

6.1 INTRODUCCIÓN

Los colorantes de acridina (Figuras 6.1 A y B): acriflavina (AF) y naranja de acridina (NA) son compuestos orgánicos heterocíclicos que contienen átomos de nitrógeno. Son generalmente de color amarillo y naranja. Los colorantes de acridina son ampliamente utilizados en el campo de la impresión, tinción, cuero, impresión y litografía [1]. Además son usados extensivamente en tinciones biológicas. Se han realizado investigaciones toxicológicas las cuales indicaron que las aminoacridinas tienen efectos mutagénicos debido a que estos tipos de compuestos orgánicos se unen al ADN y se intercalan en su estructura de doble cadena, produciendo interrupciones locales del emparejamiento de las bases nitrogenadas [2] como puede verse en la Figura 6.2. Estas interrupciones resultan en adiciones o deleciones en la siguiente ronda de replicación. Son colorantes muy contaminantes en aguas y muy difíciles de remover por métodos convencionales como coagulación, oxidación química, precipitación, floculación y biodegradación. La liberación de aguas residuales conteniendo estos colorantes posee un dramático efecto sobre la contaminación visual de las aguas, eutrofización y perturbación de la vida acuática [3].

Los colorantes de acridina utilizados en este estudio fueron proporcionados por Sigma-Aldrich y fueron usados sin ningún tratamiento previo. Se encuentran en forma catiónica al pH de trabajo (pH= 8.0).

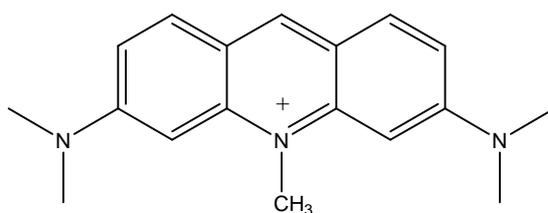


Figura 6.1 A: Naranja de acridina (NA).

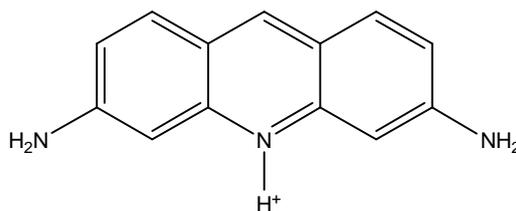


Figura 6.1 B: Acrilfavina (AF).

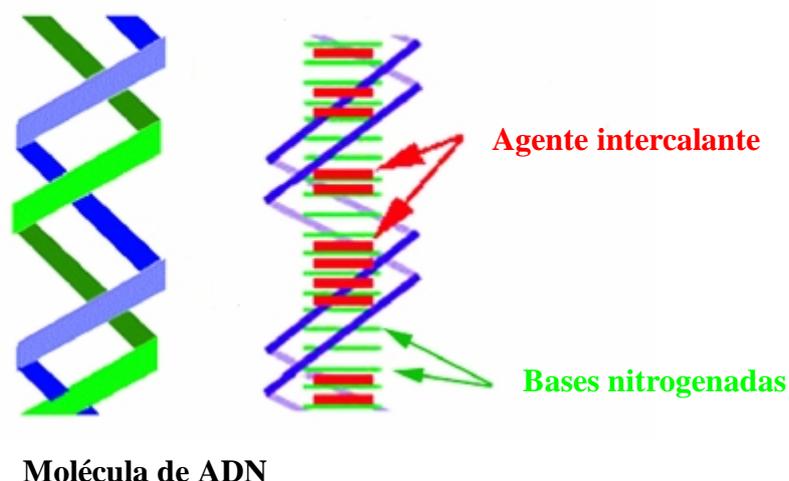


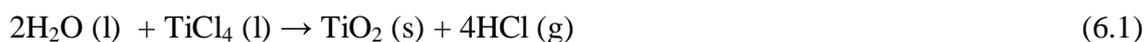
Figura 6.2: Agentes intercalantes insertados entre las bases nitrogenadas que componen el ADN.

6.2 OBJETIVOS

El objetivo de este Capítulo de la Tesis es estudiar de manera experimental y teórica la adsorción de los colorantes de acridina sobre dos materiales de óxido de titanio: anatasa y rutilo. El rutilo se sintetizó a partir de una microemulsión inversa de AOT/hexano/agua y la anatasa fue proporcionada por Aldrich (Anatasa, 99%). 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. Por último se estudió la posible remoción de los colorantes de acridina sobre los materiales de TiO_2 en presencia de luz ultravioleta.

6.3 PREPARACIÓN DE RUTILO VÍA MICROEMULSIÓN INVERSA

El rutilo se sintetizó en el laboratorio vía microemulsión inversa de aerosol OT (AOT) /hexano/agua. La microemulsión inversa se prepara disolviendo 1,1276 g de AOT (99% suministrado por Sigma) en 1,5 mL de agua. La mezcla anterior se deja 3 h para que se produzca la hidratación del surfactante. 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 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 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 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $540\text{ }^\circ\text{C}$ con flujo de aire para la eliminación completa de componentes orgánicos.

La actividad fotocatalítica de TiO_2 depende de su estructura cristalina, de su superficie específica y de la estructura de los poros. Muchos estudios han confirmado que la fase anatasa de TiO_2 presenta una actividad fotocatalítica superior a la del rutilo para la purificación de aire y de aguas, desinfección y eliminación de materiales peligrosos [4,5]. Sin embargo no está bien entendido por qué estos factores son responsables de que la anatasa presente la mayor actividad fotocatalítica comparada con el rutilo. En este trabajo se estudió la actividad fotocatalítica de los materiales adsorbentes de TiO_2 utilizando los colorantes de acridina a un pH constante e igual a 8,0. Además se analizaron los espectros infrarrojos de los materiales antes y después de la exposición a la radiación ultravioleta con el fin de determinar si las moléculas de los colorantes se mineralizan hasta formar compuestos inocuos.

6.4 CARACTERIZACIÓN

6.4.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Se realizaron isotermas de adsorción-desorción de N_2 sobre las muestras de TiO_2 , que se muestran en la Figura 6.3.

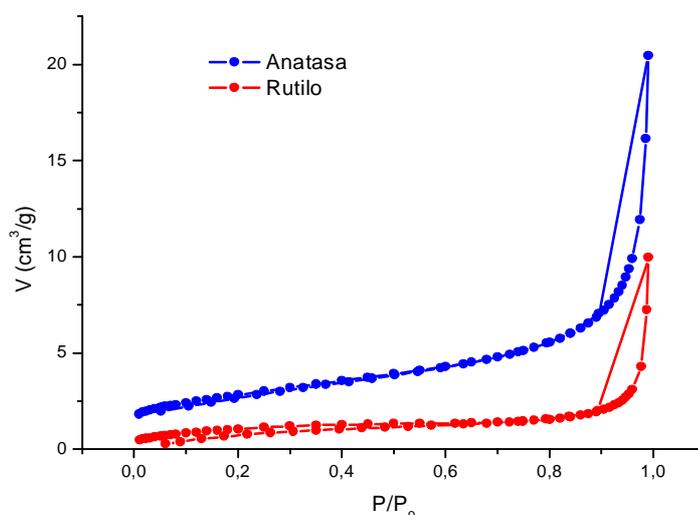


Figura 6.3: Isoterma de adsorción –desorción de N_2 de anatasa y rutilo.

La adsorción de N₂ para ambos materiales de TiO₂ muestra una isoterma típica de tipo IV. Este tipo de isoterma está asociada generalmente a materiales mesoporosos según la definición de la IUPAC.

Los gráficos t, como pueden verse en la Figura 6.4 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.

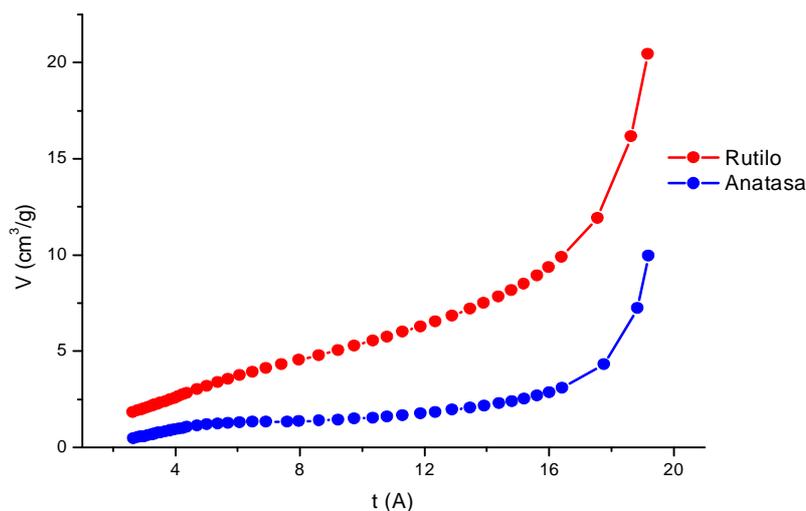


Figura 6.4: Gráfico t de anatasa y rutilo.

A partir de estos gráficos pueden obtenerse determinados parámetros como: área superficial específica, radio medio de poro y volumen de poro los cuáles pueden verse la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Área superficial, radio medio de poro, volumen medio de poro de las muestras de TiO₂.

Muestras de TiO ₂	Area superficial BET (m ² /g)	Radio medio de poro (Å)	Volumen medio de poro (cm ³ /g)
Anatasa	9,92	100,7	0,025
Rutilo	3,83	116,8	0,0112

Las Figuras 6.5 A y B muestran la distribución del radio de los poros de los dos materiales adsorbentes de TiO₂. Los poros de los mismos son del tamaño de mesoporos, según la definición de la IUPAC (entre 1-25 nm).

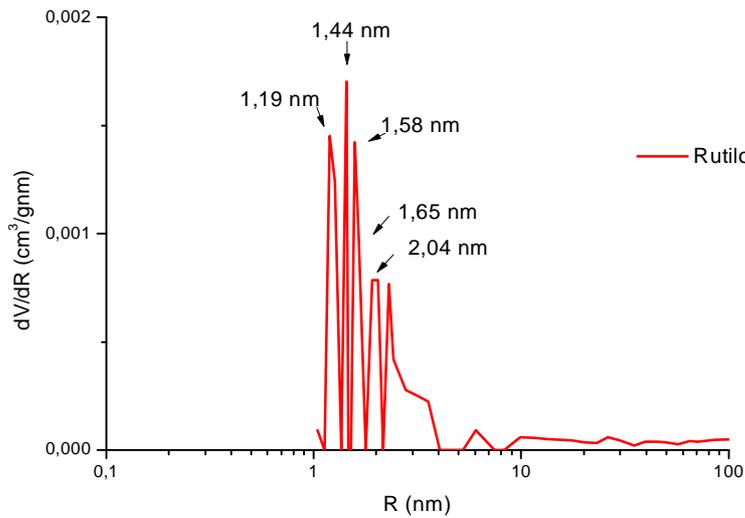


Figura 6.5 A: Distribución de tamaños de poro de rutilo.

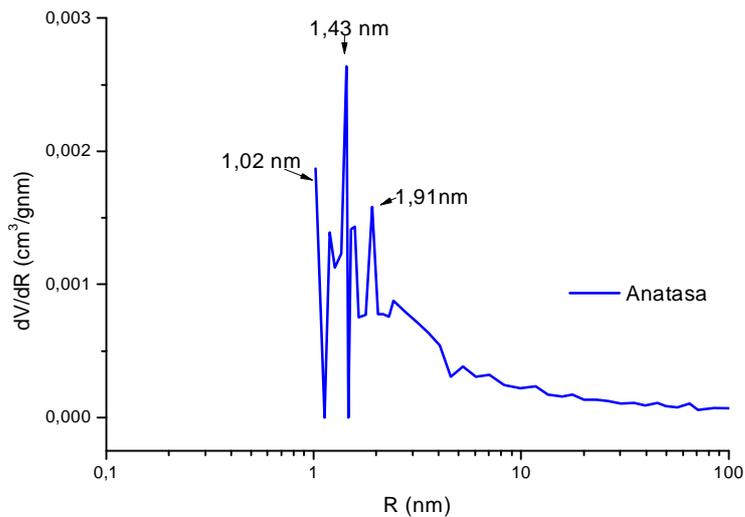


Figura 6.5 B: Distribución de tamaños de poro de anatasa.

6.4.2 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA (TEM)

En las Figuras 6.6 A y B se observan las micrografías TEM para los materiales de anatasa y rutilo respectivamente. Las micrografías están en concordancia con la existencia de una estructura laminar, con poros en forma de láminas. En el rutilo se observa una pequeña aglomeración.

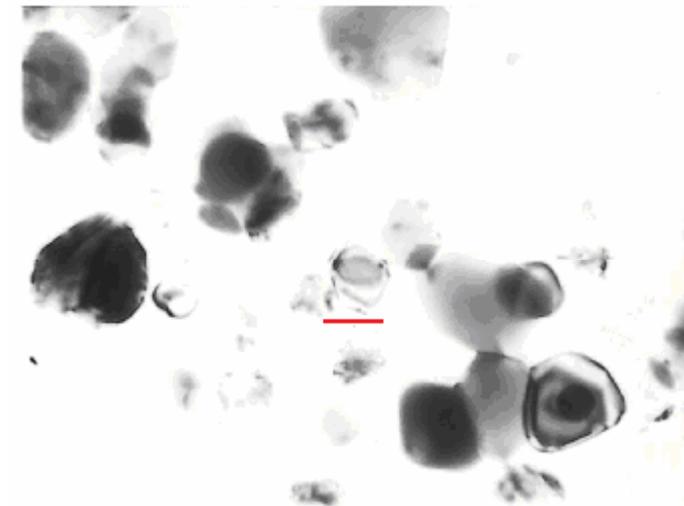


Figura 6.6 A: Fotografía TEM de anatasa. La barra representa 100 nm.

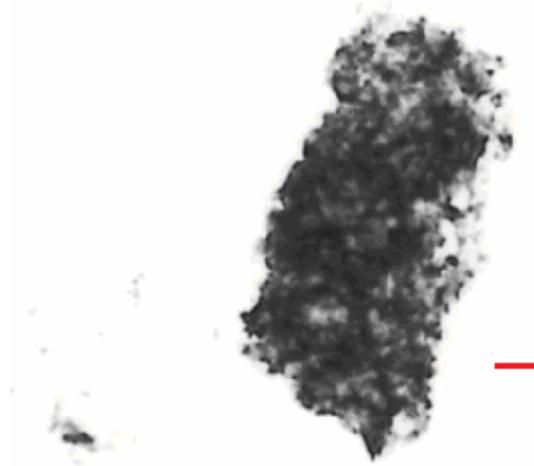


Figura 6.6 B: Fotografía TEM de rutilo. La barra representa 100 nm.

6.4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En las Figuras 6.7 A y B se muestran las microfotografías SEM para los materiales de anatasa y rutilo respectivamente. Se deduce que el material de TiO_2 compuesto por anatasa presenta una estructura esférica uniforme con un diámetro de 100 nm, mientras que el rutilo se presenta como una fase bicontinua. La estructura puede ser una fase laminar deformada.

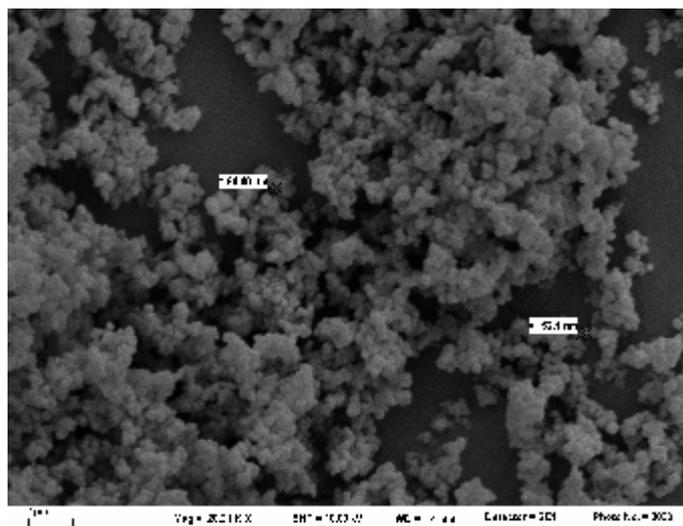


Figura 6.7 A: Fotografía SEM de anatasa.

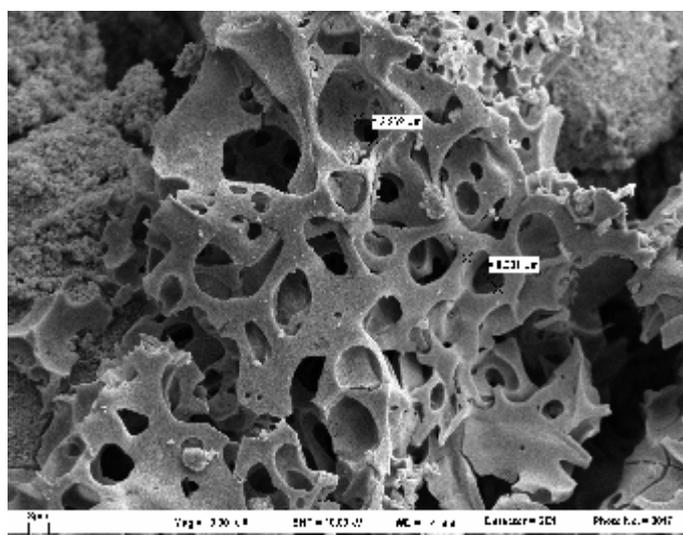


Figura 6.7 B: Fotografía SEM de rutilo.

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

La Figura 6.8 muestra los espectros infrarrojos de los materiales de anatasa y rutilo. Las bandas anchas que se observan en los espectros a 3400 cm^{-1} y las bandas en 1625 cm^{-1} se atribuyen a estiramientos vibracionales de grupos -OH y a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida respectivamente. Las señales prominentes a aproximadamente 520 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de elongación del enlace Ti-O .

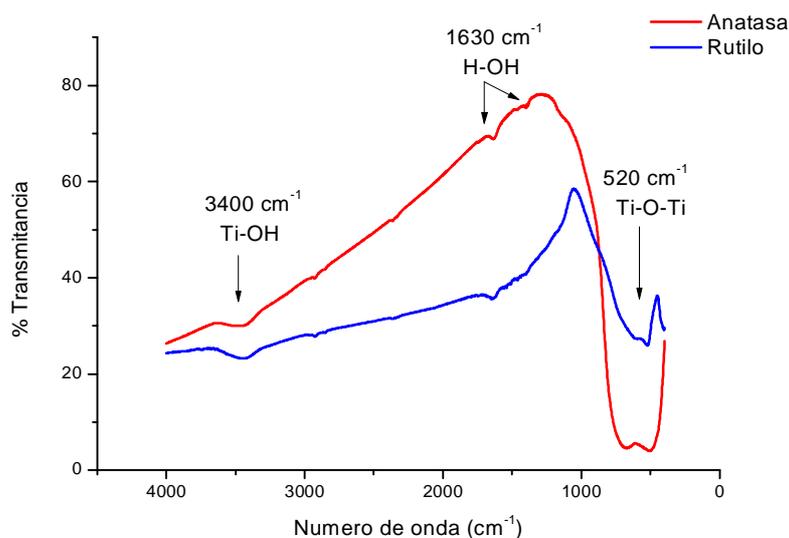


Figura 6.8: Espectro infrarrojo de anatasa y rutilo.

6.5 ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE COLORANTES DE ACRIDINA SOBRE TiO_2

Los cálculos de orbitales moleculares que se llevaron a cabo en el presente trabajo se basan en el método de deslocalización electrónica y superposición atómica (ASED) [6]. Para esta técnica de química cuántica se utilizó la teoría extendida de Hückel. Las propiedades del sistema se calcularon a partir de las funciones de onda aproximadas, mediante la inclusión de datos experimentales. Se minimizó la energía de adsorción, calculada mediante la ecuación:

$$E_{ads} = E(\text{colorante}) - E(TiO_2) - E(\text{colorante}/TiO_2) \quad (6.2)$$

donde $E(\text{colorante})$ es la energía del colorante aislado, $E(TiO_2)$ es la energía de la superficie de TiO_2 aislada y $E(\text{colorante}/TiO_2)$ es la energía del colorante adsorbido sobre la superficie de TiO_2 . Se emplearon modelos finitos de clusters. Las coordenadas atómicas de la anatasa y del rutilo se encuentran en la literatura [7,8].

Las superficies de TiO_2 estudiadas fueron el plano (001) de la anatasa y los planos (001) y (110) del rutilo como puede verse en la Figura 6.9.

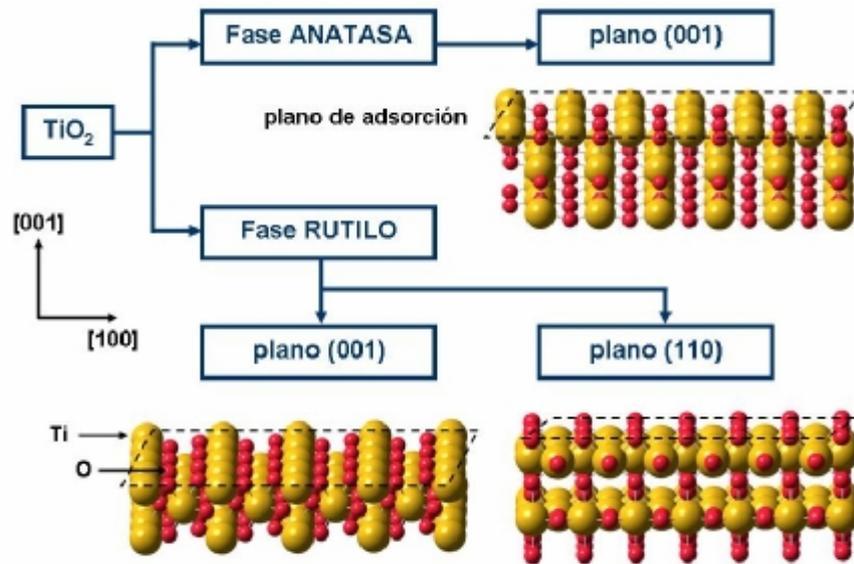


Figura 6.9: Fases de TiO_2 estudiadas.

Se emplearon sitios de adsorción distintos para cada superficie. Se consideró una orientación de los ciclos del colorante respecto a la superficie (horizontal o paralela y vertical o perpendicular), una altura de equilibrio colorante-superficie sobre la dirección (001) (z) y un ángulo de rotación alrededor de la dirección (001) (α). En la Figura 6.10 se pueden observar los parámetros geométricos optimizados.

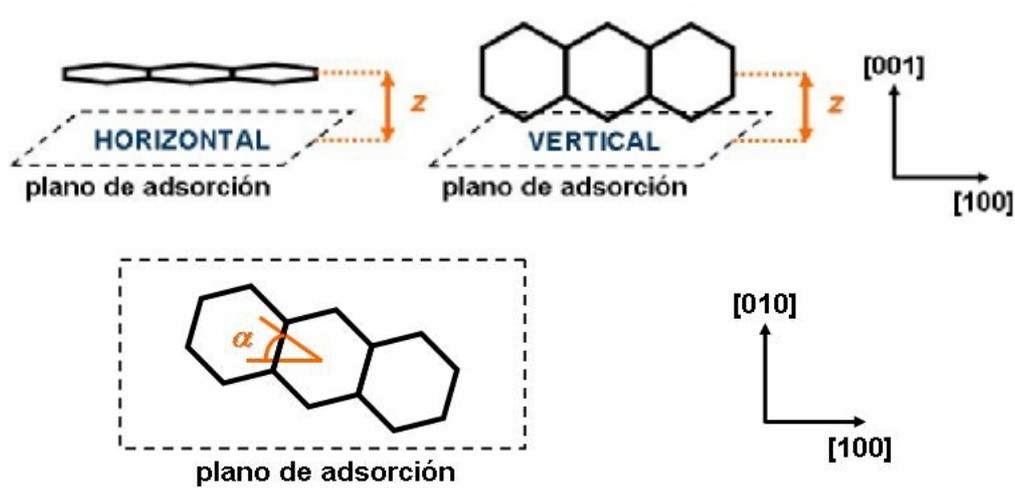


Figura 6.10: Parámetros geométricos optimizados.

En la Figura 6.11 se muestran los sitios de adsorción estudiados para los colorantes de acridina sobre el plano (001) de la anatasa.

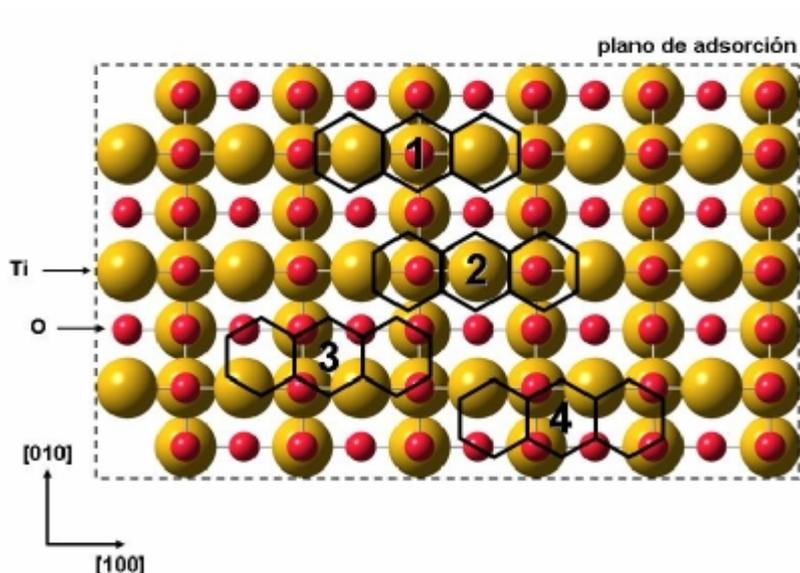


Figura 6.11: Sitios de adsorción estudiados sobre el plano (001) de la anatasa.

Las Figuras 6.12 y 6.13 muestran el estudio teórico correspondiente a las energías de adsorción del colorante NA y AF sobre el plano (001) de la anatasa. Se concluye de estos estudios que la adsorción preferencial de naranja de acridina (NA) ocurre en el sitio 3 con orientación horizontal mientras que la adsorción preferencial de AF ocurre en el sitio 1 o 3 con la misma orientación que NA. Estas conclusiones se representan en las Figuras 6.14 y 6.15 respectivamente.

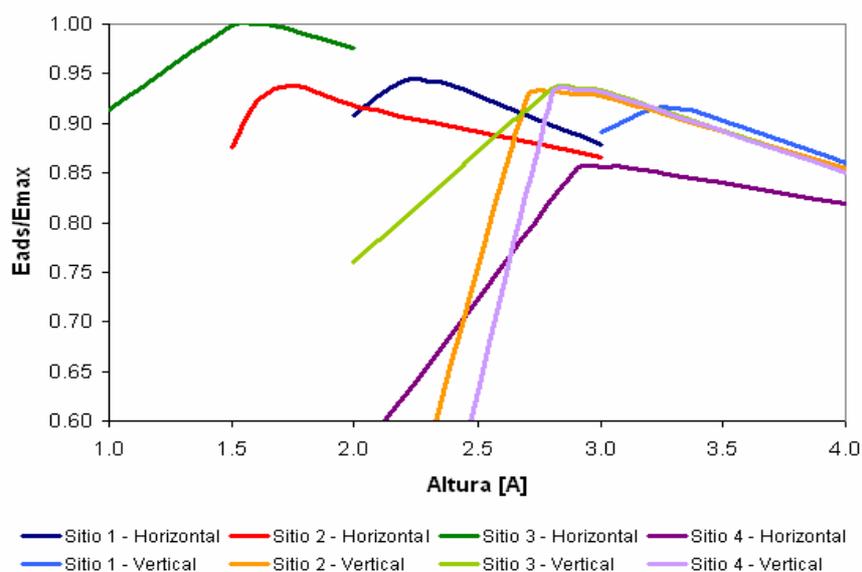


Figura 6.12: Energía máxima de adsorción de NA sobre el plano (001) de la anatasa.

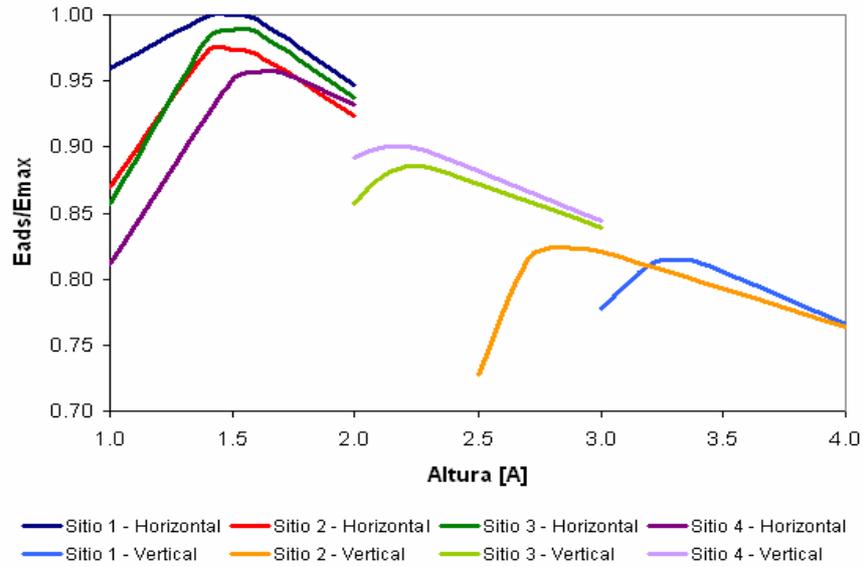


Figura 6.13: Energía máxima de adsorción de AF sobre el plano (001) de la anatasa.

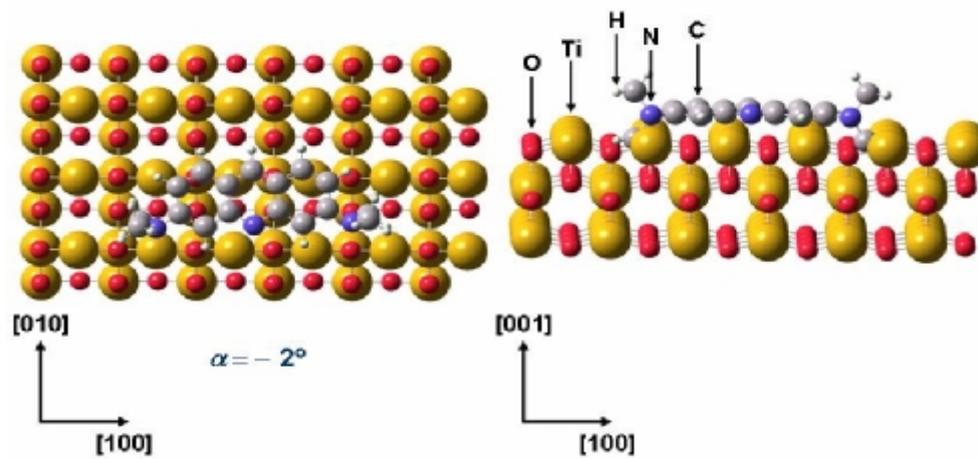


Figura 6.14: Orientación preferencial de adsorción de NA sobre el plano (001) de la anatasa.

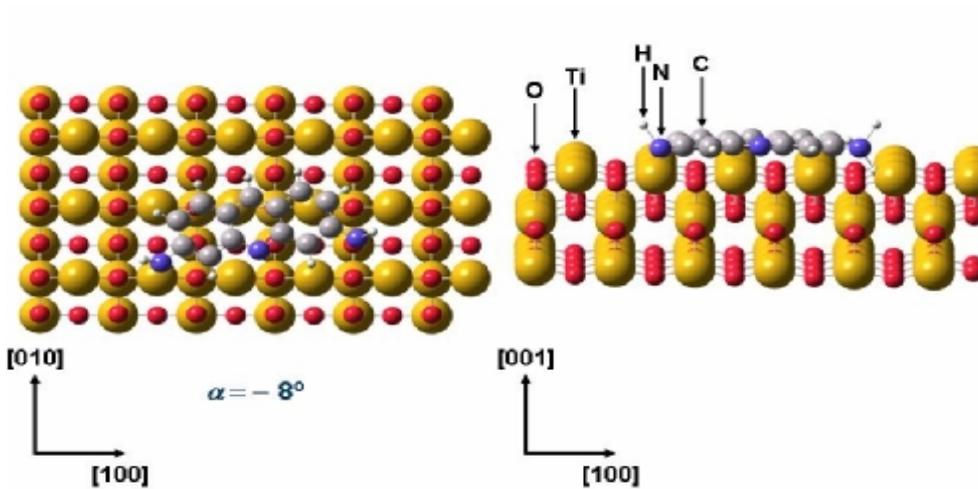


Figura 6.15: Orientación preferencial de adsorción de AF sobre el plano (001) de la anatasa.

Los sitios de adsorción estudiados para los colorantes NA y AF sobre el plano (001) del rutilo se muestran en la Figura 6.16.

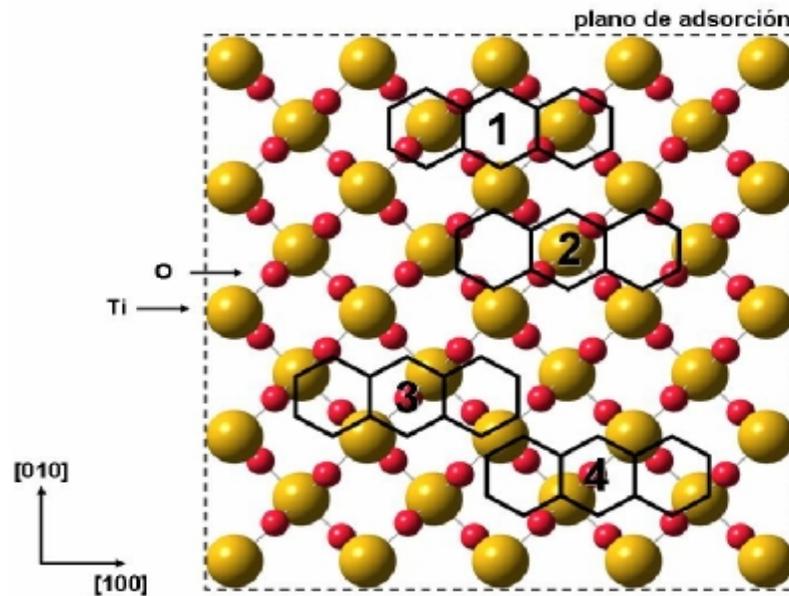


Figura 6.16: Sitios de adsorción estudiados sobre el plano (001) del rutilo.

En las Figuras 6.17 y 6.18 se representan los diagramas energéticos para la adsorción de NA y AF sobre el plano (001) del rutilo respectivamente. Se llega a la conclusión que la adsorción preferencial de NA sobre el plano (001) del rutilo ocurre en el sitio 2 con orientación vertical, mientras que la adsorción preferencial de AF sobre la misma superficie ocurre en el sitio 1 o 2 con orientación horizontal o paralela, como se muestra en las Figuras 6.19 y 6.20 respectivamente.

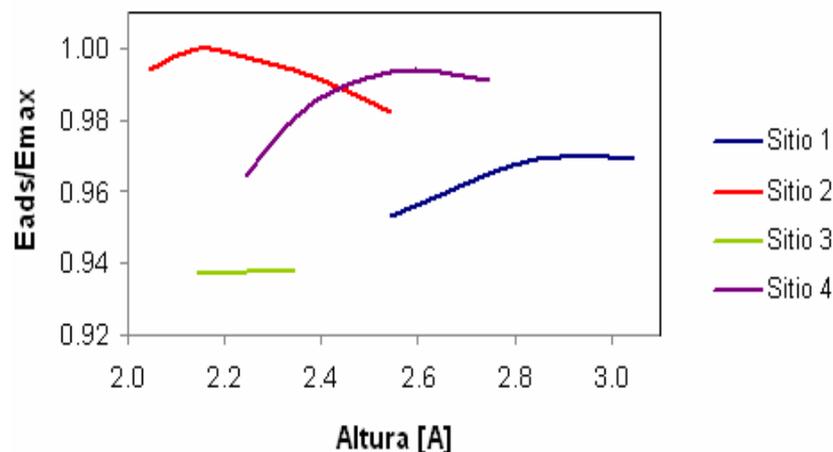


Figura 6.17: Energía máxima de adsorción de NA sobre el plano (001) del rutilo.

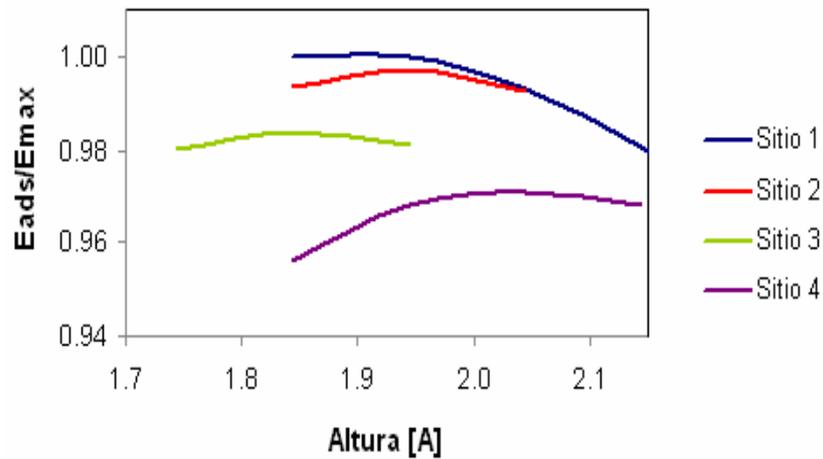


Figura 6.18: Energía máxima de adsorción de AF sobre el plano (001) del rutilo.

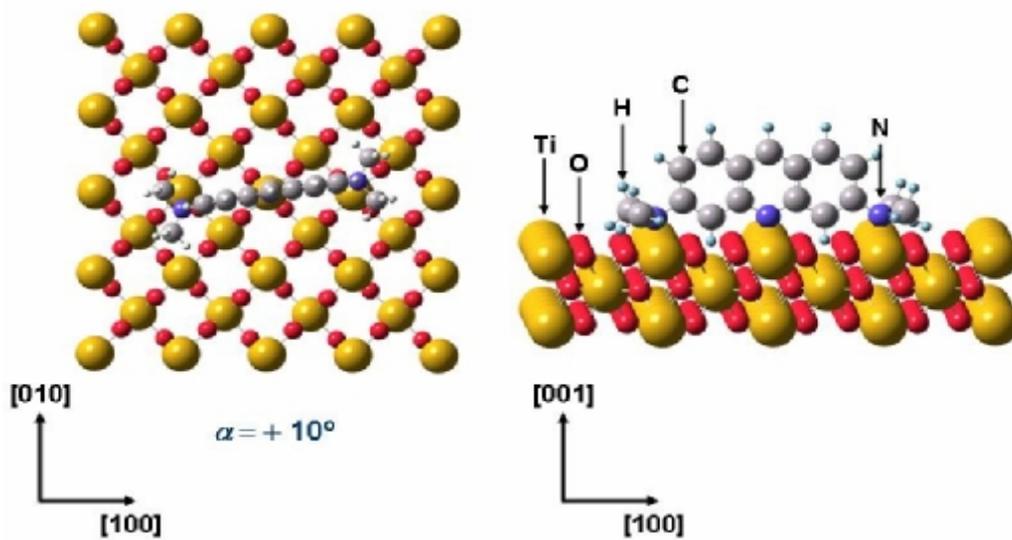


Figura 6.19: Orientación preferencial de adsorción de NA sobre el plano (001) del rutilo.

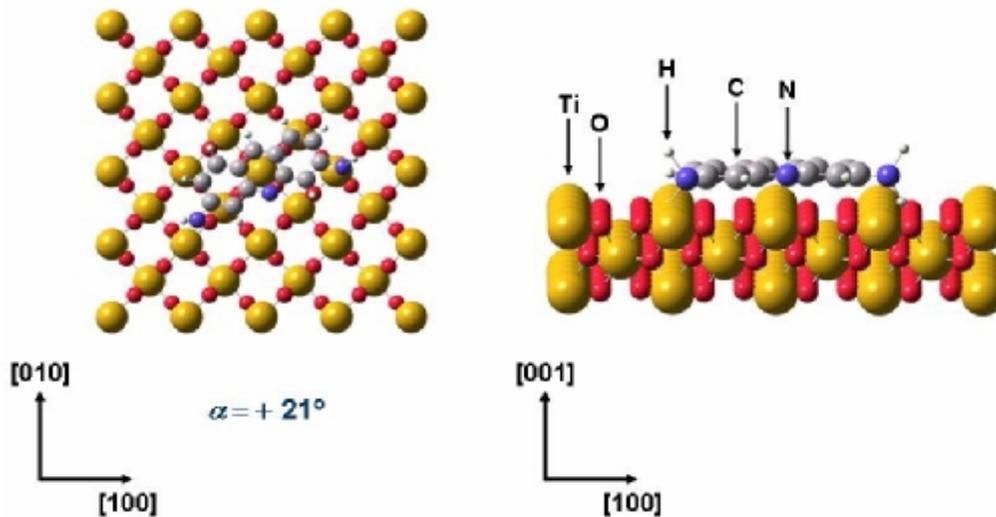


Figura 6.20: Orientación preferencial de adsorción de AF sobre el plano (001) del rutilo.

En la Figura 6.21 se muestran los sitios de adsorción estudiados para los colorantes NA y AF sobre el plano (110) del rutilo.

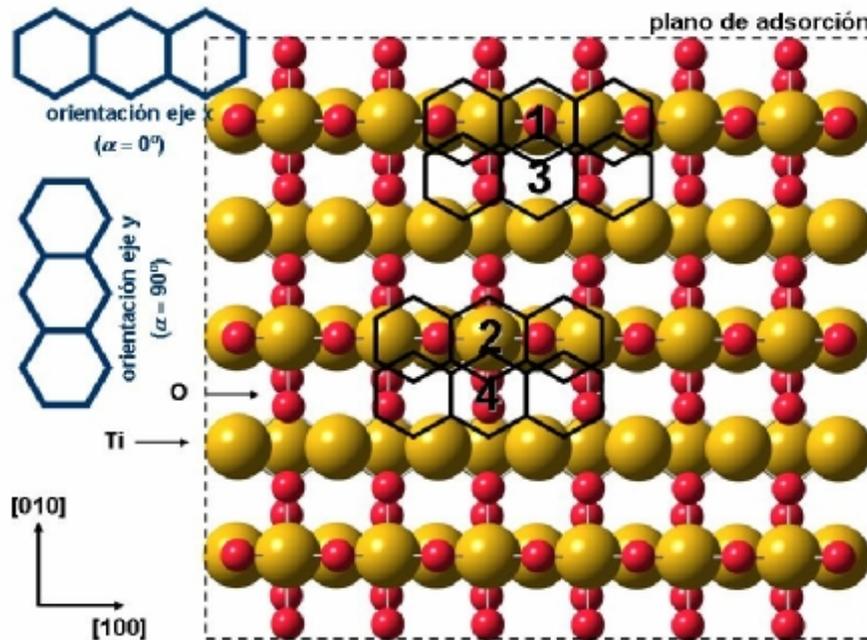


Figura 6.21: Sitios de adsorción estudiados sobre el plano (110) del rutilo.

De acuerdo a las curvas de energía obtenidas del estudio teórico de la Figura 6.22 se deduce que NA presenta una adsorción preferencial sobre el sitio 2 con orientación en el eje x cuándo el colorante se ubica de manera horizontal o paralela.

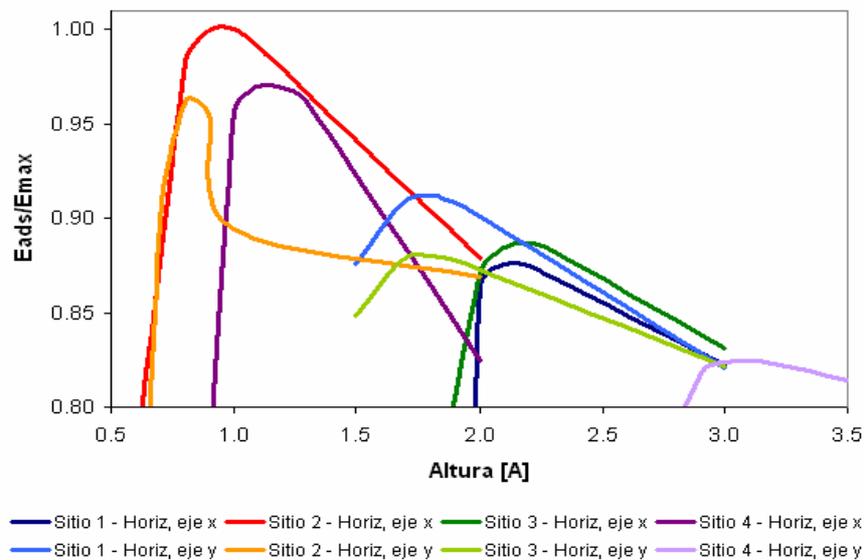


Figura 6.22: Energía máxima de adsorción de NA sobre el plano (110) del rutilo con orientación horizontal o paralela.

Mientras que cuando se ubica de manera vertical o perpendicular la adsorción ocurre preferentemente en el sitio 4 con orientación en el eje x, como se muestra en la Figura 6.23

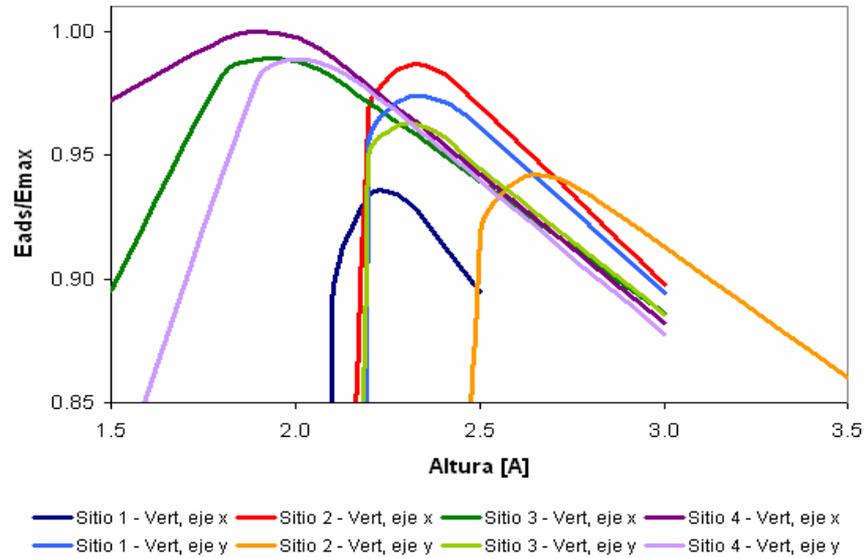


Figura 6.23: Energía máxima de adsorción de NA sobre el plano (110) del rutilo con orientación vertical o perpendicular.

Sin embargo teniendo en cuenta los valores de energía de adsorción, se concluye que el colorante NA se adsorbe preferencialmente en el sitio 2 con orientación horizontal, como se muestra en la Figura 6.24.

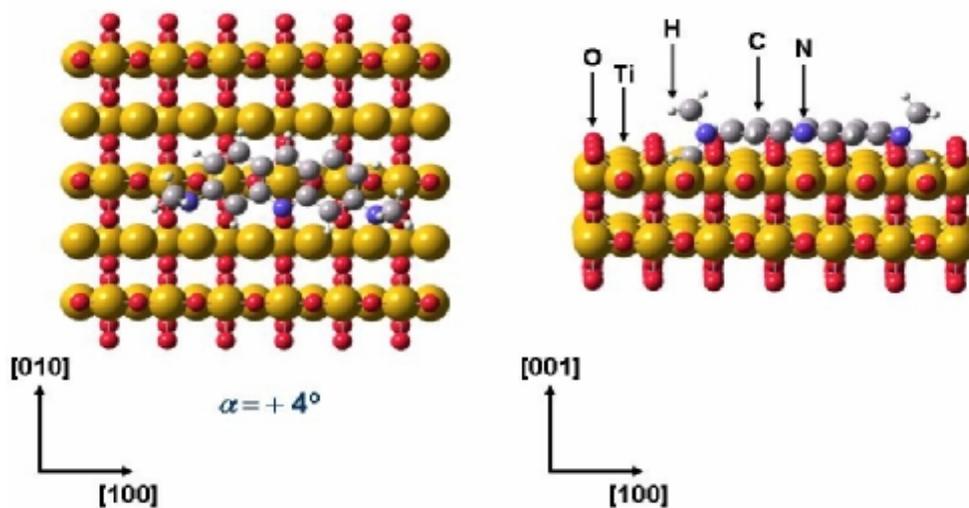


Figura 6.24: Orientación preferencial de adsorción de NA sobre el plano (110) del rutilo.

Para el colorante AF, cuando la orientación es horizontal o paralela la adsorción preferencial ocurre en el sitio 1 con orientación en el eje x, mientras que cuando el colorante se orienta de manera vertical o perpendicular la adsorción preferencial ocurre en el sitio 4 con orientación en el eje x. Esto puede observarse en las Figuras 6.25 y 6.26 respectivamente.

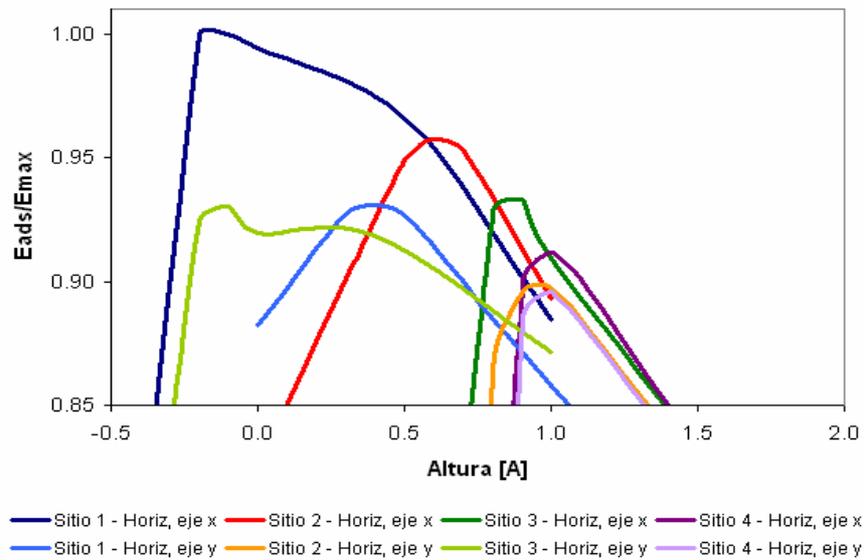


Figura 6.25: Energía máxima de adsorción de AF sobre el plano (110) del rutilo con orientación horizontal o paralela.

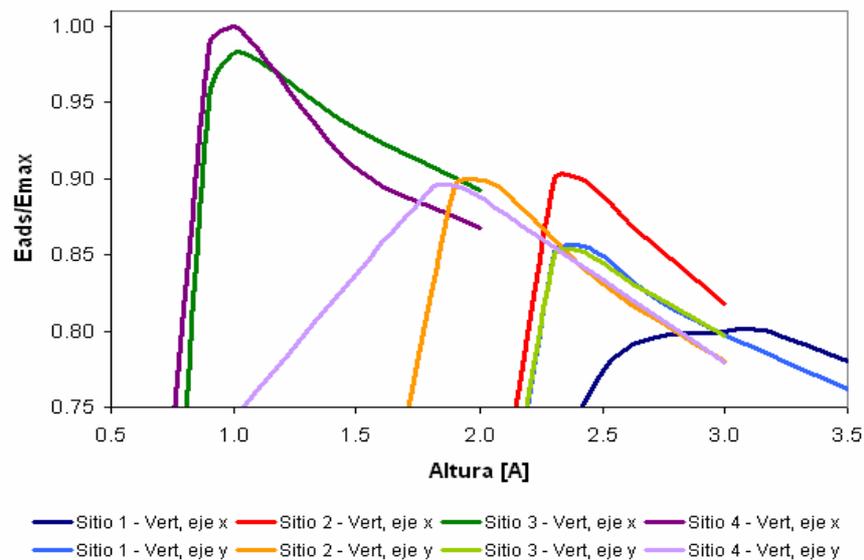


Figura 6.26: Energía máxima de adsorción de AF sobre el plano (110) del rutilo con orientación vertical o perpendicular.

Comparando los valores obtenidos para las energías de adsorción de AF sobre el plano (110) del rutilo se deduce que la adsorción ocurre en el sitio 1 con orientación horizontal como se muestra a continuación en la Figura 6.27.

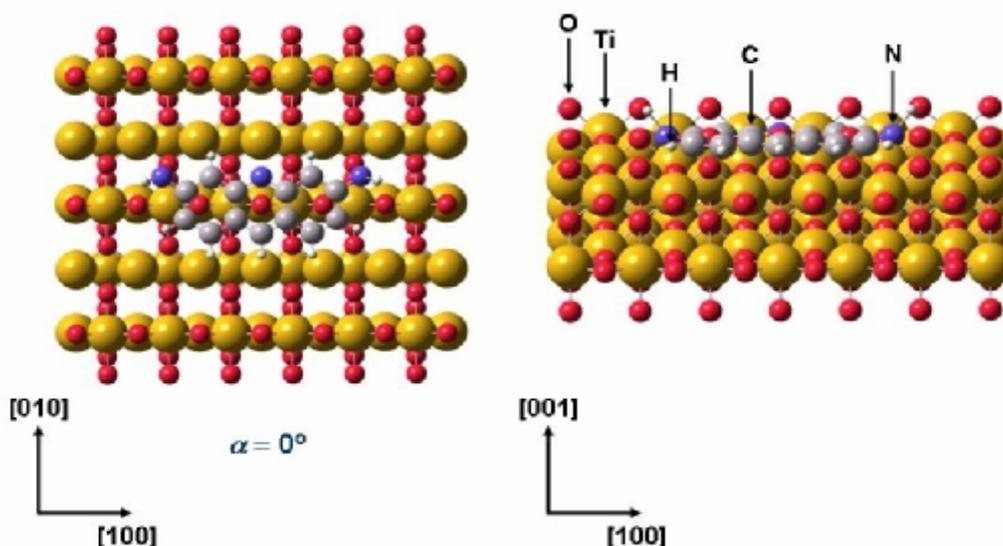


Figura 6.27: Orientación preferencial de adsorción de AF sobre el plano (110) del rutilo.

La Tabla 6.2 muestra de manera resumida las conclusiones teóricas correspondientes a la adsorción de los colorantes de acridina sobre los materiales de anatasa y rutilo.

Tabla 6.2: Parámetros obtenidos del estudio teórico de la adsorción de los colorantes de acridina sobre los distintos planos de TiO₂.

Colorante	Fase TiO ₂	Orientación	Sitio	Altura z (Å)	Angulo α (°)	E _{ads} (eV)	E _{ads} (kJ/mol)
Acriflavina	Anatasa (001)	Horizontal	3	1,5	-8	-139,97	-13500
	Rutilo (001)	Horizontal	2	2,0	21	-118,55	-11440
	Rutilo (110)	Horizontal	1	-0,1	0	-217,93	-21030
Naranja de acridina	Anatasa (001)	Horizontal	3	1,6	-2	-211,47	-20400
	Rutilo (001)	Vertical	2	1,4	10	-141,08	-13610
	Rutilo (110)	Horizontal	2	1,0	4	-283,54	-27360

Se concluye que el colorante naranja de acridina (NA) presenta una mayor capacidad de interacción con todas las superficies estudiadas. Además la superficie más activa respecto a la adsorción resulta ser el plano (110) de la fase rutilo, el cual presenta átomos de oxígeno más expuestos.

6.6 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ADSORCIÓN DE COLORANTES DE ACRIDINA SOBRE TiO_2 .

Para realizar los estudios experimentales de adsorción de NA y AF sobre la anatasa y el rutilo, se trabajó con ocho soluciones de cada colorante los cuales abarcaron el siguiente intervalo de concentraciones: NA (0,040-0,098 mM) y AF (0,020-0,061 mM). Previamente se realizaron los espectros UV-Vis para seleccionar la longitud de onda máxima de trabajo que fue 490 nm para NA y 450 nm para AF. Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de NA y AF obtenidos sobre los materiales de anatasa y rutilo, se ajustaron con las isothermas de Langmuir y de Freundlich. Los parámetros obtenidos se muestran en las Tablas 6.3 A- D.

Tabla 6.3 A: Parámetros de adsorción de NA sobre anatasa

TiO ₂	Langmuir			Freundlich		
Anatasa	q _{mon} (mmol/g)	K _L (L/mmol)	r ²	n	K _F	r ²
25 °C	0,0179	3,41	0,890	0,78	0,0981	0,984
35 °C	0,0125	8,15	0,988	1,51	0,0263	0,982
45 °C	0,0136	6,44	0,989	1,42	0,0273	0,985

Tabla 6.3 B: Parámetros de adsorción de NA sobre rutilo

TiO ₂	Langmuir			Freundlich		
Rutilo	q _{mon} (mmol/g)	K _L (L/mmol)	r ²	n	K _F	r ²
25 °C	0,127	0,568	0,992	1,05	0,0613	0,994
35 °C	1,04	0,0635	0,991	0,94	0,0811	0,996
45 °C	0,0569	1,19	0,996	1,11	0,0473	0,994

Tabla 6.3 C: Parámetros de adsorción de AF sobre anatasa

TiO ₂	Langmuir			Freundlich		
Anatasa	q _{mon} (mmol/g)	K _L (L/mmol)	r ²	n	K _F	r ²
25 °C	0,0230	3,76	0,993	1,09	0,057	0,995
35 °C	0,420	0,191	0,998	1,00	0,077	0,998
45 °C	0,0228	3,23	0,999	0,90	0,12	0,999

Tabla 6.3 D: Parámetros de adsorción de AF sobre rutilo

TiO ₂	Langmuir			Freundlich		
Rutilo	q _{mon} (mmol/g)	K _L (L/mmol)	r ²	n	K _F	r ²
25 °C	0,318	0,195	0,996	1,01	0,059	0,993
35 °C	0,159	0,431	0,993	1,01	0,064	0,988
45 °C	0,033	2,04	0,998	1,05	0,053	0,987

Comparando los valores de q_{mon} obtenidos de la isoterma de Langmuir puede verse que para ambos colorantes la monocapa sobre el rutilo es más concentrada que sobre la anatasa. Esto es concordante con la mayor energía de adsorción detectada en ambos casos en el modelamiento computacional. También se observa que la AF se adsorbe en mayor cantidad que el NA en ambos sustratos. En la modelación computacional este comportamiento no es estrictamente seguido: la energía de adsorción de AF sobre ambas formas cristalinas del TiO₂ es menor que la de NA. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la E_{ads} se calculó a partir de los componentes en el vacío, mientras que la adsorción experimental se hizo a partir de soluciones acuosas, de modo que cierta discrepancia es esperable.

El valor de 1/n obtenido de la isoterma de Freundlich para NA sobre la anatasa (1,28) es significativamente mayor que sobre el rutilo (0,952), indicando que la interacción es más favorable sobre el primer sustrato. En cambio, para AF la diferencia no es significativa: 0,913 sobre la anatasa, 0,989 sobre el rutilo. (Todos los valores a 25°C).

Teniendo en cuenta el área BET de ambos adsorbentes (9,92 m²/g para la anatasa, 3,83 m²/g para el rutilo), el área ocupada por cada molécula de adsorbato sobre el sustrato a 25 °C es, para la anatasa, de a_{mon}= 71,5 Å²/molécula para AF y 91,8 Å²/molécula para NA. En cambio, para el rutilo, es de 2 Å²/molécula para AF y 5 Å²/molécula para NA. La simulación computacional indica que la disposición más favorable de ambos colorantes sobre la anatasa es la horizontal, mientras que sobre el rutilo la disposición vertical tiene una energía solo un poco menor que la horizontal y puede participar en forma significativa en los planos (001), además de aquella horizontal sobre el (110). El bajo valor de a_{mon} en el rutilo puede deberse a la inclusión de moléculas no adsorbidas en la superficie sino atrapadas en los poros (el material de rutilo tiene una estructura bicontinua con macroporos de 6 µm), y a la posible adsorción en capas adicionales sobre la directamente en contacto con el adsorbente. En todo caso,

si bien los valores absolutos de a_{mon} son algo bajos, la tendencia general es compatible con los resultados computacionales. El ajuste de los datos de adsorción sobre el rutilo es mejor con la isoterma de Freundlich que con la de Langmuir, apoyando así la interpretación de una interfase adsorbente/solución heterogénea, mientras que en el caso de la anatasa no hay diferencia significativa entre ambas isotermas, sugiriendo que posiblemente la interfase es homogénea. Aunque esto por si solo no da certeza de la conclusión, unido a la otra información adquiere bastante fuerza.

La razón por la cual la NA se adsorbe más fuertemente que la AF puede suponerse en que por lo general los grupos $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ son más fuertemente básicos que los $-\text{NH}_2$, produciendo así una mayor interacción con los grupos ácidos del TiO_2 . Un indicio de esto es que las distancias superficie/molécula adsorbida son menores para NA sobre el rutilo (plano (110), posición paralela: 0,9 Å) que para AF (plano (001), posición paralela: 1,95 Å). En cambio, para ambas moléculas sobre la anatasa (plano (001), posición paralela), la distancia es igual a 1,5 Å. Una comparación con las otras ubicaciones y posiciones lleva a la misma conclusión general.

6.7 TERMODINÁMICA DE ADSORCIÓN

Los valores de entalpías de adsorción para los materiales de TiO_2 anatasa y rutilo se calcularon a partir de las gráficas de van't Hoff, la cuales se observan en las Figuras 1-2 del Apéndice 4. Los parámetros termodinámicos obtenidos a 25 °C se resumen en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4: ΔH_{ads} (kJ/mol) de NA y AF sobre anatasa y rutilo.

	ΔH_{ads} (kJ/mol)
NA sobre anatasa	-175,3
NA sobre rutilo	-5465,6
AF sobre anatasa	-111,5
AF sobre rutilo	-101,0

La comparación directa de los resultados del estudio termodinámico de la adsorción con los del estudio computacional no es posible porque ambos se realizaron en condiciones diferentes: en el estudio computacional las interacciones ocurrieron en el vacío, mientras que la adsorción ocurrió en solución acuosa, de modo que debe tenerse

en cuenta la hidratación del colorante y la superficie antes y después de la adsorción. Si se considera que tanto la superficie como la molécula de colorante pueden deshidratarse parcialmente al adsorberse, lo que requiere un aporte de energía, esto puede explicar la gran diferencia entre la E_{ads} y ΔH_{ads} . Comparando los valores de ΔH_{ads} a 25 °C con los de la energía de adsorción, se tienen, para NA $\Delta H_{ads} = -175,3$ kJ/mol y $E_{ads} = -20404$ kJ/mol sobre la anatasa; y $\Delta H_{ads} = -5465,6$ kJ/mol y $E_{ads} = -27358$ kJ/mol sobre el rutilo. Para AF los valores son: $\Delta H_{ads} = -111,5$ kJ/mol y $E_{ads} = -13505$ kJ/mol sobre la anatasa; y $\Delta H_{ads} = -101,0$ kJ/mol y $E_{ads} = -27358$ kJ/mol sobre el rutilo. Para NA la tendencia general de ambas energías es la misma, mientras que no lo es para AF, y ello puede deberse a diferente hidratación de los grupos polares de ambos colorantes.

En conclusión, dentro de las limitaciones apuntadas arriba, la simulación computacional y las determinaciones experimentales dan resultados concordantes en cuanto a las características de adsorción, excepto para el caso de la termodinámica de adsorción de la AF.

6.8 FOTODEGRADACIÓN DE LOS COLORANTES DE ACRIDINA

La actividad fotocatalítica de la anatasa y el rutilo se investigó utilizando una solución de AF de concentración 0,061 mM y otra de NA de concentración 0,096 mM. Además se estudió la posible degradación de ambos colorantes bajo luz ultravioleta sin material adsorbente.

La Figura 6.28 muestra la degradación de NA sobre los materiales de TiO_2 . El colorante NA sin la presencia de TiO_2 no presenta degradación al ser irradiado con luz UV. Cuando se lo coloca en contacto con los fotocatalizadores se alcanza un 97 % de remoción en 6,75 h con la anatasa, mientras que con el rutilo se alcanza una degradación del 67 % en aproximadamente 8 h de exposición.

La Figura 6.29 muestra la degradación del colorante AF sobre los materiales de TiO_2 . El colorante AF presenta un 35 % de degradación cuando se lo expone a la lámpara ultravioleta, sin catalizador presente. Sin embargo, la remoción más importante se alcanza sólo en presencia de los catalizadores de TiO_2 . Cuando el colorante se pone en contacto con la anatasa se alcanza un degradación de 93% en aproximadamente 7 h, mientras que con el rutilo solo se alcanza una remoción de 82% en 6 h.

Estos resultados claramente confirman que la actividad fotocatalítica de la anatasa es mayor que la del rutilo y a su vez esta actividad está influenciada con la naturaleza de las sustancias contaminantes.

La mejor actividad fotocatalítica de la anatasa puede deberse a: a) superficie y porosidad, b) ancho de banda, c) grupos hidroxilo [9].

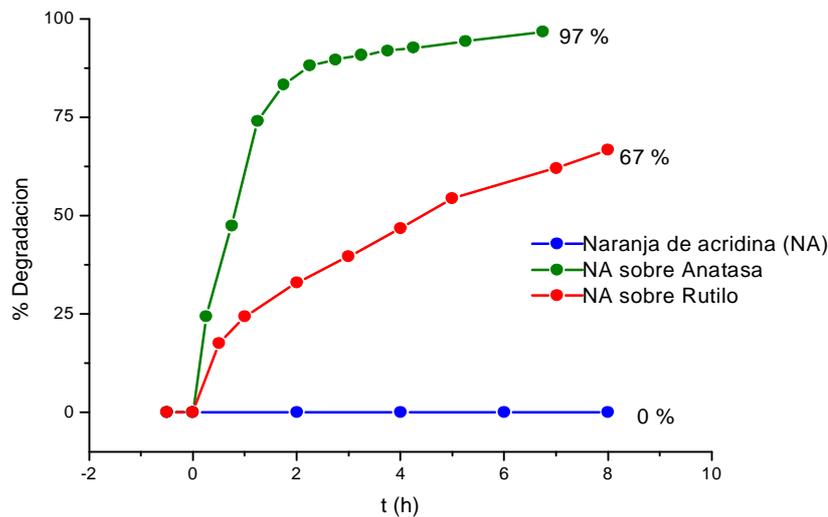


Figura 6.28: Degradación de Naranja de acridina sobre anatasa y rutilo.

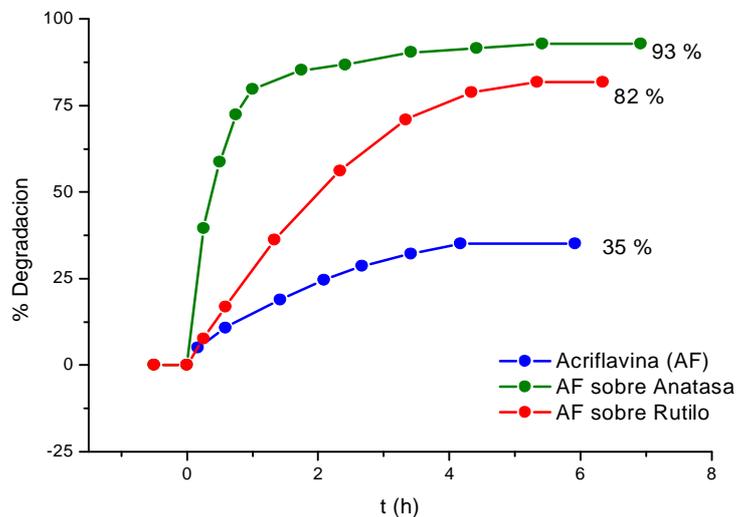


Figura 6.29: Degradación de Acriflavina sobre anatasa y rutilo.

El material de TiO_2 compuesto por la fase anatasa presenta una mayor superficie específica comparada con la del rutilo: $9,92 \text{ m}^2/\text{g}$ y $3,83 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. La mayor superficie específica provee una mayor cantidad de sitios activos sobre la

superficie del TiO₂, con menor recombinación de los huecos y electrones, que es el paso determinante de la velocidad en las reacciones de degradación fotocatalítica.

El proceso de fotodegradación depende además, de los grupos hidroxilo presentes en la superficie, que atacan los contaminantes presentes en la solución. El mayor valor de área superficial de la anatasa colabora acomodando mayor cantidad de grupos hidroxilos, lo que conduce a una mayor capacidad fotocatalítica.

Sin embargo, el valor óptimo de ancho de banda juega un rol más importante en la actividad fotocatalítica de la anatasa. La generación de pares electrón-hueco es dependiente del valor de ancho de banda. El hecho que la anatasa presente un mayor valor de ancho de banda que el rutilo (3,2 eV contra 3,0 eV) tiene mayor utilidad debido a que se generan huecos y electrones que no se recombinan con facilidad.

Del análisis de los resultados de la simulación computacional también surge que las superficies activas para la adsorción en la anatasa tienen una mayor relación Ti⁴⁺/O²⁻ que las de rutilo. Puesto que el metal es el que genera los pares electrón-hueco, esto podría explicar la mayor capacidad catalítica de la anatasa frente al rutilo. En cambio, la actividad de adsorción parece depender más de una proporción mayor de oxígeno en la superficie, favoreciendo al rutilo frente a la anatasa, incluso cuando su área específica es mayor que la del rutilo.

Para analizar los posibles subproductos obtenidos a partir de la degradación de los colorantes de acridina sobre la anatasa y el rutilo, se realizaron los espectros infrarrojos (en pastilla) de los materiales de TiO₂ al inicio y al final del período fotodegradativo.

En las Figuras 6.30 A y B se muestran los espectros infrarrojos de los colorantes de acridina antes de iniciar el estudio de degradación. Para NA, las bandas de absorción correspondientes a 1637, 1343 y 1152 cm⁻¹ son debido a vibraciones de elongación del anillo conjugado, vibraciones de elongación de los enlaces Ar-N y vibraciones Ar-H, respectivamente. Para AF se observan bandas a 1636 y 1176 cm⁻¹ que se atribuyen a vibraciones de elongación del anillo conjugado y vibraciones Ar-H, respectivamente. La presencia de las dos bandas en 3320 y 3174 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de estiramiento simétrico y antisimétrico del enlace N-H en aminas primarias.

Las Figuras 6.31 A y B muestran los espectros infrarrojos de los materiales de TiO₂ anatasa y rutilo antes del proceso de degradación de los colorantes de acridina. Se puede ver en ambos casos las bandas características correspondientes al agua adsorbida

sobre la superficie de TiO_2 (en 3400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} aproximadamente) y la banda prominente en 520 cm^{-1} que se atribuye al enlace Ti-O.

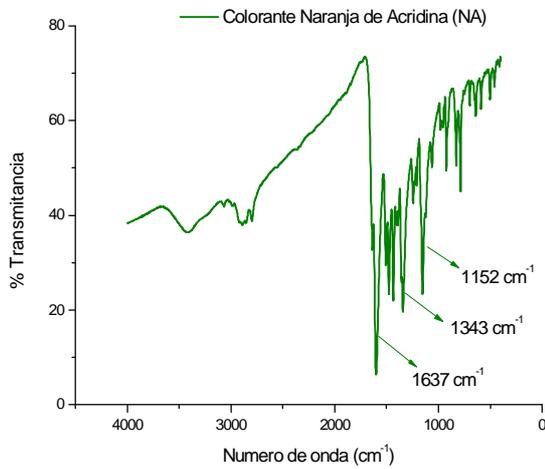


Figura 6.30 A: Espectro IR de NA

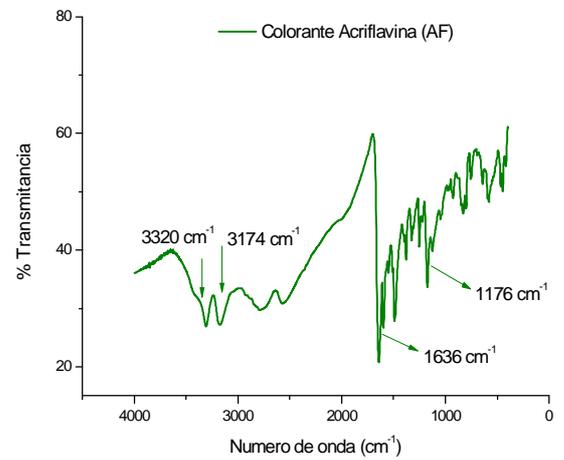


Figura 6.30 B: Espectro IR de AF

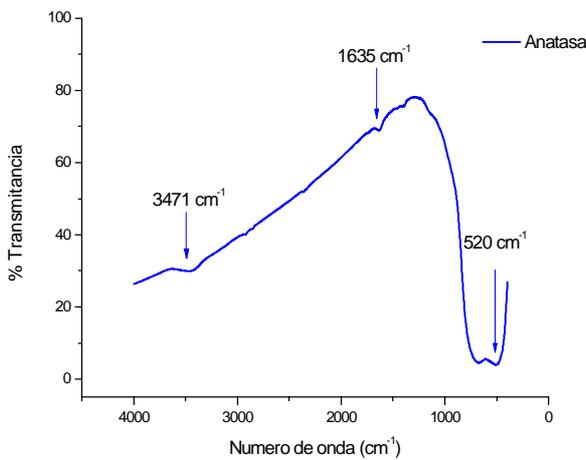


Figura 6.31 A: Espectro IR de anatasa

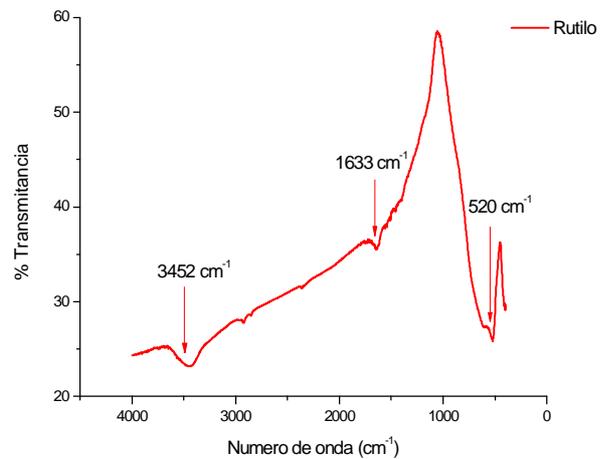


Figura 6.31 B: Espectro IR de rutilo

De acuerdo a los espectros de las Figuras 6.31 A y B, la fase rutilo presenta mayor cantidad de agua con respecto a la anatasa. Este hecho podría deberse a que es la fase más activa con respecto a la adsorción por tener los oxígenos más expuestos, como se dedujo del estudio teórico.

En las Figuras 6.32 y 6.33 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a los materiales de TiO_2 anatasa y rutilo luego de finalizado el período de exposición a la lámpara ultravioleta.

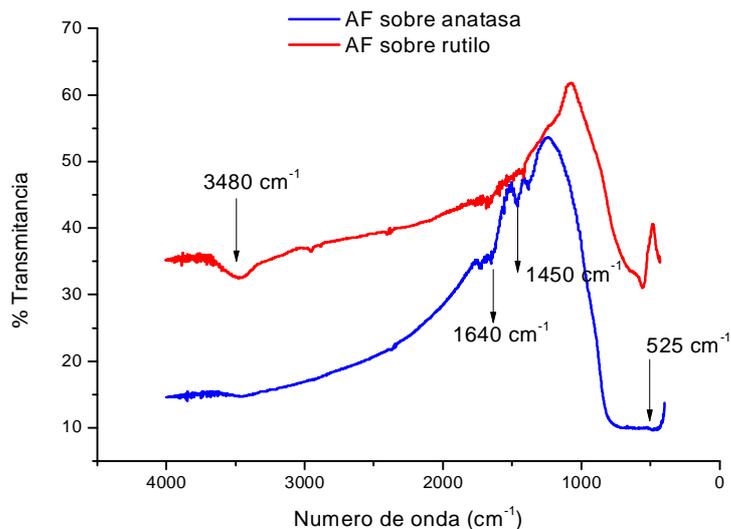


Figura 6.32: Espectro IR de anatasa y rutilo al finalizar la degradación de AF.

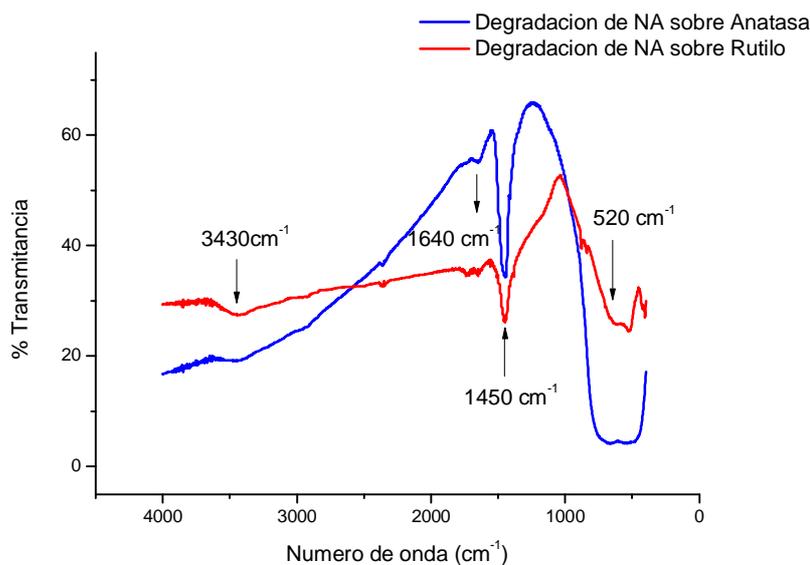


Figura 6.33: Espectro IR de anatasa y rutilo al finalizar la degradación de NA.

En las Figuras 6.32 y 6.33 se observan bandas alrededor de los 3400 cm^{-1} que se deben a estiramientos vibracionales de grupos -OH del agua adsorbida en la superficie de los materiales de TiO_2 . Las bandas en 520 cm^{-1} se deben a vibraciones de elongación del enlace Ti-O . También pueden verse en ambos espectros bandas alrededor de $1450\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ las cuales se atribuyen a vibraciones de deformación del enlace N-H de NH_4^+ cuando se forma el dímero, mientras que la banda alrededor de 1640 cm^{-1} se debe a vibraciones de deformación de NH_3 [10]. El dímero de amonio puede definirse de varias

formas: como clusters neutros $(\text{NH}_3)_2$ [11], clusters catiónicos $(\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3)$ [12] o como un complejo de doble amonio protonado (N_2H_7^+) [13].

De acuerdo a los espectros infrarrojos realizados a los materiales de TiO_2 al finalizar el período de exposición a la lámpara ultravioleta, se podría suponer que uno de los productos de degradación de los colorantes de acridina es NH_4^+ dimerizado [14], además del CO_2 y H_2O .

6.9 CONCLUSIONES

La simulación computacional en general da resultados concordantes con las determinaciones experimentales. La correlación entre E_{ads} y ΔH_{ads} no puede ser perfecta porque E_{ads} se calculó en el vacío y ΔH_{ads} en solución. Para NA la tendencia general de ambas energías es la misma, mientras que no lo es para AF, y ello puede deberse a diferente hidratación de los grupos polares de ambos colorantes.

Por otro lado, la diferente capacidad de adsorción entre la anatasa y el rutilo, y la heterogeneidad de la superficie adsorbente del rutilo frente a la anatasa son explicadas por el modelo computacional, así como la posible causa de la mayor capacidad adsorbente del rutilo y la mayor capacidad catalítica de la anatasa. Un factor no tenido en cuenta por el modelamiento computacional es la microporosidad del rutilo, que puede atrapar moléculas de adsorbato y aumentar su capacidad aparente de adsorción.

Del estudio fotodegradativo se observó que la remoción de los colorantes sobre la anatasa fue del 97% para NA y 93 % para AF, mientras que para el rutilo la degradación de los colorantes fue más baja, 67% para NA y 82% para AF. Estos resultados confirmaron que la actividad fotocatalítica de la anatasa es mayor que la de rutilo y a su vez esta actividad está influenciada con la naturaleza de las sustancias contaminantes. La mejor actividad fotocatalítica de la anatasa puede deberse a: a) superficie y porosidad, b) ancho de banda, c) grupos hidroxilo.

Del análisis mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR) se determinó que los posibles subproductos de la degradación de los colorantes de acridina podrían ser NH_4^+ y NH_3 , además del CO_2 y H_2O .

6.10 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Xie Y, Chen F, He J, Zhao J, Wang H. *J Photochem Photobiol A: Chem* 136 (2000) 235-40.
- [2] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 6th ed. New York: Wiley-VCH; (2001).
- [3] Faisal M, Tariq M. A, Muneer M. *Dyes and Pigments* 72 (2007) 233-9.
- [4] Hoffman M. R, Martin S. T, Choi W, Bahnermann D. W. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [5] Fujishima A, Rao T. N, Tryk D. A. *J. Photochem. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* 1 (2000) 1.
- [6] Anderson A. B. *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1187.
- [7] Cromer P. J, Herrington K. *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4708.
- [8] Abrahams S. C, Bernstein J. C. *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 3206.
- [9] Rajesh J. T, Praveen K. S, Ramchandra G. K, Raksh V. *J. Science and Technology of Advanced Materials* 8 (2007) 455-462.
- [10] Micek-Ilnicka A, Gil B, Lalik E. *J. of Molecular Structure* 740 (2005) 25-29.
- [11] Kulkarni S. A, Pathak R. K. *Chem. Phys. Lett.* 336 (2001) 278.
- [12] Tachikawa H, Komaguchi K. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 164 (1997) 39.
- [13] Jursic B. S. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 393 (1997) 1.
- [14] Xie Y et al. *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 136 (2000) 235-240.