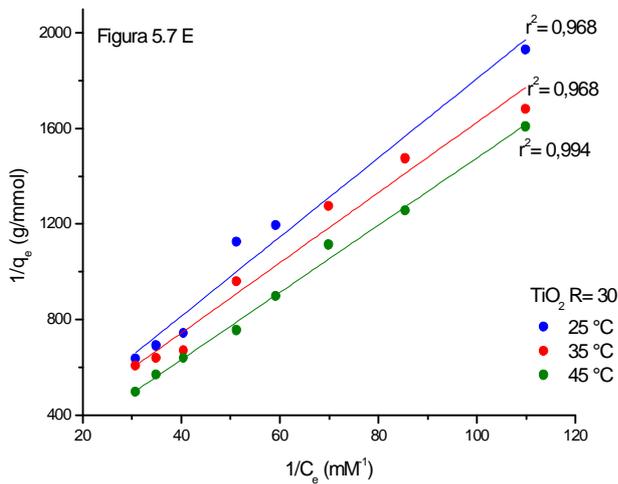
To evaluate the mechanism of the dye adsorption and analyze the effect of temperature on the adsorption capacity, the experimental data obtained (which are presented in Appendix 2) were plotted using the Langmuir and Freundlich equations, as can be observed in Figures 5.7, 5.8 and 5.9 A and B respectively. The parameters obtained are summarized in Table 5.3.



**Figura 5.7:** Isotermas de adsorción de MB sobre R= 10 (A) Langmuir (B) Freundlich.



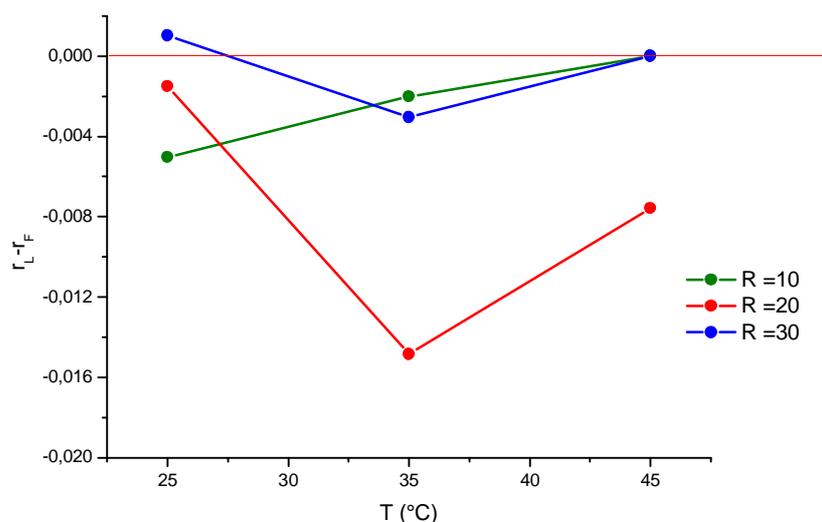
**Figura 5.8:** Isoterma de adsorción de MB sobre R= 20 (A) Langmuir, (B) Freundlich.



**Figura 5.9:** Isoterma de adsorción de MB sobre R= 30 (A) Langmuir (B) Freundlich.

En la Figura 5.10 se grafica la diferencia entre los coeficientes de correlación ( $r$  Langmuir ( $r_L$ )- $r$  Freundlich ( $r_F$ )) en función de la temperatura. Esto permite determinar cuál es la isoterma de adsorción que representa mejor los datos experimentales correspondientes al colorante azul de metileno.

En general, cuando  $\Delta r$  es positivo significa que la representación de los datos ajusta mejor con la isoterma de Langmuir que con la de Freundlich.



**Figura 5.10:** Diferencia entre los coeficientes de correlación de los ajustes de Langmuir y Freundlich de los datos experimentales de MB sobre los diferentes materiales de  $TiO_2$ .

**Tabla 5.3:** Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich aplicadas a los datos experimentales para la adsorción de MB sobre  $TiO_2$  (R= 10, 20 y 30) a diferentes temperaturas.

<b>R= 10</b>	$q_{mon}$ (mmol/g)	$K_L$ ( $dm^3/mmol$ )	$r^2$	n	$K_F$	$r^2$	$\Delta r$
25 °C	3,81E-03	2,04E+01	0,978	1,26	0,0239	0,988	-0,0050
35 °C	3,62E-03	1,82E+01	0,986	1,27	0,0207	0,990	-0,0020
45 °C	0,03132	2,29E+00	0,989	1,01	0,0659	0,989	0
<b>R= 20</b>							
25 °C	6,14E-03	1,20E+01	0,988	1,17	0,0325	0,991	-0,0015
35 °C	5,94E-03	9,35E+00	0,940	1,14	0,0288	0,969	-0,0148
45 °C	7,12E-03	1,32E+01	0,970	1,24	0,244	0,985	-0,0075
<b>R= 30</b>							
25 °C	6,64E-03	9,09E+00	0,968	1,09	0,0354	0,966	0,0010
35 °C	6,47E-03	1,05E+01	0,968	1,13	0,0355	0,974	-0,0030
45 °C	0,01483	4,79E+00	0,994	1,08	0,0478	0,994	0

Para R= 10 y R= 20,  $\Delta r$  es negativo a todas las temperaturas lo que significa que los datos experimentales para la adsorción de azul de metileno son mejor predichos por la isoterma de Freundlich que por la de Langmuir. Esto significa que la superficie adsorbente no es homogénea y que los diferentes sitios de adsorción no son

energéticamente equivalentes, lo que estaría de acuerdo con la presencia de más de una fase cristalina, anatasa y rutilo.

En cambio se observa un comportamiento diferente para el material R= 30. A excepción de la temperatura 35 °C, tanto a 25 como a 45 °C los datos experimentales ajustan de mejor manera con la isoterma de Langmuir, lo que podría deberse a que la superficie en R= 30 está compuesta solo por la fase cristalina rutilo.

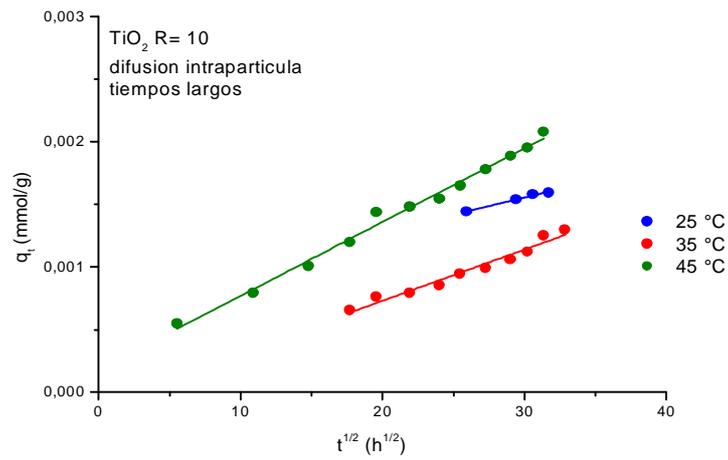
## 5.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La adsorción de MB sobre los materiales de  $TiO_2$  se produce en dos etapas, la primera etapa en un período de tiempo corto  $t < 200$  horas y otra etapa a tiempos entre 200-1000 horas. A modo de ejemplo se muestra una Figura de la cantidad adsorbida de MB en función del tiempo (Figura 1) en el Apéndice 3, para el material de  $TiO_2$  R= 10 a 45 °C. Los datos experimentales correspondientes a la adsorción de MB a tiempos largos, se ajustaron con la ecuación de difusión parabólica, como se muestra en las Figuras 5.11, 5.12 y 5.13. Se encontró a todas las temperaturas 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 azul de metileno. El hecho que las líneas representadas en la Figura no pasen por el origen es indicativo que aunque el proceso de difusión está envuelto en el proceso de adsorción de MB, no es sólo el único paso que controla la velocidad. La difusión intrapartícula predomina por tiempos más cortos cuando el adsorbente cambia de R= 10 a R= 30. Esta situación puede relacionarse con el incremento de porosidad que se observó en las imágenes TEM y SEM cuando el material de  $TiO_2$  variaba desde R= 10 hasta R= 30. Los sitios de adsorción externa pueden reducir su influencia frente a los sitios internos, y la difusión intrapartícula es el mecanismo dominante de la velocidad de adsorción del colorante MB.

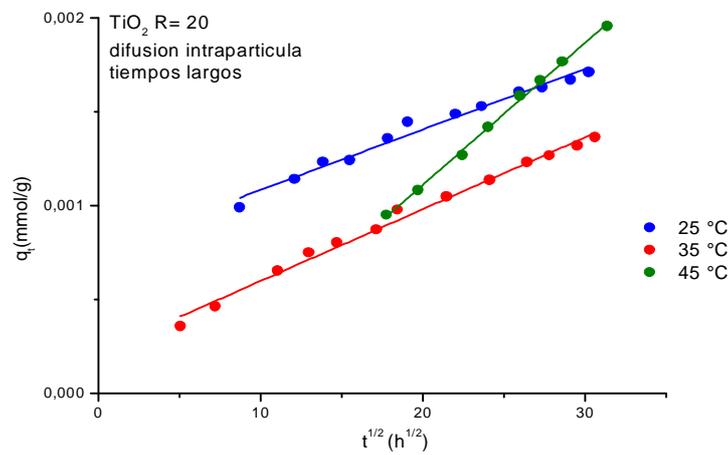
La Tabla 5.4 muestra los parámetros de difusión obtenidos para la adsorción de MB a todas las temperaturas de trabajo estudiadas.

Sin embargo a tiempos cortos los datos experimentales ajustan de manera satisfactoria a un modelo de pseudo segundo orden para todas las temperaturas de trabajo.

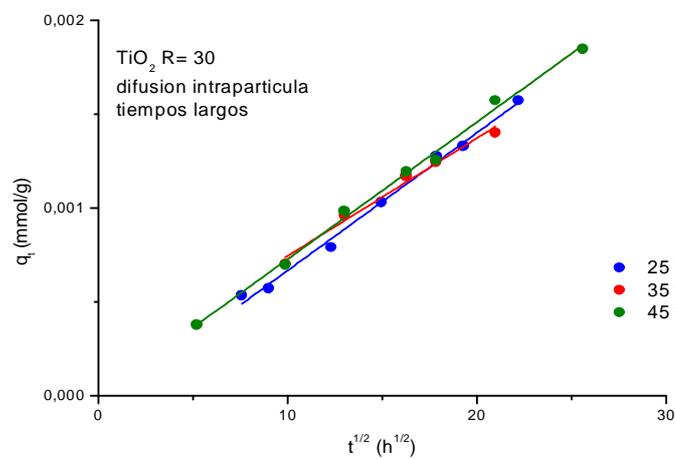
La Tabla 5.5 muestran los coeficientes de correlación obtenidos para la cinética de pseudo segundo orden. Los valores de  $r^2$  que no se presentan en dichas Tablas se deben a que solo se contaba con dos puntos experimentales.



**Figura 5.11:** Modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de MB sobre  $\text{TiO}_2$  R= 10.



**Figura 5.12:** Modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de MB sobre  $\text{TiO}_2$  R= 20.



**Figura 5.13:** Modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de MB sobre  $\text{TiO}_2$  R= 30.

**Tabla 5.4:** Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para la adsorción de MB sobre  $TiO_2$ .

$TiO_2$ R= 10	$k_{diff}$ (mmol/gh <sup>1/2</sup> )	$r^2$
25 °C	$3 \times 10^{-5}$	0,989
35 °C	$4 \times 10^{-5}$	0,967
45 °C	$6 \times 10^{-5}$	0,991
$TiO_2$ R= 20	$k_{diff}$ (mmol/gh <sup>1/2</sup> )	$r^2$
25 °C	$3 \times 10^{-5}$	0,984
35 °C	$4 \times 10^{-5}$	0,992
45 °C	$7 \times 10^{-5}$	0,998
$TiO_2$ R= 30	$k_{diff}$ (mmol/gh <sup>1/2</sup> )	$r^2$
25 °C	$7 \times 10^{-5}$	0,994
35 °C	$6 \times 10^{-5}$	0,986
45 °C	$7 \times 10^{-5}$	0,996

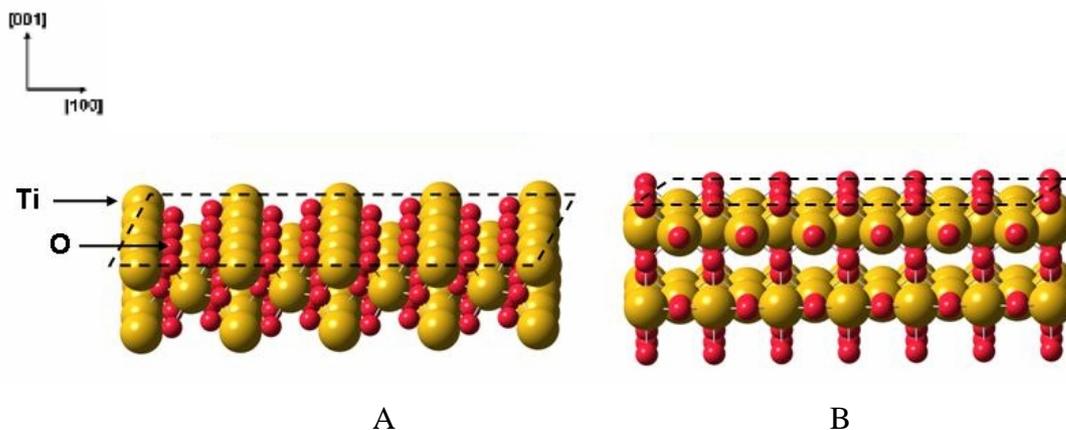
**Tabla 5.5:** Coeficientes de correlación obtenidos para el modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de MB sobre  $TiO_2$ .

	R= 10, $r^2$	R= 20, $r^2$	R= 30, $r^2$
25 °C	0,997	0,996	0,997
35 °C	0,998	-----	0,988
45 °C	-----	0,992	----

Como puede notarse en la Tabla 5.4, los materiales R= 10 y R= 20 no presentan diferencias significativas en los valores de las constantes de velocidad difusional, lo cual podría deberse a que los ambos materiales presentan características muy parecidas en cuanto a las fases cristalinas presentes. Además se observa que incrementando la temperatura se incrementa la velocidad de difusión del colorante MB a través de las capas límites y en los poros internos de las partículas de los adsorbentes, como resultado de la reducción de la viscosidad de la solución. Se encontraron resultados similares en la literatura [11].

Sin embargo para el material R= 30, el cual está compuesto sólo por la fase cristalina rutilo pareciera no haber diferencia significativa en los valores de las constantes de difusión con el aumento de la temperatura. Además dichos valores son bastante más elevados que los correspondientes para los materiales compuestos por anatasa y rutilo indicando una mayor velocidad de difusión del MB sobre la fase rutilo lo que podría estar asociado a un mayor tamaño de poros. En la Figura 5.14 se realizó

un modelado de la superficie de rutilo. También podría ser que el plano del rutilo más expuesto es el 110, el cuál presenta átomos de oxígeno más expuestos lo cual favorece la interacción con el colorante azul de metileno.

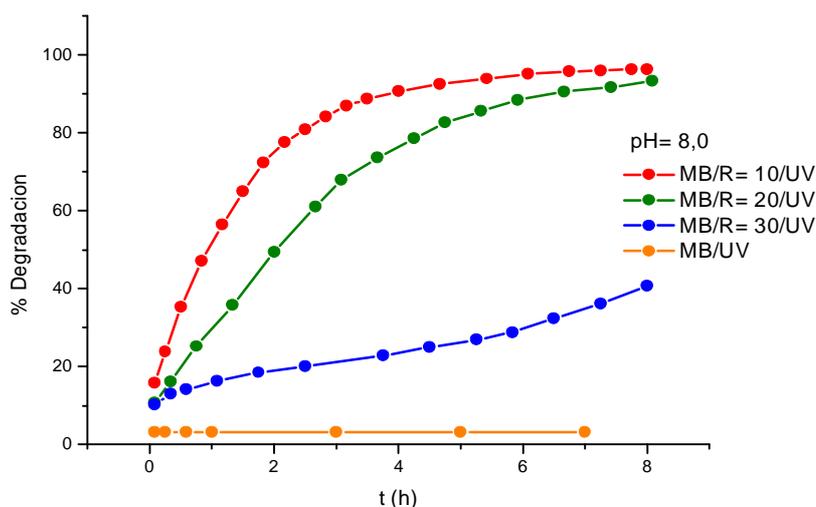


**Figura 5.14:** Superficie de rutilo (A): Plano 001, (B): Plano 110.

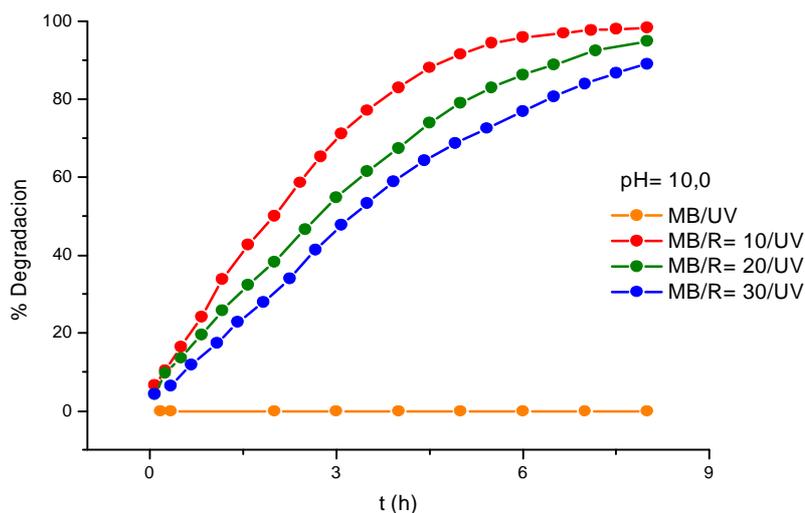
## 5.7 FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO

En las Figuras 5.15 A, B y C se muestra la degradación del colorante azul de metileno, para todos los materiales de  $\text{TiO}_2$ , en función del pH del medio. Las soluciones se mantuvieron a pH constante mediante soluciones amortiguadoras las cuales se especifican en cada Figura. La concentración de colorante MB en todos los casos es de 0,036 mM. También se realizó un estudio de la degradación del colorante en ausencia de material adsorbente. En estas condiciones, a pH 4,0 y a pH 10,0 no se detectó degradación del mismo mientras que a pH 8,0 se alcanza una degradación del 4%.

De acuerdo a las Figuras 5.15 A, B y C, es evidente que la degradación de MB es mayor para valores de pH alcalinos. Es sabido que las propiedades eléctricas de la superficie del  $\text{TiO}_2$  varían con el pH del medio. En solución acuosa, el  $\text{TiO}_2$  es anfotérico [12]. La superficie de  $\text{TiO}_2$  estará negativamente cargada y adsorberá fácilmente especies catiónicas cuando pH es alcalino ( $\text{Ti-OH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{TiO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ). En condiciones ácidas, el colorante MB no se adsorbe fácilmente sobre la superficie de  $\text{TiO}_2$  debido a repulsiones electrostáticas entre el adsorbente y el colorante. En la Figura 5.15 C se demuestra que el máximo poder de degradación a pH 4,0 es de 45 % en 8 h para el material R= 20, el cual posee mayor valor de área superficial.



**Figura 5.15 A:** Degradación de MB en los materiales de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{pH}= 8,0$ . (Buffer: fosfato sódico monobásico/fosfato sódico dibásico).

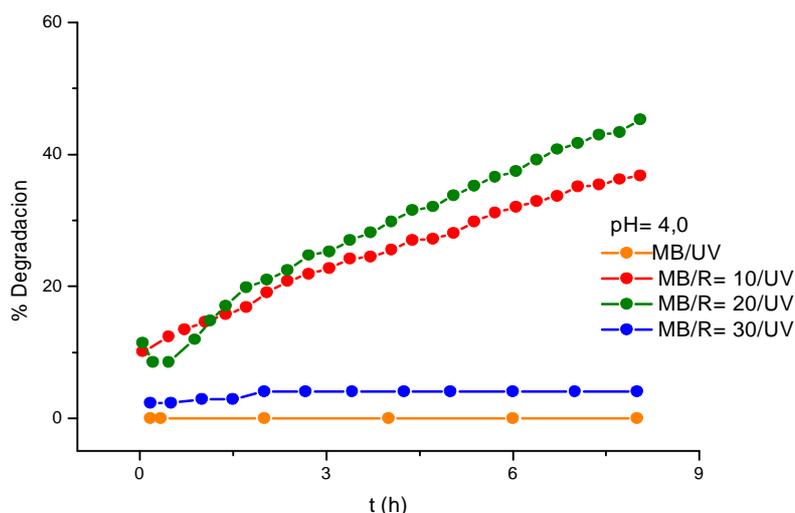


**Figura 5.15 B:** Degradación de MB en los materiales de  $\text{TiO}_2$  a  $\text{pH}= 10,0$ . (Buffer: carbonato sódico/bicarbonato sódico).

A valores de  $\text{pH}$  alcalinos ( $\text{pH } 8,0$  y  $\text{pH } 10,0$ ), se verifica que la remoción de MB es aproximadamente del 100 %. El material que presenta mayor capacidad de degradación en estas condiciones es  $R= 10$ , alcanzando una remoción del 98% en 7,5 h. La mayor eficiencia de degradación en  $\text{pH}$  alcalino puede atribuirse a la mayor generación de radicales  $\text{OH}^\cdot$  en el material de  $\text{TiO}_2$  con el incremento en la concentración de los iones hidroxilo. El material que presenta la actividad fotocatalítica mas baja a valores de  $\text{pH}$  alcalino es  $R= 30$ . Esto significa que las fases cristalinas

presentes en el material afectan considerablemente el poder de degradación de  $TiO_2$ , contrariamente a lo que sucedía en la adsorción de MB.

Es evidente que mientras mayor es el contenido de anatasa en  $TiO_2$  mayor es su poder fotodegradativo (como ocurre en  $R= 10$ ), mientras que si la fase cristalina presente es sólo rutilo la actividad fotodegradativa es más débil, como es el caso de  $R= 30$ . Este material no sería útil para aplicaciones prácticas. El orden en cuanto a actividad fotocatalítica es el siguiente:  $R= 10 > R= 20 > R= 30$ .



**Figura 5.15 C:** Degradación de MB en los materiales de  $TiO_2$  a  $pH= 4,0$ . (Buffer: ácido cítrico/citrato sódico).

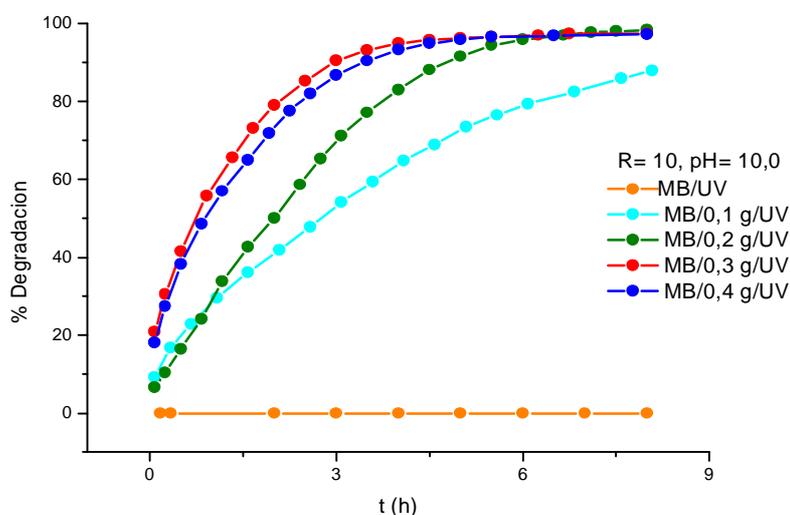
Como se puede observar en la Tabla 5.2, el material de  $TiO_2$  que presenta el mayor valor de área superficial es  $R= 20$ . Se esperaría que sea el material con mayor capacidad de remoción del colorante, lo que ocurre en medio ácido. Sin embargo, en medio alcalino su comportamiento fotocatalítico es intermedio, lo que nos hace suponer que en este caso el valor de área superficial no tendría un efecto predominante con la descomposición de MB. Aparentemente mientras mayor es la cantidad de anatasa presente en la muestra de  $TiO_2$ , mayor es la capacidad de degradación de MB debido a la baja recombinación de los electrones/hueco que presenta dicha fase. Este resultado es consistente con otros resultados encontrados en literatura [13].

### 5.7.1 EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL FOTOCATALIZADOR

En la Figura 5.16 se observa el efecto que presenta la variación de la concentración de  $\text{TiO}_2$  sobre la capacidad de degradación del colorante MB. Para ello se utilizó el material R= 10 al pH donde se encontró anteriormente la mayor capacidad de remoción del colorante, es decir a pH= 10,0.

Se emplearon diferentes cantidades de catalizador, desde 0,1 hasta 0,4 g con 10 mL de solución de colorante. La concentración utilizada de MB fue de 0,036 mM.

De la Figura 5.16 se deduce que cuándo se aumenta la concentración de catalizador desde 0,1 hasta 0,3 g, la capacidad de degradación aumenta, mientras que cuándo están presentes 0,4 g del adsorbente, no se observa un aumento en la remoción del colorante, como se esperaría. Este hecho puede explicarse debido a la posible agregación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  a altas concentraciones, lo que origina una disminución en el número de sitios activos accesibles. Además, a dosis altas de  $\text{TiO}_2$ , la intensidad de la luz UV incidente se atenúa por causa de la reducción en la penetración de la luz y un incremento en la dispersión de la misma [14].



**Figura 5.16:** Degradación de MB sobre  $\text{TiO}_2$  R= 10 con diferentes cantidades de catalizador.

## 5.8 CONCLUSIONES

Se sintetizaron tres materiales de  $\text{TiO}_2$  vía microemulsión inversa con diferente relación R (relación [agua]/ [surfactante]). R se varió desde 10 hasta 30 cambiando la cantidad de agua adicionada al AOT en la síntesis. Tanto el material R= 10 como el de R= 20 están compuestos por las fases cristalinas anatasa y rutilo, aunque en R= 20 la intensidad de los picos de anatasa decrece mientras que la de los de rutilo aumenta.

Cuándo R= 30 el material adsorbente solo está compuesto de la fase rutilo. La adsorción de N<sub>2</sub> para todos los materiales de TiO<sub>2</sub> muestra una isoterma típica de tipo IV. Este tipo de isoterma es característica de materiales mesoporosos. Los gráficos t muestran la apariencia correspondiente a materiales con poros en forma de láminas y esto es confirmado por microscopía de transmisión electrónica. Las micrografías SEM, muestran que cuándo la cantidad de agua aumenta desde R= 10 hasta R= 30 la microemulsión se transforma en un sistema bicontinuo. La adsorción de MB sobre los materiales de TiO<sub>2</sub> se produce en dos etapas bien marcadas, la primera etapa en un período de tiempo corto  $t < 200$  horas y otra etapa lenta y limitante de la velocidad entre 200-1000 horas. Se encontró a todas las temperaturas 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 azul de metileno a tiempos largos mientras que a tiempos cortos prevalece una cinética de pseudo segundo orden. Además se estudió el efecto del pH en la degradación del colorante azul de metileno. Es evidente que la degradación de MB aumenta para valores de pH alcalinos debido a que se favorece la formación del radical OH<sup>·</sup>. Además se observó que las fases cristalinas de la superficie adsorbente juegan un papel muy importante en la descomposición del colorante. Se emplearon diferentes cantidades de catalizador desde 0,1 hasta 0,4 g cada 10 mL de solución de colorante. A altas concentraciones de catalizador la descomposición del colorante disminuye, lo cual puede explicarse debido a la posible agregación de las partículas de TiO<sub>2</sub> a altas concentraciones, lo que origina una disminución en el número de superficie activa.

## **5.9 BIBLIOGRAFÍA**

[1] Kamat P. V. *Chem. Rev.* 93 (1993) 267.

- [2] Yi K.C, Fendler J. H. *Langmuir* 6 (1990) 1519.
- [3] Youn H. C, Baral S, Fendler J.H. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 6320.
- [4] Fendler J. H. *Chem. Rev.* 87 (1987) 877.
- [5] Petit C, Lixon P, Pileni M. P. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1598.
- [6] Herring H, Hempelmann R. *Mater. Lett.* 27 (1996) 287
- [7] Chung H. L, Wei H. W, Rohidas B. K. *J Hazard Mater.* 154 (2008) 649-654.
- [8] Zhuang H, Banfield J. F. *J. Phys. Chem. B,* (2000) 3481-348.
- [9] 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.
- [10] Lee M. S, Lee G. D, Ju C. S, Hong S. S. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88 (2005) 389-401.
- [11] Dogan M, Alkan M, Türkyilmaz A, Özdemir Y, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 141.
- [12] Zhao J, Hidaka H, Takamura A, Pelizzetti E, Serpon N. *Langmuir* 9 (1993) 1646-1650.
- [13] Turchi C. S, Ollis D. F. *J. Catal.* 122 (1990) 178.
- [14] Wong C. C, Chu W. *Chemosphere* 50 (2003)981-987.