

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS CO-MODIFICADOS DE TITANIA EMPLEADOS EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL

KEYLA FUENTES¹*, OLGIOLY DOMINGUEZ¹, PAULINO BETANCOURT², JAVIER LANADETA³,
JOAQUÍN BRITO⁴

¹ Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Ciclo Básico. Departamento de Química Aplicada. Los Chaguaramos. Caracas. AP. 40679. Venezuela. * Tel.: +58-212-6051652, e-mail: keylafuentesflores@gmail.com

² Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica

³ Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Física. Laboratorio de Magnetismo.

⁴ Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC. Centro de Química. AP. 20632. Caracas, 1020-A. Venezuela

Recibido: agosto 2011

Recibido en forma final revisado: junio 2012

RESUMEN

En el presente trabajo se empleó fenol como molécula sonda para evaluar la foto-actividad de anatasa (TiO_2) reducida y dopada con hierro. El catalizador de hierro se preparó impregnando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sobre la anatasa y calcinando el sólido a 500°C , por su parte, el sólido reducido se obtuvo tratando el TiO_2 con HNO_3 y reduciendo este material bajo atmósfera de H_2 a 500°C . Los catalizadores co-modificados se prepararon por tres vías: 1) mezcla mecánica de los sólidos, 2) impregnando la sal de hierro sobre el sólido reducido y 3) reduciendo el sólido dopado con hierro. Los fotocatalizadores se caracterizaron por FT-IR, espectroscopia Mössbauer, DRX y absorción UV-Vis del sólido dispersado en agua. Se determinó que el hierro no modifica la estructura cristalina del TiO_2 , aunque provoca un ligero corrimiento batocrómico. La degradación del fenol fue 1,8 veces mayor en comparación con la anatasa sin dopar. El tratamiento reductivo, por su parte provoca cambios positivos en la superficie de la anatasa, alcanzándose una fotoactividad 1,6 veces mayor que la TiO_2 no modificada. En el caso de los materiales co-modificados, se encontró que la mezcla mecánica es el procedimiento más efectivo logrando triplicar la actividad del semiconductor de partida, sugiriendo un mecanismo de transferencia de electrones entre semiconductores.

Palabras Clave: TiO_2 reducido, Dopaje con hierro, Co-modificación, Fotocatálisis, Fenol.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CO-MODIFIED TITANIA SOLIDS USED IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRDATION OF PHENOL

ABSTRACT

Phenol was used as probe molecule for the photo-activity evaluation of reduced and iron doped anatase (TiO_2). The iron catalyst was prepared by wet impregnation of anatase with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and a subsequent calcination at 500°C . In other hand, reduced TiO_2 was obtained by HNO_3 pre-treatment and reduction under hydrogen flow at 500°C . Co-modified catalysts were synthesized by three procedures: 1) mechanical mixture of solids, 2) impregnation of the iron salt to the reduced TiO_2 and, 3) reducing the iron doped anatase. The photocatalysts were characterized by FT-IR, Mössbauer spectroscopy, XRD and UV-Vis absorption of aqueous dispersion. It was found that iron do not change crystalline structure of TiO_2 , although the UV-Vis absorption showed a little bathochromic shift. Phenol degradation was 1.8 times higher than pure anatase. The reductive treatment, provoke certain chemical surface changes beneficial to the TiO_2 activity, making TiO_2 1.6 times more active. The co-modified solid synthesized by mechanical mixture reached an activity three-fold higher than the original semiconductor, being this co-modification method the most advantageous, suggesting also an electron transfer mechanism between semiconductors.

Keywords: Reduced TiO_2 , Iron doping, Co-modification, Photocatalysis, Phenol.

INTRODUCCIÓN

En las aguas residuales de tipo doméstico o municipal los principales parámetros tratados son los sólidos suspendidos y la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO). Sin embargo, cuando se trata de aguas residuales industriales la presencia de altas cargas de compuestos orgánicos disueltos, como los fenoles, hace insuficiente los procesos habitualmente empleados para tratar las aguas domésticas. En este sentido, las tecnologías emergentes se basan en degradar eficientemente los sólidos disueltos presentes en el agua residual, enfocadas principalmente en los compuestos orgánicos persistentes (COP). Una de las técnicas de degradación de estos compuestos que ha obtenido gran atención en el ámbito científico debido a su potencial para ser escalada a futuro es la Fotocatálisis Heterogénea. En este proceso, un material semiconductor al ser irradiado con fotones de energía adecuada puede experimentar una excitación de los electrones ubicados en su banda de valencia hasta su banda de conducción. Esto permite la formación de un par redox que al alcanzar la superficie de la partícula y al interactuar con las distintas especies adsorbidas en la misma, pueden producir la oxidación de los contaminantes (Hermann et al. 1993; Legrini et al. 1993; Schiavelo, 1987; Ollis & Al-Ekabi, 1993), en la Figura 1 se representa este proceso:

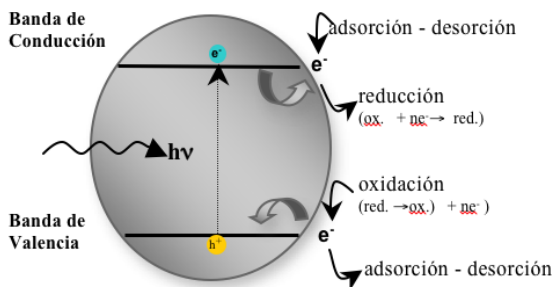


Figura 1. Esquema de formación del par redox en una partícula del semiconductor

El sólido más comúnmente empleado es el óxido de titanio (TiO_2); sin embargo, al poseer una diferencia de energía entre sus bandas de 3,2eV, sólo puede ser activado con fotones de longitudes de onda menores a los 387nm. Para poder hacer el proceso lo más conveniente posible, sería ideal poder emplear la luz solar como fuente de excitación, pero para ello el TiO_2 debe ser modificado de tal manera que sea capaz de absorber en la región visible del espectro. Uno de los procedimientos más empleados para la modificación del TiO_2 involucra el dopaje con metales y/o no-metales. Sin embargo, los efectos asociados con la incorporación de los mismos son muy diferentes y a pesar de que han sido

ampliamente estudiados no se han podido relacionar de una manera concluyente con la variación (o no) de la actividad fotocatalítica del semiconductor.

Es sabido que la presencia de especies dopantes generan niveles intermedios de energía en el ancho de banda (band-gap), logrando una disminución de la misma, siempre y cuando estos niveles energéticos logren superponerse. Sin embargo, en algunos casos pueden actuar como centros de recombinación de cargas impidiendo que se lleven a cabo las reacciones redox, que operan en la degradación de los contaminantes (Rehman et al. 2009). Se ha reportado, no obstante, que los metales de transición (o sus óxidos) pertenecientes a elementos del grupo VIII de la tabla periódica pueden actuar como captosres de electrones, favoreciendo la separación de cargas y logrando inclusive extender la zona de absorción del material a la región del visible (Wu et al. 2004). También se ha comprobado que la presencia de óxidos metálicos con valencias mayores a +4, son capaces de introducir sitios ácidos superficiales tipo Brønsted, capaces de alterar el punto de carga cero; esto puede favorecer la adsorción de algunas moléculas según el pH de la solución, se han estudiado extensivamente V, Mo, W y Nb (Wachs, 2005).

Otra de las técnicas que permite desplazar la zona de absorción del TiO_2 consiste en la creación de vacancias de oxígeno, ya que se ha reportado que las mismas juegan un rol fundamental en la adsorción de las moléculas oxidantes, como por ejemplo el O_2 , el cual se adsorbe de manera no disociativa para producir radicales superóxido y en consecuencia otros radicales capaces de oxidar la materia orgánica adsorbida. Ha sido reportado que el tratamiento térmico genera defectos puntuales, como vacancias de oxígeno superficiales que producen cambios profundos en las propiedades electrónicas superficiales y, a su vez, macroscópicamente la presencia de estas vacancias crean un estado reducido general en el cristal de TiO_2 (Thompson & Yates, 2005). En este sentido, el objetivo de este trabajo está orientado hacia la obtención de catalizadores de TiO_2 co-dopados, eficientes para la degradación de contaminantes fenólicos empleando luz solar como fuente de irradiación.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis y Caracterización de los fotocatalizadores

El TiO_2 empleado está constituido por la fase anatasa (>99%) presentando un área específica aproximada de 10m²/g proveniente de la casa Aldrich en un porcentaje de pureza de 99%. En el caso del catalizador de hierro, el TiO_2 fue impregnado con una solución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

con la cantidad de sal (Aldrich, 99% pureza) apropiada para alcanzar la formación de una monocapa del óxido metálico. Posteriormente, el sólido se llevó a calcinación bajo flujo de aire a 500°C durante 2h, a este sólido se nombrará por el acrónimo: Fe/TiO₂.

En la síntesis del material reducido, se trató el soporte con una solución al 30% de ácido nítrico, seguidamente el material se llevó a un reactor y se sometió a una reducción, empleando una corriente de H₂ de 20mL/min hasta una temperatura de 500°C, la cual una vez alcanzada se mantuvo por dos horas, este material se mencionará como: N/TiO₂.

Los catalizadores co-modificados se prepararon por tres métodos: (i) Mezcla Mecánica: se realizó una mezcla mecánica con masas equivalentes de los sólidos preparados según lo descrito; para ello, los sólidos se llevaron a un mortero en el cual se mezclaron íntimamente empleando ácido acético glacial gota a gota, para promover la formación de fases mixtas. El material resultante fue secado a 150°C. El sólido se denomina: MM/TiO₂. (ii) Reducción del Fe/TiO₂: el sólido dopado con hierro se trató con ácido nítrico y reducido bajo las condiciones antes mencionadas, siendo este catalizador el descrito como: NFe/TiO₂. Por último, (iii) Dopado del N/TiO₂: el catalizador de TiO₂ previamente reducido se impregnó con la sal de hierro (III) y calcinado a 500°C, denominado: FeN/TiO₂. Para la caracterización de los fotocatalizadores sintetizados se emplearon las técnicas de Absorción en el IR con un equipo Perkin Elmer spectrum 100, utilizando pastillas de KBr como soporte. Los espectros de emisión Mössbauer se obtuvieron en un espectrómetro en modo simétrico triangular para la velocidad, en una geometría de transmisión, y se utilizó una fuente de ⁵⁷Co en Rh. Difracción de rayos X con un equipo Bruker D8 Advance equipado con una fuente de Cu. Absorción en el UV-Vis de las suspensiones de los catalizadores en agua empleando para ello un espectrofotómetro marca JENWAY modelo6175.

Pruebas fotocatalíticas

Las medidas de fotoactividad fueron llevadas a cabo en un reactor de Pyrex® de doble camisa tipo batch de 0,5L, la fuente de radiación fue una lámpara halógena de 150W colocada axialmente en la parte externa del reactor, el flujo de fotones emitido por la misma es de Φ=160lux. En todas las medidas se burbujeó un flujo de aire a lo largo de la reacción. Una vez se pusieron en contacto el catalizador y la solución de fenol se dejaron 15min en agitación y bajo oscuridad, para establecer el pre-equilibrio de adsorción; luego de este tiempo, se encendió la lámpara durante 2h; las cantidades de catalizador y fenol fueron 1gL⁻¹ y

50mgL⁻¹, respectivamente. Las alícuotas tomadas fueron centrifugadas para su análisis a través de medidas de Demanda Química de Oxígeno (DQO) con digestión en reflujo cerrado y usando el método colorimétrico para la cuantificación del dicromato de acuerdo a la norma D1252 de estándares (2006) de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM). La degradación se reporta como el porcentaje de variación de la DQO, lo cual representa una medida indirecta de la mineralización del compuesto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de rayos X presentados en la Figura 2, muestran que las modificaciones realizadas no producen alteraciones la estructura cristalina del catalizador, dado que se mantiene la fase anatasa del TiO₂.

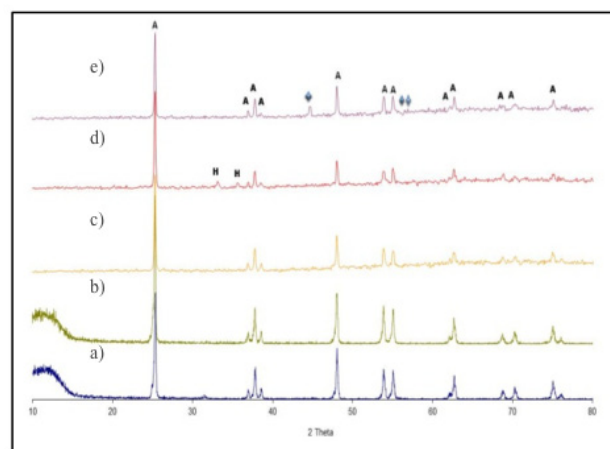


Figura 2. Difractogramas de los distintos sólidos preparados: de abajo hacia arriba: a) Fe/TiO₂, b) N/TiO₂, c) MM/TiO₂, d) FeN/TiO₂, e) NFe/TiO₂. A= anatasa (TiO₂); H= hematita (Fe₂O₃); ◆ = fase sin identificar

Por un lado, en el sólido Fe/TiO₂, la ausencia de señales del óxido de hierro indica que esta especie se encuentra bien dispersa en la superficie, formando cristales con una distribución de tamaño menor a los 4 nm. Mientras que el sólido reducido mostró una variación de color en el material luego del proceso (de blanco a gris) lo que indica una posible formación de defectos intrínsecos (TiO_{2-x}; Ti_{1+x}O₂) ó extrínsecos (incorporaciones en posiciones intersticiales de átomos de nitrógeno provenientes del ácido nítrico). Sin embargo, estos defectos deben existir en capas superficiales de forma tal que no generen cambios significativos en el “bulk” que puedan ser registrados por esta técnica. El sólido obtenido por mezcla mecánica tampoco muestra cambio alguno en la estructura cristalina del TiO₂ de acuerdo con lo revelado por el patrón de DRX.

Los otros dos materiales co-modificados presentaron variaciones relevantes en el patrón de difracción. En el caso del sólido FeN/TiO_2 , aparecieron señales correspondiente al Fe_2O_3 (hematita) lo que indica la formación de cristales de esta fase en la superficie del soporte con un tamaño considerable. Mientras que el material NFe/TiO_2 además de las señales características de la anatasa, presenta dos señales a valores 2θ de 44,7 y 68,4 correspondientes a una fase no identificada con certeza por esta técnica. La mejor aproximación para la identificación se observó con las señales arrojadas por la fase cúbica de hierro, las cuales han sido reportadas a valores 2θ de 44,3; 64,5 y 81,6 (esta última no pudo ser comparada). Con el fin de identificar el estado de oxidación del hierro en este sólido se empleó la técnica de espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente, el espectro fue ajustado mediante mínimos cuadrados, tomando como parámetros: (DI) desplazamiento isomérico y (QS) acoplamiento cuadrupolar eléctrico para cada subespectro, considerando los desplazamientos isoméricos respecto al hierro metálico. Con el mismo pudimos corroborar la presencia de hierro metálico e impurezas del Fe^{+3} provenientes de la sal de partida de la oxidación por contacto con el ambiente, lo que explicaría los corrimientos observados en el patrón de DRX. El espectro de Mössbauer de la muestra NFe/TiO_2 se presenta en la Figura 3.

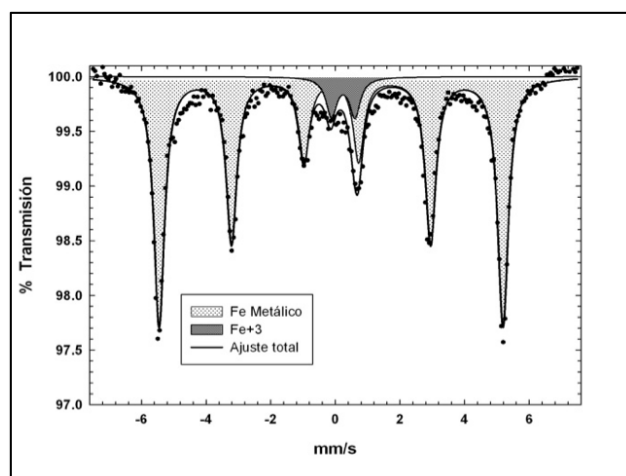


Figura 3. Espectro Mössbauer de la muestra NFe/TiO_2

Por otro lado, en los espectros de FT-IR comparados en la Figura 4, se observa que el material de partida exhibe una banda ancha en 740cm^{-1} atribuida al estiramiento del enlace Ti-O-Ti (Merouani & Amardji, 2008), en esta Figura se puede observar como la incorporación del hierro produce un corrimiento a menores valores de número de onda (700cm^{-1}) además se nota la aparición de una banda cercana a 510cm^{-1} posiblemente correspondiente al óxido férrico (NIST chemistry web book, 2011).

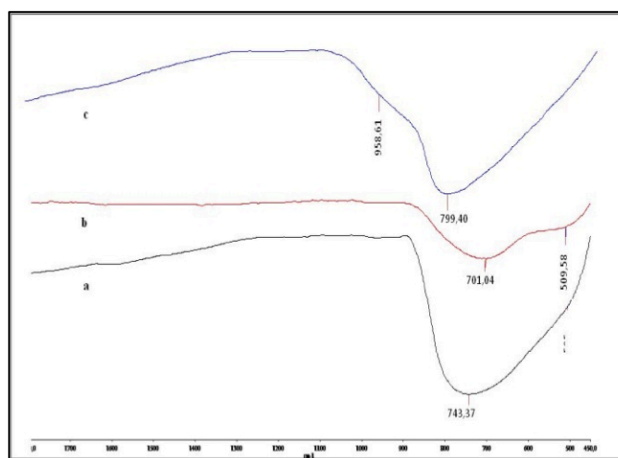


Figura 4. Espectros de FT-IR de los sólidos modificados en comparación con el material de partida: a) TiO_2 , b) Fe/TiO_2 y c) N/TiO_2

Por el contrario, la reducción del material provoca el corrimiento de la señal Ti-O-Ti a valores de mayor energía ($\sim 800\text{cm}^{-1}$) esto se podría atribuir a la posible presencia de especies de titanio con mayor densidad electrónica (Ti^{+3}) cuya interacción con los átomos de oxígeno de la red cristalina es distinta a la existente con las especies Ti^{+4} del material original. Los catalizadores co-modificados presentan los perfiles mostrados en la Figura 5.

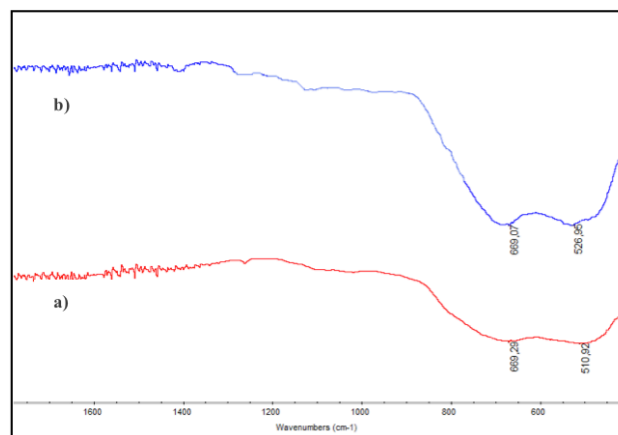


Figura 5. Espectros de FT-IR de los materiales co-modificados: a) NFe/TiO_2 y b) FeN/TiO_2

Se debe resaltar en primer lugar, el gran desplazamiento que experimentó la señal del estiramiento Ti-O-Ti a valores de número de onda muy por debajo al del material sin modificar (670 vs. 740cm^{-1} , respectivamente). En el caso del sólido FeN/TiO_2 se esperaba obtener un patrón similar al del Fe/TiO_2 debido a que el efecto producido durante la reducción debió ser contrarrestado por la calcinación posterior. Sin embargo, es posible que la diferencia observada se deba a que el Fe^{+3} pudo interactuar con especies superficiales distintas a las encontradas en el material original, permitiendo la formación de enlaces

de distinta naturaleza química. El sólido NFe/TiO_2 por su lado, mostró un corrimiento de $16cm^{-1}$ en la banda que fue atribuida al óxido férrico en el sólido Fe/TiO_2 que se puede relacionar a la presencia de especies reducidas de hierro en este catalizador.

En otro orden de ideas, los espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua de los distintos fotocatalizadores son presentados en las Figuras 6 y 7, se puede observar un aumento de la absorbancia en todos los sólidos cerca de los 400nm, lo cual coincide con la energía del salto de banda del óxido de titanio ($E_g = 3,2eV$). En la comparación con el TiO_2 sin modificar presentada en la Figura 6 se puede resaltar que tanto el sólido reducido como el dopado con hierro muestran un ligero desplazamiento ($\sim 15nm$) del máximo de absorción hacia mayores valores de longitudes de onda, lo que indica que dichos sólidos pueden presentar mayor actividad fotocatalítica con luz solar que la anatasa de partida.

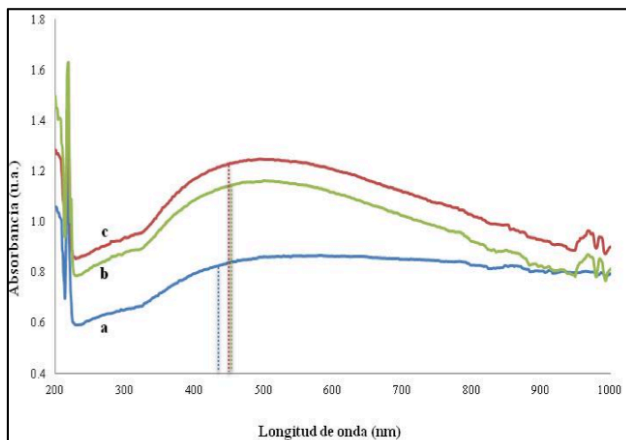


Figura 6. Espectros de absorción en UV-Vis de las suspensiones en agua de los sólidos:
a) TiO_2 de partida, b) Fe/TiO_2 y c) N/TiO_2

Los sólidos que fueron co-modificados mostraron resultados interesantes, debido a que tal y como se evidencia en la Figura 7, el sólido preparado por mezcla mecánica presenta el mismo desplazamiento que los sólidos Fe/TiO_2 y N/TiO_2 ; el sólido que fue reducido y luego dopado con la sal de hierro (FeN/TiO_2) lo sigue en este efecto, mientras que el material que fue dopado y reducido (NFe/TiO_2) no muestra una corrimiento de la señal. Comparando estos resultados con los valores de fotoactividad, se puede nota la misma tendencia, es decir, a mayor corrimiento hacia el rojo, mayor es la fotoactividad del sólido.

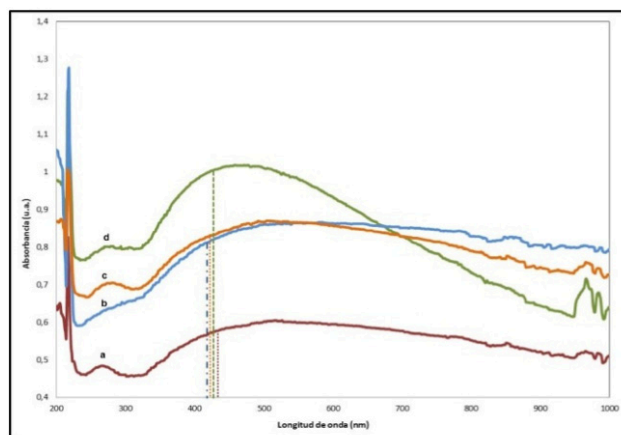


Figura 7. Espectros de absorción en UV-Vis de las suspensiones en agua de los sólidos co-modificados en comparación con el TiO_2 de partida:
a) MM/TiO_2 , b) TiO_2 , c) NFe/TiO_2 , d) FeN/TiO_2

En último lugar, se presentan en la Figura 8 los resultados de las pruebas fotocatalíticas realizadas con los diferentes sólidos preparados. El porcentaje de degradación por fotólisis para el fenol en las condiciones del equipo es del 17% (los resultados presentados incluyen este valor, con la intención de mostrar el porcentaje final de mineralización del contaminante). Las pruebas indican que el sólido con mayor actividad para la fotodegradación catalítica del fenol es el obtenido por la mezcla mecánica de los sólidos Fe/TiO_2 y N/TiO_2 . Es resaltante que los otros sólidos co-modificados presentaran actividades incluso menores que los sólidos modificados por separado, comparables más bien a la del TiO_2 de partida. Por una parte, cuando se incorpora el hierro y luego se reduce el material, es de esperarse que existan especies de hierro de menor densidad electrónica. Mientras que al unir al hierro con el TiO_2 reducido, posiblemente la poca presencia de sitios de coordinación provocaron una mala dispersión del dopante en la superficie. Estos resultados podrían estar indicando que la mejora en la fotoactividad en el sólido obtenido por mezcla mecánica viene dada por una transferencia electrónica entre semiconductores ya sea del TiO_2 ó del N/TiO_2 hacia las pequeñas partículas de Fe_2O_3 dispersas en la superficie.

Recientemente, Zhang et al. reportaron una observación similar al preparar TiO_2 co-dopado con hierro y nitrógeno preparados por un método hidrotérmico con dos variantes (Zhang et al. 2011). Ellos obtienen que al incorporar ambos elementos simultáneamente en el proceso de dopaje, la actividad en la descomposición oxidativa de NO_x bajo luz UV disminuye por la aparición de vacancias aniónicas que surgen para mantener la electroneutralidad del sólido, las mismas pueden actuar como centros de recombinación de electrones lo que disminuye la actividad. Mientras que al formar el sólido dopado con nitrógeno y luego incorporar

el hierro formando Fe_2O_3 , la actividad se ve ampliamente mejorada (por efecto de una transferencia electrónica entre semiconductores), aunque no descartan el efecto de un porcentaje de rutilo que se formó durante el proceso.

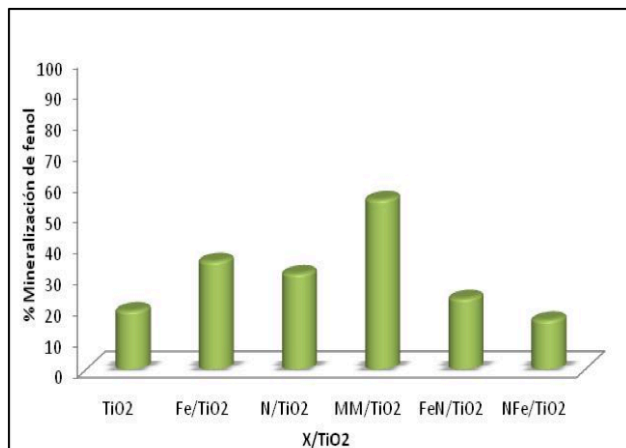


Figura 8. Porcentajes de mineralización de fenol empleando los distintivos sólidos dopados en comparación con el TiO_2 sin dopar

CONCLUSIONES

Los patrones de DRX mostraron que la incorporación del hierro y el tratamiento reductivo del material no generan cambios en la estructura cristalina del mismo. Sin embargo, los materiales co-modificados presentaron señales de partículas de Fe_2O_3 formando cristales de tamaño considerable en la superficie en el caso del sólido FeN/TiO_2 y señales de especies de Fe cero en el sólido NFe/TiO_2 lo cual fue corroborado por espectroscopia Mössbauer. Los espectros de FT-IR indican cambios en las señales Ti-O-Ti, lo que confirma que los métodos de modificación generaron cambios químicos en el TiO_2 de partida. Las bandas de absorción en el UV-Vis de las dispersiones en agua se corresponden con la actividad mostrada por los fotocatalizadores en la fotodegradación de fenol: a mayor corrimiento hacia el rojo, mayor actividad. En este sentido, el sólido MM/TiO_2 presentó la mayor actividad, permitiendo una mineralización del fenol cercana al 60%. Por su parte, los resultados obtenidos en las pruebas fotocatalíticas parecen indicar que el efecto del hierro sobre la actividad viene dado por la transferencia electrónica entre semiconductores, donde el tamaño de las partículas del Fe_2O_3 juega un papel importante.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela por el financiamiento de este trabajo a través del proyecto número PG-03-2008-

7278/1. Al profesor Santiago Marrero del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias, UCV, por los análisis de DRX realizados.

REFERENCIAS

- ASTM STANDARD D1252. (2006). Standard test methods for chemical oxygen demand of water. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006. DOI: 10.1520/D1252-06.
- HERMANN, J. M., GUILLARD, C., PICHAT, P. (1993). Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, 17, 7-20.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, M. A. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93, 671-698.
- MEROUANI, A. & AMARDJIA, H. (2008). Spectroscopic FT-IR study of TiO_2 films prepared by sol-gel method. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 6, 62, 151-154.
- NIST CHEMISTRY WEBBOK, Julio de 2011. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- OLLIS, D.F. & AL-EKABI, H. (1993). *Photocatalytic Purification and treatment of water and air*. Amsterdam: Elsevier. 530.
- REHMAN, S., ULLAH, R., BUTT, A., GOHAR, N. (2009). Strategies of making TiO_2 and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 560-569.
- SCHIAVELO, M. (1987). *Photocatalysts and Environment Trends and Applications*, NATO ASI series: C. Londres: Kluwer Academic Publishers. 238.
- THOMPSON, T. & YATES, J. (2005): TiO_2 photocatalysis: surface defects, oxygen and charge transfer. *Journal of Topics in Catalysis*, 35, 3-4.
- WACHS, I. (2005). Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. *Catalysis Today*, 100, 79-94.
- WU, C., CHAO, C., KUO, F. (2004). Enhancement of the photocatalytic performance of TiO_2 catalyst via transition metal modification. *Catalysis Today*, 97, 103-112.
- ZHANG, P., YING, S., SATO, T. (2011). The influence of

synthesis method on the properties of iron contained
N doped TiO₂ photocatalysts. Applied Catalysis B:
Environmental. 103, 462–469.