

## PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE SISTEMAS La/TiO<sub>2</sub> EMPLEADOS EN LA FOTODEGRADACIÓN DE 2-NITROFENOL CON LUZ VISIBLE EN UN SIMULADOR SOLAR

ADRIANA GIULIANTE<sup>1</sup>, SANTIAGO MARRERO<sup>1</sup>, VALENTINA CARRILLO<sup>1</sup>, KEYLA FUENTES<sup>1</sup>, ALBERTO ALBORNOZ<sup>2</sup>,  
JOAQUÍN BRITO<sup>2</sup>, PAULINO BETANCOURT<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica. Los Chaguaramos. Caracas. Venezuela. e-mail: paulino.betancourt@ciens.ucv.ve.

<sup>2</sup>Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC. Centro de Química. Altos de Pipe. Venezuela.

Recibido: julio de 2010

Recibido en forma final revisado: diciembre de 2011

### RESUMEN

Una serie de sólidos de La/TiO<sub>2</sub> fueron preparados empleando un método de impregnación convencional. Estas muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno, determinación del punto de carga cero, adsorción de piridina seguida por FTIR y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Los resultados arrojados por dichas técnicas indicaron que la presencia de La como dopante acelera parcialmente la transformación de fase anatasa a rutilo al incorporar 1% del metal en su forma oxidada y al calcinar a 500°C. Adicionalmente, la presencia de estas especies promueve la aparición de sitios ácidos superficiales del tipo Brønsted y aumenta el punto de carga cero, lo cual puede favorecer la adsorción de ciertas especies sobre el TiO<sub>2</sub>. Por su parte, la actividad catalítica de las muestras fue probada en la fotodegradación de una solución acuosa de 2-nitrofenol, encontrándose una mayor actividad para los sólidos dopados. Los principales intermediarios de reacción determinados por HPLC fueron catecol y trihidroxibenceno, en prácticamente todos los casos. Además, se identificó el compuesto 2-aminofenol, lo que plantea una posible ruta reductiva dentro del proceso.

*Palabras clave:* TiO<sub>2</sub>, Anatasa, Lantano, Fotocatálisis, 2-nitrofenol.

## PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF La/TiO<sub>2</sub> SYSTEMS EMPLOYED FOR 2-NITROPHENOL PHOTODEGRADATION USING VISIBLE LIGHT FROM A SOLAR SIMULATOR

### ABSTRACT

A series of La/TiO<sub>2</sub> solids were prepared using a conventional impregnation method. The samples were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption; point zero charge, FTIR monitoring adsorption of pyridine, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Characterization showed that the incorporation of 1%wt. of lanthanum in the oxidized phase partially promotes the anatase-rutile phase transformation under calcination at 500°C. Also, the presence of this species lead the development of Brønsted surface acid sites and increase the zero point charge, which is desirable for the adsorption of certain species. Furthermore, the catalytic activity of the samples was tested in the photodegradation of 2-nitrophenol in aqueous solution, obtaining an increased activity for doped solids. The major intermediates identified by means of HPLC were catechol and trihydroxibenzene. On the other hand, for the 1%La doped solid was also identified 2-aminophenol, standing a possible reductive way in the process.

*Keywords:* TiO<sub>2</sub>; Anatase, Lanthanum, Photocatalysis, 2-nitrophenol.

### INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales provenientes de la industria química, no son por lo general eficientemente tratadas por los

métodos biológicos causando la presencia de compuestos poco biodegradables y muchas veces tóxicos. Actualmente, se han desarrollado varios procesos de oxidación capaces de completar el tratamiento de los residuales líquidos

provenientes de la industria química. En este sentido, la literatura ha establecido que la oxidación fotocatalítica es un método eficiente para la purificación de aire y agua (Hermann *et al.* 1993; Legrini *et al.* 1993, Ollis & Al-Ekabi, 1993; Schiavleo, 1987). Esta tecnología se basa en que una energía fotónica igual o superior al salto de banda (band-gap) de un material semiconductor (como por ejemplo, el  $\text{TiO}_2$ ) promueve electrones fotoinducidos a la banda de conducción del sólido dejando huecos en la banda de valencia. La fotodegradación de los contaminantes, es iniciada por el ataque de los fotohuecos generados o por radicales hidroxilo producidos en la superficie (Augugliaro *et al.* 1988; Konstantio & Albanis, 2004, Mao *et al.* 1991).

Se ha sugerido que los radicales hidroxilo son producidos por dos vías: (i) oxidación de iones hidróxido o moléculas de agua adsorbidas en la superficie de las partículas del semiconductor a partir de los huecos fotogenerados o fotohuecos (Anderson & Bard, 1997; Yamashita *et al.* 1996); y (ii) a través de una serie de reacciones tipo redox resultado de la captura de los electrones fotogenerados por el oxígeno disuelto (Schwitzgebel *et al.* 1995). A pesar de que el  $\text{TiO}_2$ , en la fase anatasa, ha resultado ser el catalizador más empleado en la degradación de innumerables moléculas contaminantes, su alta energía de band-gap (3,2eV) requiere longitudes de onda de excitación  $< 387,5$  nm, lo que limita su aplicación empleando luz solar natural. Sin embargo, el posible uso de luz visible ha atraído mucha atención (Hermann *et al.* 1993; Fox & Dulay, 1993; Kamat, 1993), convirtiendo a los sistemas de  $\text{TiO}_2$  modificado para trabajar con luz visible en potenciales fotocatalizadores de segunda generación.

La influencia de muchas especies metálicas en la fotoreactividad del  $\text{TiO}_2$  puro, ha sido estudiada con la idea de mejorar la eficiencia del proceso (Arai, 2001; Di Paola *et al.* 2002; Ferrandon & Bjömbon, 2001; Kennedy & Datye, 1998; Serpone *et al.* 1995). En este orden de ideas, se ha probado que el óxido de lantano es uno de los mejores estabilizantes en la inhibición de la sinterización de la  $\gamma$ -alúmina de elevada área específica (Arai, 2001) y las mezclas  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  han sido estudiadas en la oxidación de clorodifluorometano (Ferrandon & Bjömbon, 2001; Le Duc *et al.* 1996). Sin embargo, las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  modificado con elementos de tierras raras, han sido escasamente estudiadas, por lo que la investigación sobre sistemas  $\text{La}/\text{TiO}_2$  podría dar información útil sobre el mecanismo de dopaje con iones de dichos metales.

Por otro lado, un grupo particular de sustancias orgánicas, clasificadas como contaminantes de alta prioridad son los compuestos fenólicos, especialmente los nitrofenoles. Estos participan en la síntesis de muchas sustancias químicas,

especialmente en el campo de los pesticidas y algunos de sus derivados son usados como insecticidas y herbicidas. También, están presentes en corrientes de desecho de actividades industriales como la minería, el plástico y la farmacéutica (Hoffmann *et al.* 1995). Es conocido que la presencia de un grupo nitro incrementa la resistencia de los compuestos fenólicos a la degradación química y biológica, haciendo difícil el tratamiento de aguas residuales que contengan nitrofenoles. Se espera poder reducir su concentración a valores menores de 20ppb, pero incluso a bajas concentraciones como ésta pueden causar enfermedades crónicas y envenenamiento.

Por lo antes expuesto, en este trabajo se busca estudiar la influencia del lantano sobre las propiedades fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$  a través de la síntesis, caracterización y ensayos fotocatalíticos, empleándose el 2-nitrofenol como molécula sonda.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y ningún tratamiento previo de purificación fue requerido. Se empleó agua desionizada obtenida por un sistema milli-Q. Las soluciones, fueron filtradas con membranas Millipore de 0,22mm para remover cualquier particulado presente.

### Síntesis de los fotocatalizadores

Se empleó el método de impregnación a sequedad, para ello, el soporte de  $\text{TiO}_2$  (Merck;  $> 99\%$  anatasa, Área B.E.T. =  $53\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) fue calcinado toda la noche a 773 K para remover los residuos orgánicos adsorbidos. El sólido fue impregnado con una solución acuosa de nitrato de lantano (Merck) y el solvente fue evaporado hasta sequedad. Las cantidades de soporte y solución acuosa fueron escogidas de manera tal que se cumpliera una relación  $\text{La}/\text{Ti}$  entre 0 y 1%. Los sólidos fueron luego secados a 373 K por 18h, molidos en un mortero de ágata y calcinados en aire a 773 K por 4h. Los nombres de las muestras se corresponden con el acrónimo X- $\text{La}/\text{TiO}_2$ , donde X representa el valor nominal de la relación  $\text{La}/\text{Ti}$ .

### Análisis Elemental

El análisis elemental fue llevado a cabo en un equipo de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) (Perkin-Elmer – Optima-3000).

### Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de Rayos X fueron tomados en un equipo Bruker D-8, empleando para ello radiación de Co

K $\alpha$  filtrada con níquel ( $\lambda = 1790\text{nm}$ ), el software empleado fue el Diffract/AT. Por su parte, el porcentaje de la fase rutilo fue calculado por la siguiente ecuación (Kavitha & Palanivelu, 2005):

$$\% \text{ Rutilo} = \frac{1}{0,884 * \frac{A}{R} + 1} * 100 \quad (1)$$

donde: A y R, representan los picos más intensos para las fases anatasa ( $2\theta = 25,3^\circ$ ) y la fase rutilo ( $2\theta = 27,5^\circ$ ), respectivamente. Así mismo, los patrones de DRX fueron usados para determinar los tamaños de los cristalitas a partir de la ecuación de Scherrer:

$$\Phi = \frac{k * \lambda}{\beta * \text{Cos } \theta} \quad (2)$$

siendo:  $\Phi$  el tamaño del cristalito, k el factor de forma (para efectos del cálculo este valor es de 0,9),  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación (1,792 Å para Co K $\alpha$ ) y  $\beta$  el ancho del pico a media altura para la señal de mayor intensidad.

### Área Específica y Porosidad

El área específica de todas las muestras fue medida en un aparato Flowsorb 2300 de la casa Micromeritics a partir del método BET en un punto (Fu & Lark, 1996).

### Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X

El análisis de XPS fue realizado empleando un analizador VG ESCALAB 220i XL equipado con una fuente Mg K $\alpha$  (1253,6 eV), a temperatura ambiente y presión en el orden de  $10^{-8}$  Torr. El análisis de los datos de XPS se realizó empleando el programa XPSpeak 4.1.

### Punto de Carga Cero (PCC)

El PCC del TiO<sub>2</sub> y de los distintos sólidos dopados fue estimado por el método de titulación másica (Noah & Schwarz, 1989). Para ello, el pH inicial fue ajustado añadiendo HNO<sub>3</sub> ó KOH, mientras que la fuerza iónica del medio fue establecida en 0,001 mol.dm<sup>-3</sup> de KNO<sub>3</sub>. Todas las medidas fueron realizadas a 298 K bajo atmósfera de N<sub>2</sub>.

### Acidez Superficial

La adsorción de piridina para las determinaciones de acidez superficial, fue seguida mediante espectroscopia FTIR usando un espectrómetro Perkin-Elmer 16PC. Las muestras

fueron desgasificadas a 673K por 2h (presión residual 10<sup>-3</sup> Pa) previo a las pruebas de adsorción de la molécula básica.

### Pruebas Fotocatalíticas

Los estudios de fotoreactividad fueron realizados en un reactor tipo Batch de 0,5L provisto de un encamisado doble para la recirculación de agua de enfriamiento. Una lámpara de Xe de 500W de potencia se encontraba fuera del reactor en posición axial, emitiendo un flujo de fotones,  $\Phi = 13,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ . La suspensión acuosa fue agitada mediante un agitador mecánico a 400 rpm. Adicionalmente, se burbujeó oxígeno durante 30 minutos antes de encender la lámpara y se mantuvo durante todo el experimento, con una duración de 3h desde el momento en que fue encendida la lámpara. En todas las corridas se emplearon 0,5g.L<sup>-1</sup> tanto del catalizador como de la solución de 2NP. Para el análisis fueron retirados 10mL de suspensión cada 30min y el líquido fue pasado a través de un filtro poroso de 0,45  $\mu\text{m}$ . El efecto de la variación del volumen se considera en el cálculo de las concentraciones en cada intervalo de tiempo. La cuantificación del 2NP fue llevada a cabo midiendo la absorción del contaminante en la alícuota captada. El estudio de los intermediarios fue realizado con un equipo Agilent 1100 equipado con detector de UV y una columna C-18, que permitió la separación de los intermediarios y los productos; la fase móvil fue una mezcla de acetonitrilo y acetato de amonio (30/70) filtrada con una membrana Millipore de 0,22  $\mu\text{m}$ . Mientras que las especies inorgánicas de nitrógeno fueron determinadas por cromatografía iónica usando un equipo Dionex 1500.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Caracterización de los Catalizadores

En la Tabla 1 se muestran los resultados de Análisis Elemental, Área Específica y el Punto de Carga Cero para los distintos catalizadores estudiados. La isoterma de adsorción de nitrógeno se corresponde, en todos los casos, con la clasificación Tipo IV establecida por la IUPAC; mientras que durante la desorción se presenta un pequeño “loop” de histéresis que puede ser clasificado con el tipo H2, típico de sólidos mesoporosos (Sing *et al.* 1985). En la tabla se observa que el soporte calcinado a 773 K presentó un área específica BET de 53 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y la correspondiente a los sólidos dopados fue bastante parecida a la del soporte. Los valores de área obtenidos se encuentran en el intervalo de lo reportado para sólidos similares (Hermann *et al.* 1993).

Por su parte, el valor del punto de carga cero (PCC) del soporte concuerda bastante bien con los valores típicamente

reportados para el TiO<sub>2</sub> anatasa (Hunter, 1981). Se puede notar que a medida de que se incorpora el lantano, este parámetro se desplaza hacia valores más básicos (de 7,1 en el sólido no dopado hasta 7,6 para 1%La), esto es de esperarse porque las especies de lantano que deben formarse superficialmente (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presentan una alta acidez Brönsted, lo que implica que la neutralidad de la superficie se alcanza a mayores valores de pH.

**Tabla 1.** Análisis elemental, área específica (BET) y PCC

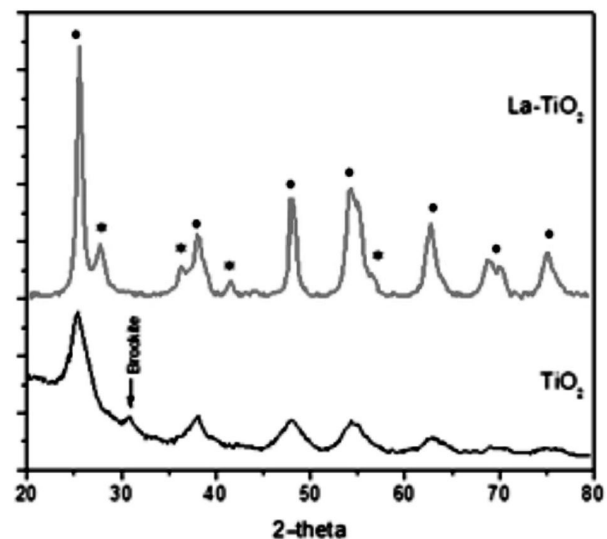
SÓLIDO	% La (ICP)	%La (XPS)	AE (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	PCC
TiO <sub>2</sub>	0	-	53	7,1
0,125La/ TiO <sub>2</sub>	0,14	0,102	52	7,1
0,25La/ TiO <sub>2</sub>	0,22	0,301	52	7,1
0,5La/ TiO <sub>2</sub>	0,41	0,562	49	7,4
1La/ TiO <sub>2</sub>	0,89	1,166	50	7,6

Los patrones de DRX para el TiO<sub>2</sub> y 1La/TiO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 1, los picos a valores 2θ = 25,4° y 27,4° en el patrón del TiO<sub>2</sub> se corresponden con los planos (101) y (110), respectivamente. Ambos planos son característicos de la forma cristalina anatasa, siendo estos los más intensos; la ausencia de señales de rutilo confirma que el soporte empleado es principalmente anatasa (JCPDS 21-1272). En el caso del sólido dopado, el difractograma revela la presencia tanto de la fase anatasa como de rutilo (JCPDS 21-1276), esto indica que el dopado con lantano puede favorecer la transición de la fase anatasa a rutilo, debido a que esta ocurre a temperaturas superiores a los 1073 K en el TiO<sub>2</sub> sin dopar (se debe recordar que el sólido dopado fue calcinado a 773 K). Posiblemente, la presencia de lantano retarde el crecimiento de la partícula de anatasa favoreciendo así la transición a la fase rutilo.

En los perfiles de DRX, no fueron observadas señales atribuibles a ninguna especie de lantano, lo cual sugiere que o bien los cationes de lantano fueron incorporados a la red cristalina o las especies de lantano se encuentran altamente dispersas sobre la superficie. Resulta conocido el efecto de algunos dopantes oxidicos como el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Bahranowski *et al.* 1997; Martin *et al.* 1994; Navio *et al.* 1999) en la transformación de fases anatasa-rutilo y se ha encontrado cierta correlación entre el radio iónico de los metales dopantes y la estabilidad de la fase anatasa (Yang & Ferreira, 1998). Sin embargo, el radio iónico del ión La<sup>3+</sup> (1,22 Å) es mucho mayor al del Ti<sup>4+</sup> (0,60 Å), lo que implica que el lantano no puede entrar en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>. Adicionalmente, el difractograma del TiO<sub>2</sub> presenta un pico poco intenso a 30,7° (2θ) el cual puede ser asignado a la fase brookita, esta fase posiblemente se formó como

consecuencia del pre-tratamiento térmico que se realizó al soporte. Se puede observar que la señal asignable a dicha fase no aparece en el sólido dopado, lo que indica que el lantano favorece también la transformación de esta fase cristalina. Según Zhang & Banfield, 2000, la brookita es una fase metaestable respecto al rutilo, pero más estable que la anatasa, lo que sugiere que la brookita podría estar transformándose a rutilo con el dopado.

La incorporación del lantano puede darse en la superficie del soporte permitiendo la coalescencia de las partículas y la transformación a rutilo, esto se puede sustentar con el hecho de que la concentración superficial de La es mayor en la superficie que en el seno del sólido, según los resultados obtenidos por XPS (Tabla 1).



**Figura 1.** Difractogramas de TiO<sub>2</sub> y 1La/TiO<sub>2</sub>, señales marcadas corresponden a las fases anatasa (\*) y rutilo (\*)

Los valores obtenidos usando por las ecuaciones (1) y (2) a partir de los datos de DRX se presentan en la Tabla 2. Se encontró que la estructura cristalina depende del contenido de lantano. En dicha tabla se puede observar que el tamaño de cristalito de la fase anatasa disminuye con el aumento del contenido nominal de La, mientras que el tamaño de cristalito de rutilo aumenta ligeramente.

**Tabla 2.** Tamaño promedio de cristales de anatasa y rutilo, y el contenido de rutilo en las muestras aplicando la fórmula de Debye-Scherrer de los picos de anatasa (101) y rutilo (110)

SÓLIDO	Anatasa nm	Rutilo nm	Contenido de Rutilo %
TiO <sub>2</sub>	32,6	-	0
0,125La/TiO <sub>2</sub>	31,3	40,9	3,2
0,25La/TiO <sub>2</sub>	29,8	41,9	5,5
0,5La/ TiO <sub>2</sub>	27,2	42,2	10,9
1La/ TiO <sub>2</sub>	13,5	43,1	23,7

Por otro lado, la Tabla 3 muestra las energías de enlace de O1s, Ti2p<sub>3/2</sub> y La3d<sub>5/2</sub> obtenidas por el análisis de XPS. Los espectros de Ti y La fueron consistentes con los esperados para los estados de oxidación +4 (TiO<sub>2</sub>) y +3 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), respectivamente. Sin embargo, el pico de Ti2p<sub>3/2</sub> presenta un hombro en el caso de la muestra 1La/TiO<sub>2</sub>, indicando la presencia de especies de Ti<sup>3+</sup>. Este hecho tiene relevancia, dado que se ha reportado que las vacancias superficiales de oxígeno son desfavorables para el proceso de fotodegradación de moléculas orgánicas (Lu *et al.* 1994).

**Tabla 3.** Valores de energías de enlace (eV) para TiO<sub>2</sub> y La/TiO<sub>2</sub>

Fotocatalizador	Energías de Enlace / eV		
	O1s	Ti2p <sub>3/2</sub>	La3d <sub>5/2</sub>
TiO <sub>2</sub>	530,1	458,0	-
1La/TiO <sub>2</sub>	529,2	457,1	834,0

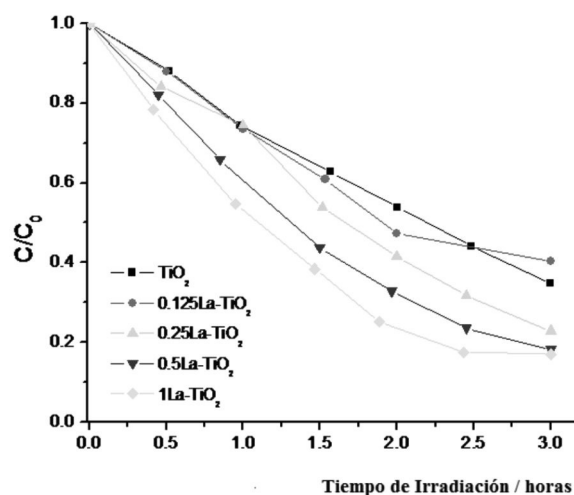
Los valores presentados en la tabla para el Ti 2p<sub>3/2</sub> son 457,1eV en el sólido dopado versus 458,0 eV en el TiO<sub>2</sub> puro, este valor ha sido reportado anteriormente (Wauthoz *et al.* 1991). Sabiendo que los valores de electronegatividad de Pauling son 1,5 para el Ti y 1,1 para La (Lee, 1998), podríamos justificar este resultado planteando una posible transferencia electrónica del lantano al titanio en un enlace La-O-Ti. Esta transferencia de carga hace al titanio más “rico” en electrones provocando una disminución de la energía de enlace del electrón Ti 2p<sub>3/2</sub>. El perfil del O1s es un poco más complicado debido a la contribución de las señales de ambos óxidos individualmente, las cuales se solapan. Como ha sido reportado en la literatura (Briggs & Seah, 1990), la energía de enlace para el O1s en el TiO<sub>2</sub> puro es de 530,1eV, pero una disminución de la misma es observada en el catalizador 1La/TiO<sub>2</sub>. Este resultado indicaría la formación de un enlace entre el lantano y el titanio.

Por otro lado, el espectro de IR para la piridina adsorbida en el TiO<sub>2</sub> sin dopar presentó cinco picos de adsorción a 1445, 1490, 1543, 1563, 1590 cm<sup>-1</sup>, los picos en 1445, 1490, y 1590 cm<sup>-1</sup> se corresponden con sitios ácidos tipo Lewis, mientras que la señal a 1563 cm<sup>-1</sup> es característica de la piridina enlazada a un hidrógeno, δN<sup>+</sup>-H. El espectro del catalizador con 1% de lantano presenta marcadas diferencias con respecto al descrito anteriormente; en este caso, las señales obtenidas fueron: 1460, 1490, 1478, 1515, 1543, 1563, 1580, 1630 y 1652cm<sup>-1</sup>. Las señales a 1460, 1630cm<sup>-1</sup> se atribuyen a los sitios Lewis aportados por el soporte y las señales a 1543 y 1652cm<sup>-1</sup> son atribuidas a sitios ácidos tipo Brønsted, siendo estos aportados por el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superficial. La señal a 1563 cm<sup>-1</sup> es atribuida a δN<sup>+</sup>-H. Mientras que las bandas a 1515 y 1580 cm<sup>-1</sup> pueden ser debidas a especies carboxilato y C-O respectivamente,

obtenidas de la reacción de moléculas adsorbidas del ambiente (fuentes de C) y especies altamente reactivas como el O<sub>2</sub><sup>-</sup> producidas en la superficie (altamente básica) del La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Pruebas Fotocatalíticas

En primer lugar se llevó a cabo la prueba de fotólisis del contaminante bajo las mismas condiciones experimentales que las empleadas en las reacciones de fotodegradación, se encontró un 17% de degradación fotolítica luego de 3h de iluminación. En la Figura 2 se muestra la concentración residual de 2NP en función del tiempo de irradiación para los diferentes sistemas preparados, en la misma se puede ver que el parámetro fundamental que influye en la actividad fotocatalítica es la cantidad de lantano depositado, debido a que la concentración de La incrementa la respuesta fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>.

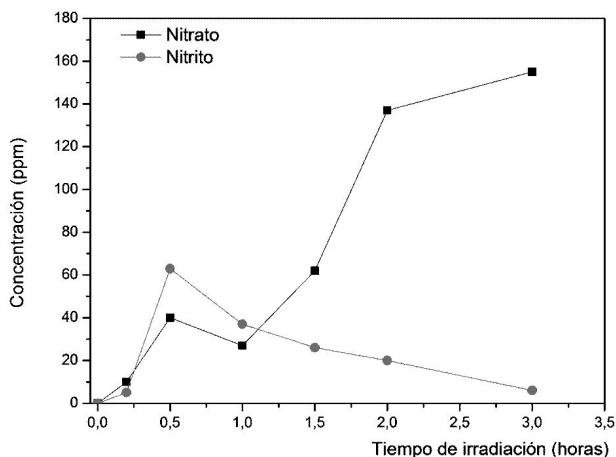


**Figura 2.** Cambio de la concentración de 2NP con el tiempo de irradiación en la presencia de TiO<sub>2</sub> dopado con diferentes contenidos de iones lantano

Una conversión de 83% fue observada para el sólido con 1% en peso de La, lo cual es aproximadamente 1,3 veces la conversión obtenida con el soporte sin dopar. La degradación del 2NP convierte el carbón orgánico en intermediarios que posteriormente evolucionan a CO<sub>2</sub> (carbón inorgánico), mientras que el heteroátomo de nitrógeno es completamente mineralizado a iones inorgánicos como resultado de la desnitrificación de la molécula. El -NO<sub>2</sub> es un buen grupo saliente por lo que puede ser fácilmente removido de la molécula en un ataque directo por radicales ·OH. El ión nitrito en un medio oxidante, es entonces rápidamente oxidado al ión nitrato. En este sentido, la Figura 3 describe la concentración de los iones nitrito y nitrato formados durante la foto-oxidación del 2NP determinadas por cromatografía iónica; en ésta se puede observar que el ión nitrito se forma como producto principal a tiempos de reacción cortos



alcanzando una concentración máxima a los 30min, luego ésta decrece rápidamente por la oxidación de dichos iones a iones nitrato.



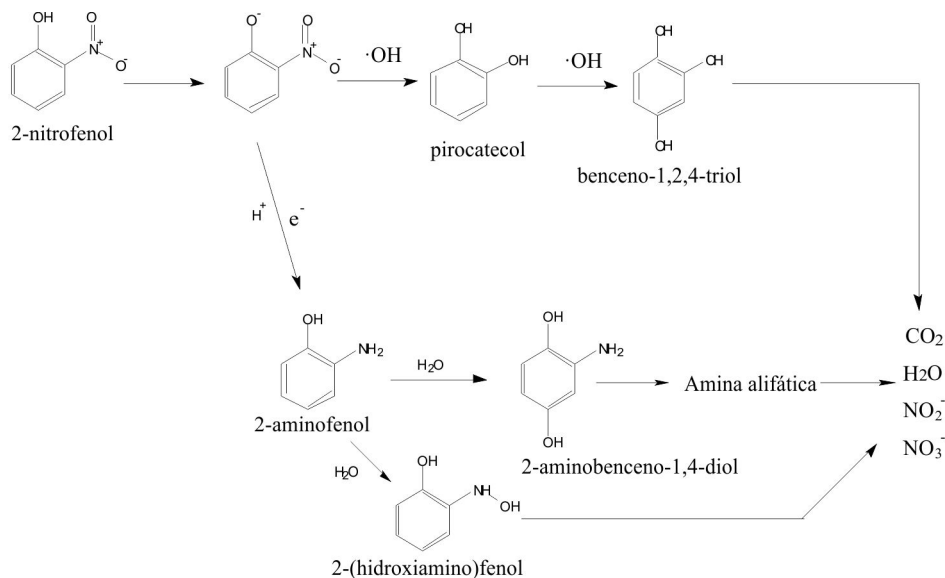
**Figura 3.** Perfiles de concentración de iones nitrito y nitrato formados durante el proceso fotocatalítico de degradación del 2NP

La vía de desmineralización implica la apertura del anillo aromático seguido por oxidaciones sucesivas de los productos alifáticos hasta obtener  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por ataques de iones hidroxilo, tal y como se muestra en la Figura 4. Los intermediarios propuestos en este mecanismo, fueron los relacionados con los picos mayoritarios obtenidos por HPLC para diferentes alícuotas de la reacción con el sólido  $1\text{La}/\text{TiO}_2$ . La identificación de los mismos se llevó a cabo por comparación de los tiempos de retención con los patrones. Estos intermediarios son el catecol (pirocatecol) y el 1,2,4-trihidroxibenceno. Según el mecanismo propuesto,

las principales especies oxidantes serían los radicales  $\cdot\text{OH}$ , siendo además los iniciadores del proceso de degradación. El grupo nitro de la molécula es desplazado por los radicales  $\cdot\text{OH}$  dado que actúan como un buen grupo saliente formándose el catecol. Posteriormente, la molécula se ve activada para un segundo ataque de los grupos hidroxilos en la posición para obteniéndose el 1,2,4-trihidroxibenceno, las subsiguientes reacciones consisten en la ruptura del anillo bencénico para alcanzar los respectivos compuestos alifáticos oxigenados, los cuales eventualmente pueden mineralizarse.

Nuestras condiciones experimentales son oxidativas, sin embargo, se pudo detectar en baja relación con respecto a los derivados oxigenados, el 2-aminofenol, que debió formarse de la transformación reductiva del grupo nitro ( $\phi\text{-NO}_2$ ) a la respectiva amina ( $\phi\text{-NH}_2$ ). Maurino *et al.* 1997, estudiaron la degradación del 4NP y obtuvieron con su proceso fotodegradativo, hidroquinona y 4-aminofenol, así como otros hidroxinitrobenzenos derivados. Adicionalmente, se encuentra reportado que Ahn *et al.* 2007, emplearon  $\text{TiO}_2$  modificado con arginina para degradar 4NP; su intención era estudiar la naturaleza de la interacción del catalizador dopado con la molécula de arginina de manera de establecer el impacto de la carga superficial tanto del dopante como del soporte. Los autores obtuvieron foto-reducción, indicando sus resultados la influencia de la naturaleza de la carga en la superficie del catalizador.

Para finalizar, el comportamiento fotocatalítico de un sólido es determinado por muchos parámetros fisicoquímicos y electrónicos. La fotoreactividad deriva de la contribución



**Figura 4.** Esquema de reacción propuesto para la degradación del 2NP durante el proceso fotocatalítico

de todos estos factores. El conocimiento de la estructura de fases, el área específica y la densidad de grupos hidroxilo superficiales, resulta esencial para entender la actividad de un fotocatalizador. Sin embargo, muchas veces la caracterización superficial no permite establecer una correlación sencilla entre la fotoactividad y las propiedades de un catalizador, más aún en sistemas en los que las propiedades electrónicas juegan papeles fundamentales, como es el caso de los sólidos fotocatalíticos. En este punto, resulta indispensable profundizar la búsqueda de los factores que deben ser modificados para optimizar la respuesta de los sólidos fotocatalíticos en el visible, que resulta la meta final de trabajos como éste.

## CONCLUSIONES

Se determinó que la presencia del dopante acelera la transformación de fases anatasa-rutilo a través de una inhibición del crecimiento del cristal de anatasa. Así mismo, el estudio por XPS nos permitió sugerir una posible transferencia electrónica del lantano al titanio en un enlace La-O-Ti. La presencia del dopante induce la formación de sitios ácidos superficiales de tipo Brønsted lo que se ve reflejado en un corrimiento del PCC hacia valores más básicos. En consecuencia, se evidenció un aumento de la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> al doparlo con lantano en la reacción de fotodegradación del 2-nitrofenol, obteniéndose una fotoactividad 1,3 veces mayor al incorporar cantidades tan pequeñas como 1% en peso del dopante. Los principales intermediarios indentificados por HPLC fueron el catecol y el 1,2,4-trihidroxibenceno planteando que el mecanismo de la reacción ocurre por ataque de radicales hidroxilo en primer lugar para desplazar el grupo nitro y posteriormente para formar las especies polihidroxiladas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a PDVSA-INTEVEP por el apoyo económico para el desarrollo de este trabajo.

## REFERENCIAS

- AHN, W-Y., SHEELEY, S., RAHJ, T., CROPEK, A. (2007). *Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol with arginine-modified titanium dioxide nanoparticles*. Applied Catalysis B: Environmental, 74 (1-2); 103.
- ANDERSON, C. & BARD, A. (1997). *Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials*. Journal of Physical Chemistry B, 101; 2611.
- ARAI, M. (2001). *Photocatalytic Property and Electronic Structure of Lanthanide Tantalates, LnTaO<sub>4</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd, and Sm)*. Journal of Physical Chemistry B, 105; 3289.
- AUGUGLIARO, V., PALMISANO, L., SCLAFANI, A., MINERO, C., PELIZZETTI, E. (1998). *Photocatalytic degradation of phenol in aqueous titanium dioxide dispersions*. Toxicological and Environmental Chemistry, 16; 89.
- BAHRANOWSKI, K., JANAS, J., MACHEJ, T., SERWICKA, E., VARTIKIAN, L. (1997). *Vanadium-doped titania-pillared montmorillonite clay as catalyst for selective catalytic reduction of NO by ammonia*. Clay Minerals, 32; 665.
- BRIGGS, D. & SEAH, M. (1990) *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Vol. 1, 2nd. Edition, Wiley, New York.
- DI PAOLA, A., MARCI, G., PALMISANO, L., SCHIAVELLO, M., UOSAKI, K., IKEDA, S., OHTANI, B. (2002). *Reparation of polycrystalline TiO<sub>2</sub> Photocatalysts loaded with various transition metal ions: Characterization and photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol*. Journal of Physical Chemistry B, 106; 637.
- FERRANDON, M. & BJÖRNBOM, E. (2001). *Hydrothermal Stabilization by Lanthanum of Mixed Metal Oxides and Noble Metal Catalysts for Volatile Organic Compound Removal*. Journal of Catalysis, 200 (1); 148.
- FOX, M. & DULAY, M. (1993). *Heterogeneous photocatalysis*. Chemical Reviews, 93; 341.
- FU, X. & LLARK, L. (1996). *Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>*. Environmental Science Technology, 30; 647.
- HERMANN, J., GUILLARD, C., PICHAT, C. (1993). *Heterogeneous catalysis: an emerging technology for water treatment*. Catalysis Today, 17; 7.
- HOFFMANN, M., MARTIN, S., CHOI, W., BAHNEMANN, D. (1995). *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chemical Reviews, 95 (1); 69.
- HUNTER, K. (1981). *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press, London.
- KAMAT, P. (1993). *Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces*. Chemical Reviews, 93; 267.

- KAVITHA, M. & PALANIVELU, K. (2005). *Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 170; 83.
- KENNEDY, J. & DATYE, A. (1998). *Gas Phase Photothermal Heterogenous Oxidation of Ethanol over Pt/TiO<sub>2</sub>*. Journal of Catalysis, 179; 375.
- KONSTANTINO, I. & ALBANIS, T. (2004). *TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review*. Applied. Catalysis B: Environmental, 49; 1.
- LE DUC, C., CAMPBELL, J., ROSSIN, A. (1996). *Effect of Lanthana as a stabilizing agent in Titanium dioxide support*. Indian Engineering Chemistry Research, 35; 2473.
- LEE, J. (1998). *Concise Inorganic Chemistry*, 5th Edition, Blackwell Scientific Ltd.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, M. (1993). *Photochemical Processes for Water Treatment*. Chemical Reviews, 93; 671.
- LU, G., LINSEBIGLER, A., YATES, D. (1994). *Ti<sup>3+</sup> Defect Sites on TiO<sub>2</sub>(110): Production and Chemical Detection of Active Sites*. Journal of Physical. Chemistry, 98; 11733.
- MARTIN, S., MORRISON, C., HOFFMANN, M. (1994). *Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO<sub>2</sub> Particles*. Journal of Physical Chemistry, 98; 13695.
- MAO, Y., SCHÖNEICH, C., ASMUS, K. (1991). *Identification of organic acids and other intermediates in oxidative degradation of chlorinated ethanes on titania surfaces en route to mineralization: a combined photocatalytic and radiation chemical study*. Journal of Physical Chemistry, 95, 10080.
- MAURINO, V., MINERO, C., PELIZZETTI, P., PICCININI, P., SERPONE, N., HIDAKA, H. (1997). *The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO<sub>2</sub>*. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 109; 171.
- NAVIO, J., TESTA, J., DJEDJENIAN, P., PADRÓN, J., RODRIGUEZ, D., LITTER, M. (1999). *Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method.: Part II: Photocatalytic properties*. Applied Catalysis A, 178; 191.
- NOAH, J. & SCHWARZ, J. (1989). *Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration*. Journal of Colloid and Interface. Science, 130; 157.
- OLLIS, D. & AL-EKABI, H. (1993). *Photocatalytic Purification and treatment of water and air*. Elsevier, Amsterdam.
- SCHIAVELO, M. (1987). *Photocatalysts and Environment Trends and Applications*. NATO ASI Series C, Vol.238, Kluwer Academic Publishers, London.
- SCHWITZGEBEL, J., EKERDT, J., GERISHER, H., HELLER, A. (1995). *Role of the Oxygen Molecule and of the Photogenerated Electron in TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed Air Oxidation Reactions*. J. Phys. Chemistry, 99. 5633.
- SERPONE, N., MARUTHAMUTHU, P., PICHAT, P., PELIZZETTI, E., HIDAKA, H. (1995). *Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: Chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 85; 247.
- SING, K., EVERETT, D., HAUL, R., MOSCOU, L., PIEROTTI, L., ROUQUEROL, L., SIEMINEWSKA, T. (1985). *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry, 57; 603.
- WAUTHOZ, P., RUWET, M., MACHEJ, T., GRANGE, P. (1991). *Influence of the preparation method on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts in selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*. Applied Catalysis, 69; 149.
- YAMASHITA, H., ICHIHASHI, Y., ANPO, M., HASHIMOTO, M., LOUIS, C., CHE, M. (1996). *Photocatalytic Decomposition of NO at 275 K on Titanium Oxides Included within Y-Zeolite Cavities: The Structure and Role of the Active Sites*. Journal of Physical. Chemistry, 100; 16041.
- YANG, J. & FERREIRA, J. (1998). *Inhibitory effect of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed additives on the anatase-rutile phase transformation*. Materials Letters, 36; 320.
- ZHANG, H., BANFIELD, J. (2000). *Understanding of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>*. Journal of Physical Chemistry B, 104; 3481.