

## Sólidos co-modificados de TiO<sub>2</sub> empleados en la degradación de fenoles en un simulador solar

Co-modified TiO<sub>2</sub> solids employed for phenol degradation in a solar simulator

KEYLA FUENTES<sup>1</sup>, PAULINO BETANCOURT<sup>1,\*</sup>, JOAQUÍN BRITO<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica. Los Chaguaramos. Caracas. AP. 40679. Venezuela.

Tel.: +58-212-6051649; Fax: +58-212-6051220. E-mail: [pbetanco@strix.ciens.ucv.ve](mailto:pbetanco@strix.ciens.ucv.ve).

<sup>2</sup> Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC. Centro de Química. AP. 20632. Caracas, 1020-A. Venezuela.

### RESUMEN

En este trabajo se estudió la degradación de fenol empleando TiO<sub>2</sub> (anatasa) reducida o dopada con hierro. El catalizador con hierro se preparó impregnando Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en la anatasa y calcinando este sólido a 500°C, mientras que el sólido reducido se obtuvo impregnando el TiO<sub>2</sub> con HNO<sub>3</sub> y reduciendo este material con H<sub>2</sub> a 500°C. Además, se prepararon catalizadores co-modificados por tres vías: 1) realizando una mezcla mecánica (MM) de los sólidos anteriores, 2) dopando con hierro el sólido reducido y 3) reduciendo el sólido dopado con hierro. Los fotocatalizadores fueron caracterizados por FT-IR, DRX, XPS, espectroscopia Mössbauer y absorción UV-Vis del sólido disperso en agua. Se encontró que la asociación del hierro no modifica la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>, aunque la absorción de la dispersión en UV-vis sufrió un ligero corrimiento batocrómico y la degradación del fenol fue 1,8 veces mayor en comparación a la anatasa sin dopar. El tratamiento reductivo, por su parte provoca ciertos cambios positivos en la superficie de la anatasa, alcanzándose una fotoactividad 1,6 veces mayor que el TiO<sub>2</sub> no modificado. 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, lo que sugiere un mecanismo de transferencia de electrones entre semiconductores.

**Palabras clave:** Fotocatálisis, titania modificada, reducción, hierro, degradación de fenol

### ABSTRACT

The phenol degradation using reduced or iron doped TiO<sub>2</sub> (anatase) was studied in the present work. The iron catalyst was prepared by wet impregnation of Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in anatase and subsequent calcination at 500°C, while the reduced TiO<sub>2</sub> was achieved by wet impregnation of HNO<sub>3</sub> and reduction under hydrogen flow at 500°C. Also, there were tested co-modified catalysts made by three means: 1) through mechanical mixture (MM) of preceding solids, 2) by doping with iron the reduced TiO<sub>2</sub> and 3) reducing the iron doped anatase. The photocatalysts were characterized by FT-IR, XRD, XPS and UV-Vis absorption of water dispersions. It was found that iron association do not change crystalline structure of TiO<sub>2</sub>, although the UV-vis absorption showed a small bathochromic shift of the water dispersed solid and the phenol degradation was 1,8 times higher than that of undoped anatase. The reductive treatment, on the other hand, causes certain chemical surface changes beneficial to the TiO<sub>2</sub> activity, making the reduced TiO<sub>2</sub> 1,6 times more active. The co-modified solid made by mechanical mixture increased three fold the activity as compared to the original semiconductor, this method being the optimal for the co-modification, and suggesting also an electron transfer mechanism between semiconductors.

**Key words:** Photocatalysis, modified titania, reduction, iron, phenol degradation

## INTRODUCCIÓN

En las aguas residuales de tipo doméstico y municipal los principales parámetros tratados son los sólidos sedimentables 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, hacen insuficientes 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, al ser irradiado un material semiconductor 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 e interaccionar con las distintas especies adsorbidas en la misma, puede producir la oxidación de los contaminantes [1-4]. El sólido más empleado para este proceso es el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), sin embargo, al poseer una diferencia de energía entre sus bandas de 3,2 eV sólo puede ser activado con fotones de longitud de onda menor a los 387 nm. Para poder hacer el proceso lo más rentable posible, sería ideal poder emplear la luz solar como fuente de excitación pero para ello el  $\text{TiO}_2$  debe ser modificado de tal manera que sea capaz de absorber en la región visible del espectro.

Entre los procedimientos más empleados para la modificación del  $\text{TiO}_2$  encontramos el dopaje con metales. Sin embargo, los efectos asociados a la incorporación de los mismos son muy diferentes y a pesar que han sido estudiados extensamente 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 genera niveles energéticos debidos a las impurezas en la distribución de estados electrónicos del material, logrando una disminución de la energía del ancho de banda (band-gap) si esos niveles energéticos consiguen superponerse a los de las bandas del semiconductor. Sin embargo, los mismos también pueden actuar como centros de recombinación de cargas impidiendo que se lleven a cabo las reacciones redox ejecutoras de la degradación de los contaminantes [5]. 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 captadores de electrones, favoreciendo la separación de cargas y logrando inclusive extender la zona de absorción del material a la región del visible [6]. También, se ha comprobado que óxidos metálicos de valencias superiores a +4, son capaces de introducir sitios ácidos superficiales tipo Brønsted, alterando el punto de carga cero. Esto puede favorecer la adsorción de algunas moléculas según el pH de la solución, y en tal sentido se han estudiado V, Mo, W y Nb [7].

Otra de las técnicas que permite desplazar la zona de absorción del  $\text{TiO}_2$  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  $\text{O}_2$ , 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, tales como vacancias de oxígeno superficial

que producen cambios profundos en las propiedades electrónicas superficiales, y a su vez, microscópicamente, la presencia de estas vacancias crea un estado reducido general en el cristal de  $\text{TiO}_2$  [8].

En este sentido, la contribución de este trabajo radica en combinar ambos métodos de modificación de sólidos semiconductores, aplicados al  $\text{TiO}_2$ , con la intención de mejorar la respuesta catalítica en el visible de estos importantes materiales.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores.** El  $\text{TiO}_2$  empleado está constituido por la fase anatasa (>99%) presentando un área específica aproximada de  $10\text{m}^2/\text{g}$ . En el caso del catalizador dopado con hierro, el  $\text{TiO}_2$  fue impregnado con una solución acuosa de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  con la cantidad de sal apropiada para alcanzar la formación de una monocapa del óxido metálico. Posteriormente, el sólido fue calcinado bajo atmósfera de aire a  $500^\circ\text{C}$  durante 2h, a este sólido se le asignará el acrónimo  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ . Por su parte, para preparar el material reducido, se impregnó el soporte con una solución al 30% de ácido nítrico. Luego, el material se llevó a un reactor para Reducción a Temperatura Programada, en el cual se hizo pasar una corriente de  $\text{H}_2$  a  $20\text{mL}/\text{min}$  a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$  por dos horas, este material se mencionará como  $\text{N}/\text{TiO}_2$ .

Los catalizadores co-modificados fueron preparados por tres vías: En primer lugar, se realizó una mezcla mecánica con cantidades equivalentes de los sólidos preparados según lo descrito anteriormente. Para ello, los sólidos se llevaron a un mortero donde se mezclaron íntimamente con unas gotas de ácido acético glacial para promover la formación de interacciones entre ambos, el material resultante fue secado posteriormente a  $150^\circ\text{C}$ , este será el sólido mencionado como  $\text{MM}/\text{TiO}_2$ . En una segunda ruta, el sólido dopado con hierro fue impregnado con ácido nítrico y llevado a las mismas condiciones de reducción ya mencionadas, siendo este catalizador el descrito como  $\text{NFe}/\text{TiO}_2$ . En último lugar, el catalizador de  $\text{TiO}_2$  ya reducido fue impregnado con la sal de hierro y llevado a las mismas condiciones de calcinación, consecuentemente este catalizador será denominado  $\text{FeN}/\text{TiO}_2$ .

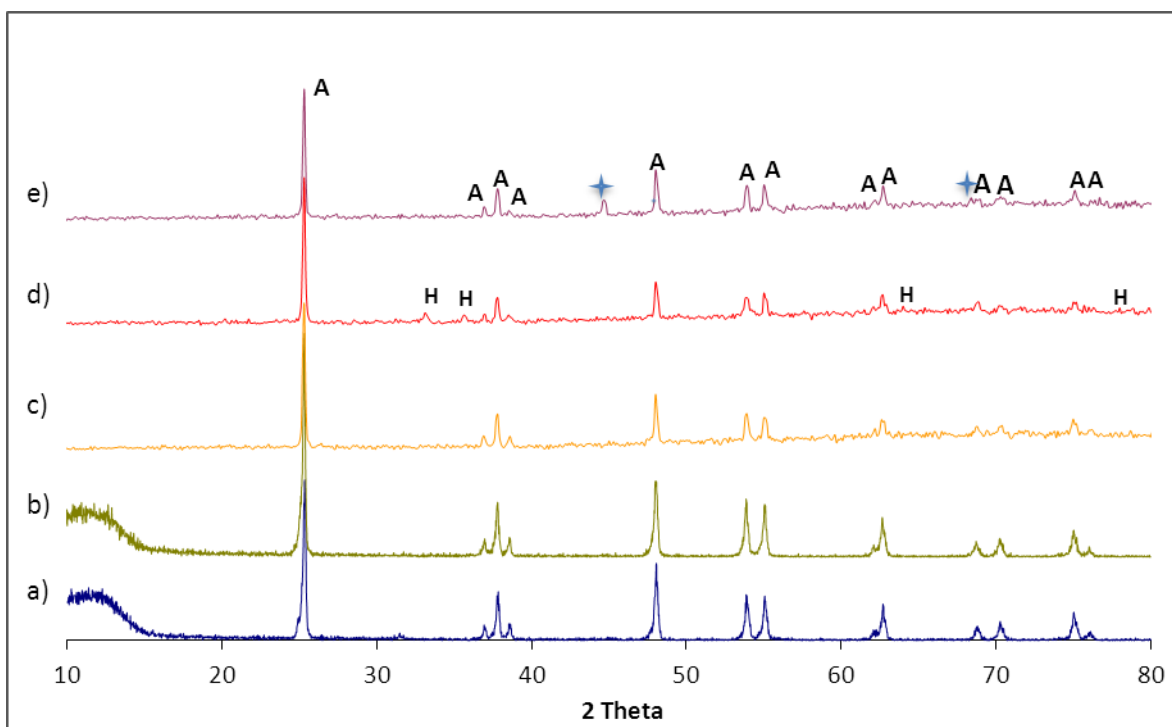
Para la caracterización de los fotocatalizadores preparados se emplearon la técnicas de Absorción en el IR con un equipo Perkin Elmer Spectrum 100, utilizando pastillas de  $\text{KBr}$  como soporte. Difracción de rayos X con un equipo Siemens D5005 equipado con una fuente de  $\text{Cu}$ . XPS en un instrumento Specs–Leybold empleando radiación de un ánodo de aluminio ( $1486,6\text{ eV}$ ) y el software CASAXPS para la manipulación de la data. Absorción en el UV-Vis de las suspensiones de los catalizadores en agua usando un espectrofotómetro marca JENWAY modelo 6175.

**Pruebas fotocatalíticas.** Las medidas de fotoactividad fueron llevadas a cabo en un reactor de pyrex de doble camisa tipo batch de 0.5 L. 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  $\Phi = 160\text{ lux}$ . En todas las medidas se burbujeó oxígeno continuamente. Una vez que se pusieron en contacto el catalizador y la solución del contaminante, se dejaron 15min en agitación y en la oscuridad para que se estableciera el

pre-equilibrio de adsorción; luego de este tiempo, se encendió la lámpara durante 2h. Las cantidades de catalizador y contaminante fueron  $01 \text{ gL}^{-1}$  y  $0,25 \text{ L}$  de una solución  $50 \text{ mgL}^{-1}$  respectivamente. Las alícuotas tomadas fueron centrifugadas para su análisis a través de la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) con digestión en reflujo cerrado y empleando el método colorimétrico para la cuantificación del dicromato según la norma *D1252* del libro anual de estándares (1995) de la Sociedad Americana para Ensayo de Materiales (ASTM) [9]. 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

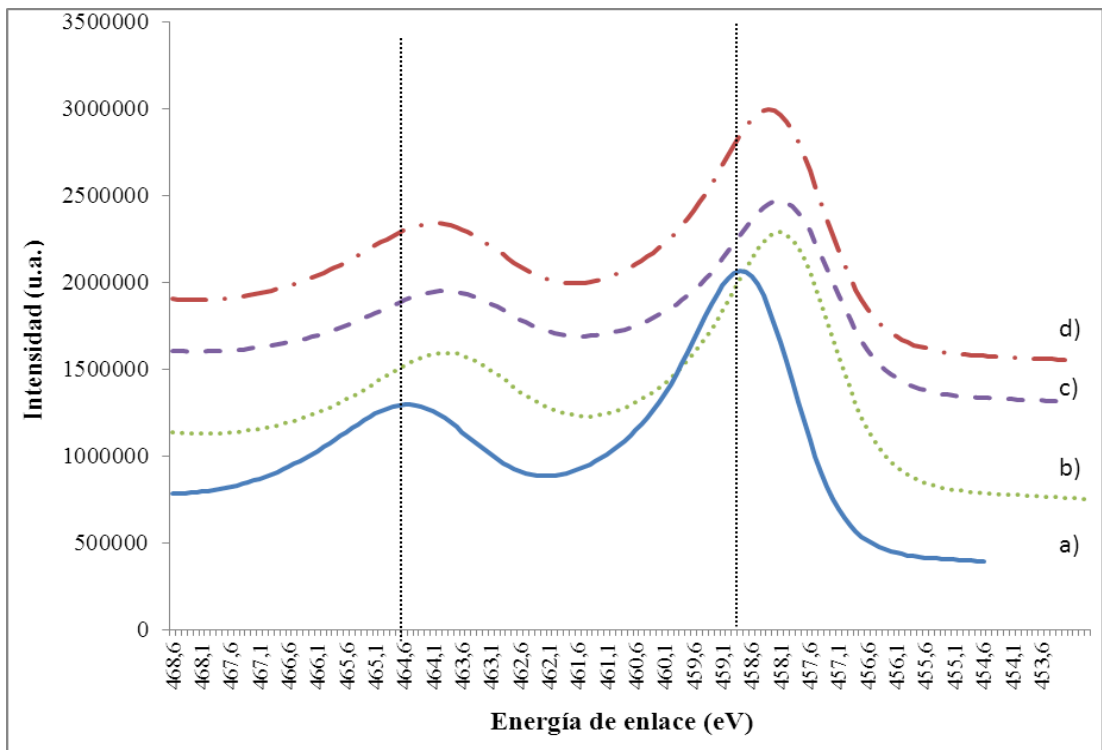
Los difractogramas presentados en la Figura 1 muestran que las modificaciones realizadas no varían la estructura cristalina del catalizador. Por un lado, en el caso del dopaje con hierro, se puede pensar que las especies se encuentran altamente dispersas en la superficie, formando cristales con tal distribución de tamaño que no generan señales en DRX. Mientras que, en el caso del sólido reducido, se observó una variación de color en el material luego del proceso (de blanco a gris) lo que indica que se generaron defectos superficiales ya sean intrínsecos ( $\text{TiO}_{2-x}$ ;  $\text{Ti}_{1+x}\text{O}_2$ ) ó extrínsecos (incorporación en posiciones intersticiales de átomos de nitrógeno provenientes del ácido nítrico), de manera que no se revela cambio alguno en el bulk a través de DRX. El sólido obtenido por mezcla mecánica tampoco muestra cambios en la estructura cristalina según lo revelado por el patrón de DRX, sin embargo, los otros dos materiales co-modificados si presentaron cam-



**Figura 1.** Difractogramas de los distintos sólidos preparados: de abajo hacia arriba: a)  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ , b)  $\text{N}/\text{TiO}_2$ , c)  $\text{MM}/\text{TiO}_2$ , d)  $\text{FeN}/\text{TiO}_2$ , e)  $\text{NFe}/\text{TiO}_2$ . A= anatasa ( $\text{TiO}_2$ ); H=hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ );  $\blacklozenge$ = fase sin identificar.

bios relevantes: en el caso del sólido FeN/TiO<sub>2</sub>, aparecen señales correspondiente al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita) lo que indica la formación de cristales de esta fase con un tamaño considerable. Por otro lado, el material NFe/TiO<sub>2</sub> además de las señales características de la anatasa presenta dos señales a valores 2 theta de 44,7 y 68,4 correspondientes a una fase no identificada por DRX. La mejor aproximación se observó con las señales correspondientes a la fase cúbica de hierro, las cuales han sido reportadas a valores 2 theta de 44,3; 64,5 y 81,6 (esta última no pudo ser comparada).

Por su parte, los espectros obtenidos por XPS para los distintos sólidos co-modificados en la región de Ti 2p<sub>3/2</sub> se presentan en la Figura 2. Se puede observar una variación importante en la posición de la banda atribuible al Ti (IV) en el enlace Ti-O al compararse con el espectro del TiO<sub>2</sub> sin dopar, desplazándose esta señal a menores valores de energía de enlace con las modificaciones hechas al material. En la figura se puede notar que el sólido preparado por mezcla mecánica MM/TiO<sub>2</sub>) experimentó el mayor corrimiento de la señal. Este corrimiento y la ausencia de señales asociadas al nitrógeno indican que la



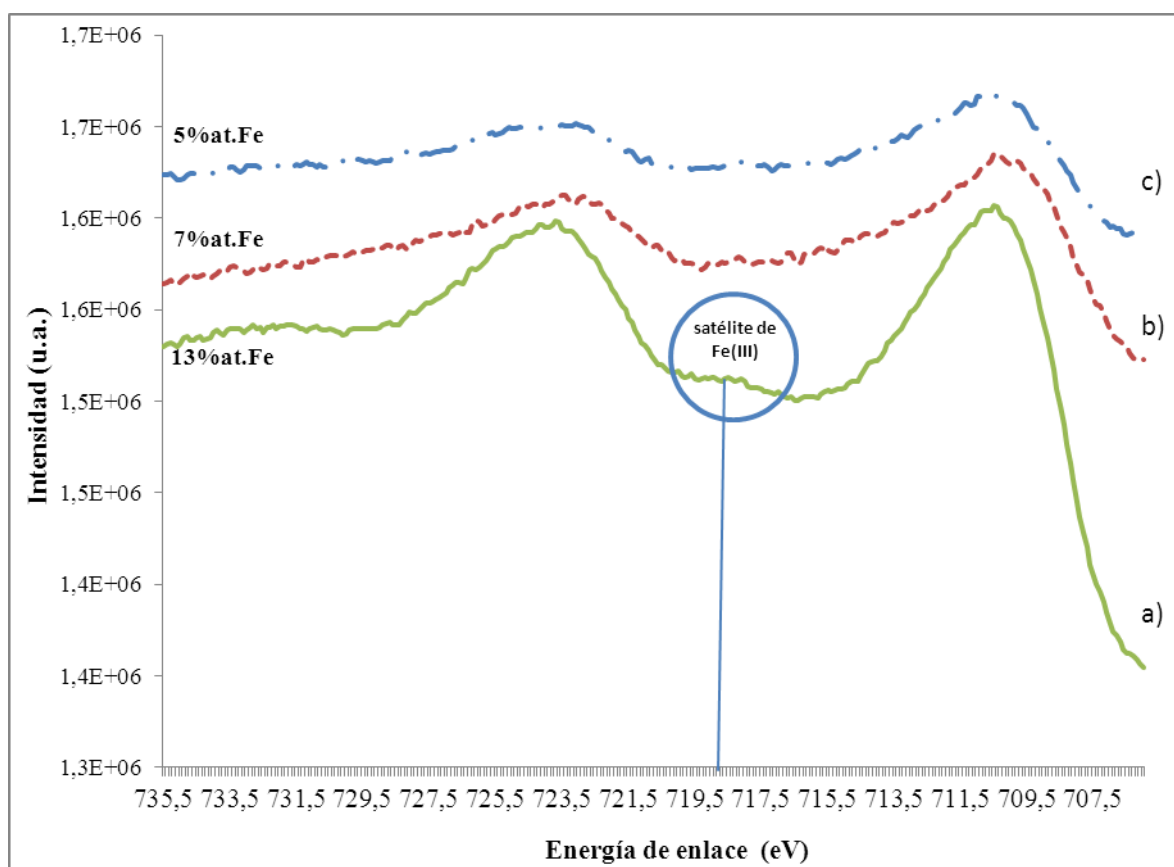
**Figura 2.** Espectros de XPS en la región del Ti2p para los distintos sólidos co-modificados en comparación con el TiO<sub>2</sub> sin modificar. De abjo hacia arriba: a) TiO<sub>2</sub>, b) NFe/TiO<sub>2</sub>, c) FeN/TiO<sub>2</sub>, d) MM/TiO<sub>2</sub>.

clase de defectos generados en el material están relacionados con la formación de vacancias de oxígeno, lo cual pudo ser confirmado con la determinación de la relación Ti/O en cada uno de los sistemas preparados, las composiciones atómicas determinadas se presentan en la tabla 1. Por otro lado, los espectros obtenidos en la región 2p del Fe, que se muestran en la Figura 3, revelan que en todos los casos el hierro se encuentra en su mayor estado de oxidación y la distancia entre las bandas correspondientes al doblete 2p<sub>1/2</sub> – 2p<sub>3/2</sub> coincide con la reportada en la literatura para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13,6eV) [10]. Adicionalmente, se puede

observar como el contenido de hierro superficial es mayor en los sólidos que presentaron señales de especies de hierro en DRX, siendo mayor para el sólido reducido y posteriormente dopado con hierro (FeN/TiO<sub>2</sub>). En este último caso se puede apreciar inclusive la banda asignada a la señal satélite del Fe (III) a 718,5eV.

**Tabla 1.** Energías de enlace de las señales Ti2p<sub>3/2</sub>, Fe 2p<sub>3/2</sub> y O1s obtenidas mediante XPS y relaciones atómicas superficiales para los fotocatalizadores preparados.

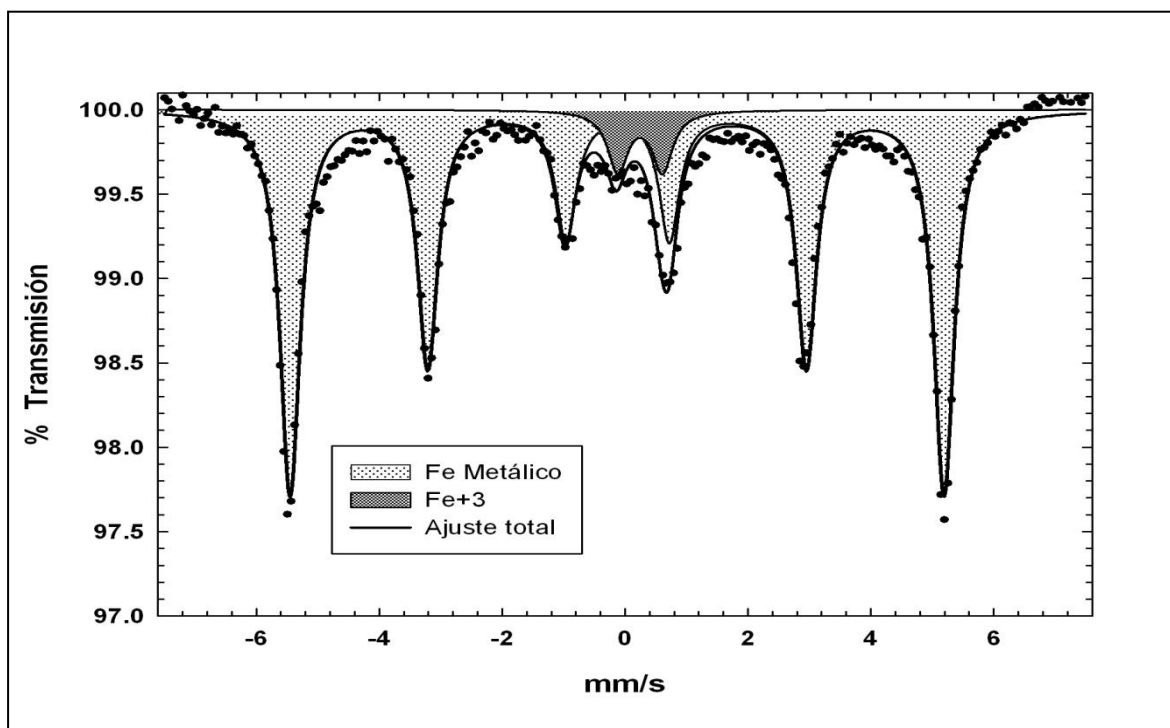
SÓLIDO	Ti 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Fe 2p <sub>3/2</sub> (eV)	O 1s (eV)		Ti/Fe	Ti/O
			O(I)	O(II)		
TiO <sub>2</sub>	458,6	-	530,1	530,4	-	0,29
MM/TiO <sub>2</sub>	458,3	710,4	529,5	-	20,26	0,33
NFe/TiO <sub>2</sub>	458,1	710,5	529,4	-	13,60	0,33
FeN/TiO <sub>2</sub>	458,1	710,8	529,4	-	6,25	0,29



**Figura 3.** Espectros de XPS en la región del Fe2p para los distintos sólidos co-modificados en comparación con el TiO<sub>2</sub> sin modificar. De abajo hacia arriba: a) FeN/TiO<sub>2</sub>, b)NFe/TiO<sub>2</sub> y c)MM/TiO<sub>2</sub>.

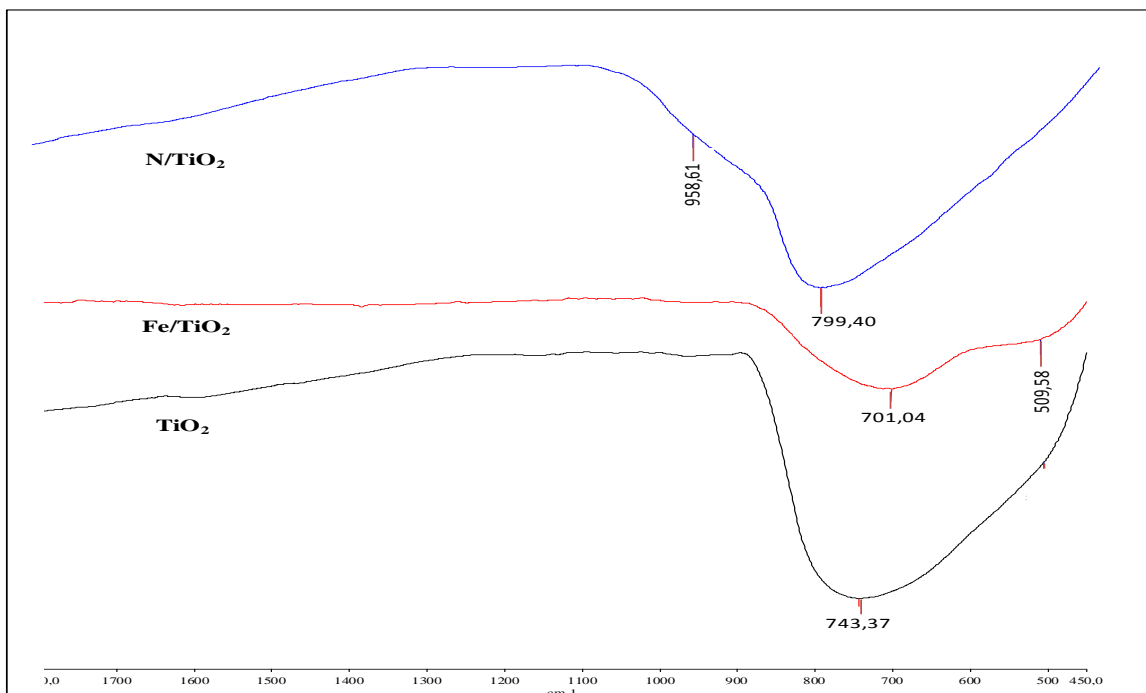
Para el caso del sólido NFe/TiO<sub>2</sub> se empleó la espectroscopía Mössbauer con la intención de verificar la información obtenida por DRX. El espectro obtenido fue ajustado mediante mínimos cuadrados, tomando como parámetros: (DI) desplazamiento isomérico y

(QS) acoplamiento cuadrupolar eléctrico para cada sub-espectro, considerando los desplazamientos isoméricos respecto al hierro metálico. Con esta técnica se pudo corroborar la presencia de hierro metálico e impurezas del  $\text{Fe}^{+3}$ , según lo observado en el espectro de XPS. Estas impurezas pueden corresponderse a las especies superficiales de hierro, oxidadas por el contacto con el ambiente. Así mismo, la presencia de dichas especies oxidadas podría explicar los corrimientos observados en el patrón de DRX para las señales de hierro metálico. El espectro Mössbauer de la muestra  $\text{NFe/TiO}_2$  se presenta en la Figura 4.

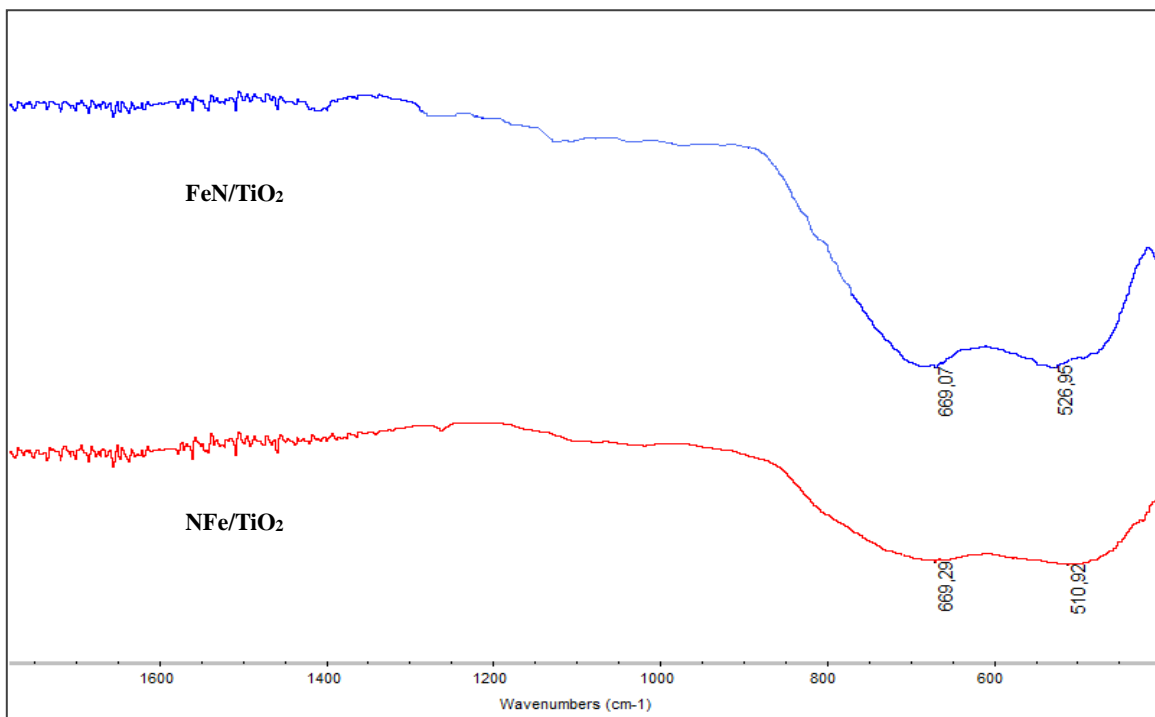


**Figura 4.** Espectro Mössbauer de la muestra  $\text{NFe/TiO}_2$ .

En los espectros de absorción en el IR (Figura 5), se observa que el material de partida exhibe una banda ancha en  $740\text{cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento del enlace  $\text{Ti-O-Ti}$  [11]. En la misma figura se puede observar como la incorporación del hierro produce un corrimiento a menores valores de número de onda ( $700\text{cm}^{-1}$ ) y además se nota la aparición de una banda cercana a  $510\text{cm}^{-1}$  posiblemente correspondiente al óxido férrico [12]. Por el contrario, la reducción del material provoca el corrimiento de la señal  $\text{Ti-O-Ti}$  a valores de mayor energía ( $\sim 800\text{cm}^{-1}$ ), lo que se podría atribuir a la posible presencia de especies de titanio con mayor densidad electrónica ( $\text{Ti}^{+3}$ ) cuya interacción con los átomos de oxígeno de la red cristalina es distinta a la existente con las especies  $\text{Ti}^{+4}$  del material original. Este cambio puede corresponderse con el corrimiento observado en la señal del  $\text{Ti}^{+4}$  en XPS. Los catalizadores co-modificados presentan, por otra parte, los perfiles de absorción en el IR que se muestran en la Figura 6. Se debe resaltar en primer lugar, el gran desplazamiento que experimentó la señal del estiramiento  $\text{Ti-O-Ti}$  a valores de número de onda muy por debajo al del material sin modificar. En el caso del sólido  $\text{FeN/TiO}_2$  se esperaba obtener un



**Figura 5.** Espectros de FT-IR del sólido reducido (N/TiO<sub>2</sub>) y del sólido dopado con hierro. (Fe/TiO<sub>2</sub>) en comparación con el espectro de absorción del TiO<sub>2</sub> de partida (TiO<sub>2</sub>).

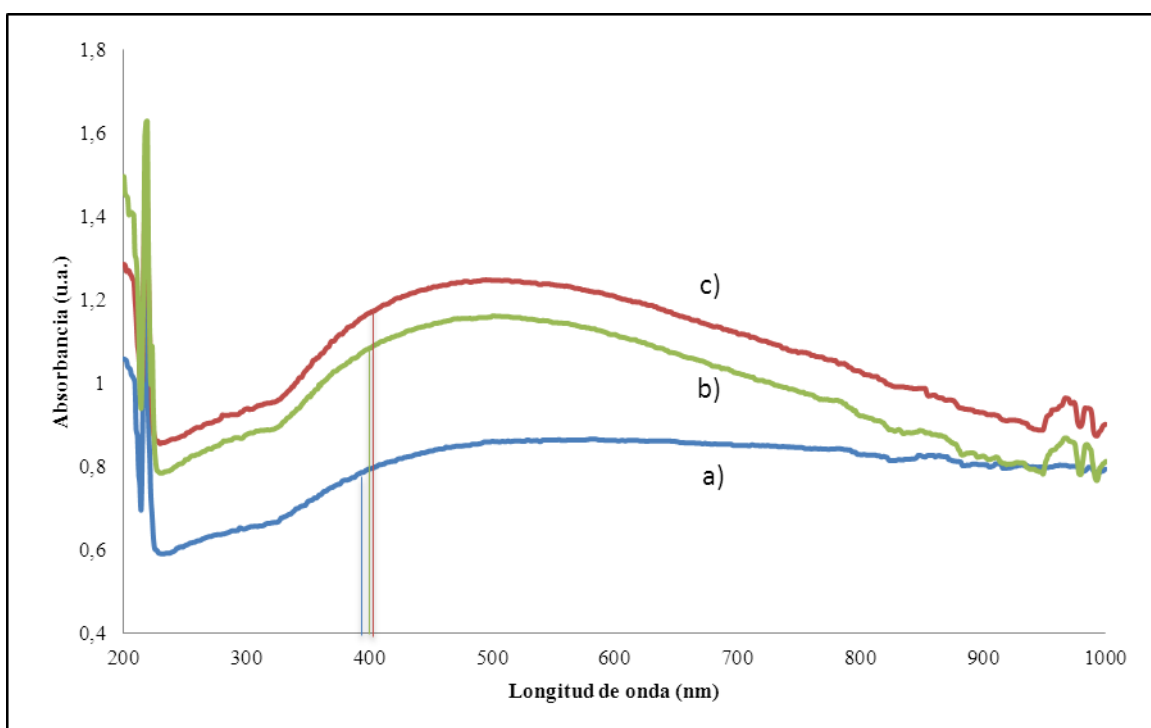


**Figura 6.** Espectros de FT-IR de los materiales co-modificados NFe/TiO<sub>2</sub> y FeN/TiO<sub>2</sub>.



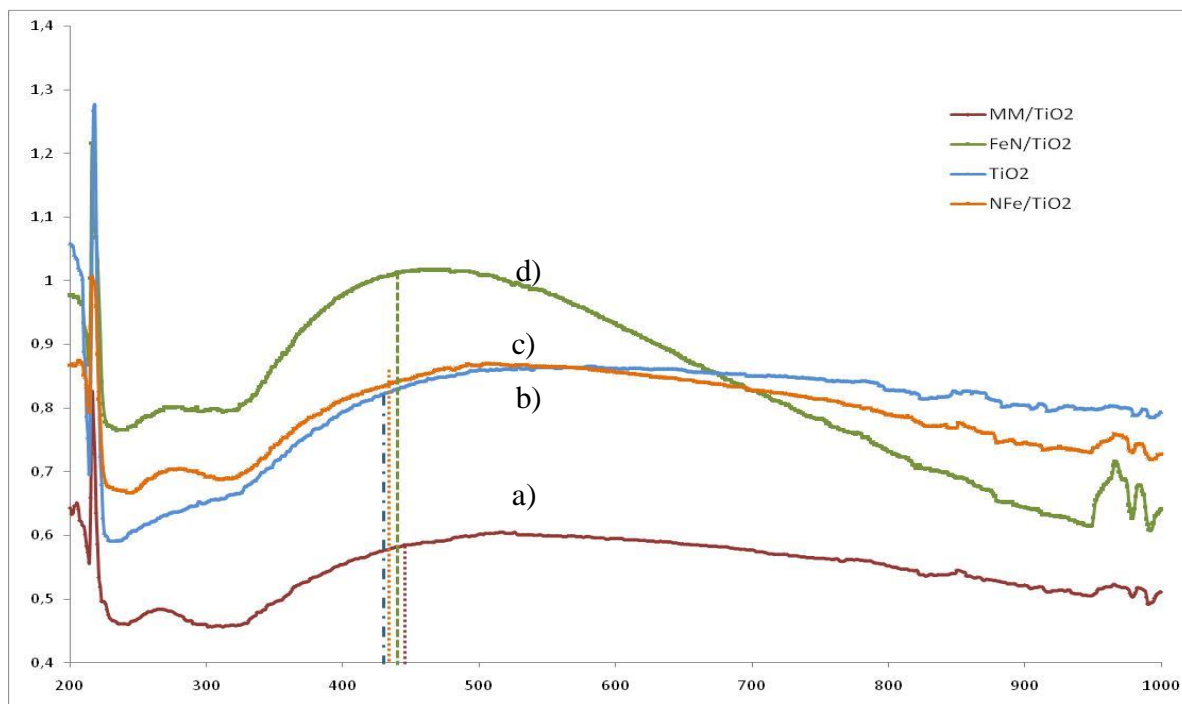
patrón similar al del  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ , debido a que el efecto producido por la reducción debió ser contrarrestado durante la calcinación posterior; es posible que la diferencia se deba a que el  $\text{Fe}^{+3}$  pudo interactuar con especies superficiales distintas a las encontradas en el material original, provocando así la formación de enlaces de distinta naturaleza química. El sólido  $\text{NFe}/\text{TiO}_2$  por su lado, mostró un corrimiento de  $16\text{cm}^{-1}$  en la banda que fue atribuida al óxido férrico en los materiales anteriores, esto se puede relacionar con la presencia de especies reducidas de hierro en este catalizador.

Los espectros de absorción en el UV-Vis de una dispersión en agua de los distintos fotocatalizadores son presentados en las Figuras 7 y 8. Se puede observar un aumento de la absorbancia en todos los sólidos cercano a los 400 nm, lo cual coincide con la energía del salto de banda del óxido de titanio ( $E_g = 3,2\text{eV}$ ). En la comparación con el  $\text{TiO}_2$  sin modificar presentada en la Figura 7 se puede resaltar que tanto el sólido reducido como el dopado con hierro muestran un ligero desplazamiento ( $\sim 15\text{nm}$ ) del máximo de absorción hacia mayores valores de longitudes de onda, esto indica que dichos sólidos pueden presen-



**Figura 7.** Espectros de absorción en UV-Vis de las suspensiones en agua de los sólidos  $\text{N}/\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  en comparación con el  $\text{TiO}_2$  de partida. De abajo hacia arriba: a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$ , c)  $\text{N}/\text{TiO}_2$ .

tar mayor actividad fotocatalítica con luz solar que la anatasa de partida. Los sólidos que fueron co-modificados mostraron resultados interesantes en este ensayo, debido a que tal y como se evidencia en la Figura 8, el sólido preparado por mezcla mecánica presenta el mismo desplazamiento que los sólidos  $\text{Fe}/\text{TiO}_2$  y  $\text{N}/\text{TiO}_2$ ; el sólido que fue reducido y luego dopado con la sal de hierro ( $\text{FeN}/\text{TiO}_2$ ) lo sucede en este efecto, mientras que el material que fue primero dopado y por último reducido ( $\text{NFe}/\text{TiO}_2$ ) es el que prácticamente no muestra un corrimiento de la señal. Si se comparan estos resultados con los valores de



**Figura 8.** Espectros de absorción en UV-Vis de las suspensiones en agua de los sólidos co-modificados en comparación con el  $\text{TiO}_2$  de partida. De abajo hacia arriba: MM/ $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{TiO}_2$ , c) NFe/ $\text{TiO}_2$  d) FeN/ $\text{TiO}_2$ .

fotoactividad presentados más adelante, se puede notar como coinciden en la tendencia, es decir, a mayor corrimiento hacia el rojo, mayor es la fotoactividad del sólido.

En las Figuras 9 y 10 se presentan 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, de tal manera que se reporta 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/ $\text{TiO}_2$  y N/ $\text{TiO}_2$ . Es resaltante que los otros sólido co-modificados presentaran actividades incluso menores que los sólidos modificados por separado, comparables más bien a la del  $\text{TiO}_2$  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 unirlo con el  $\text{TiO}_2$  reducido, posiblemente la baja presencia de sitios de coordinación provoca una pobre dispersión del dopante en la superficie. Hay que recordar, que estos sólidos presentaron especies superficiales de tamaño considerable (observables por DRX) por lo que, 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 ( $\text{TiO}_2$  ó N/ $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y que los cristalitas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  deben presentar un tamaño óptimo para que no interfieran con la formación del par redox

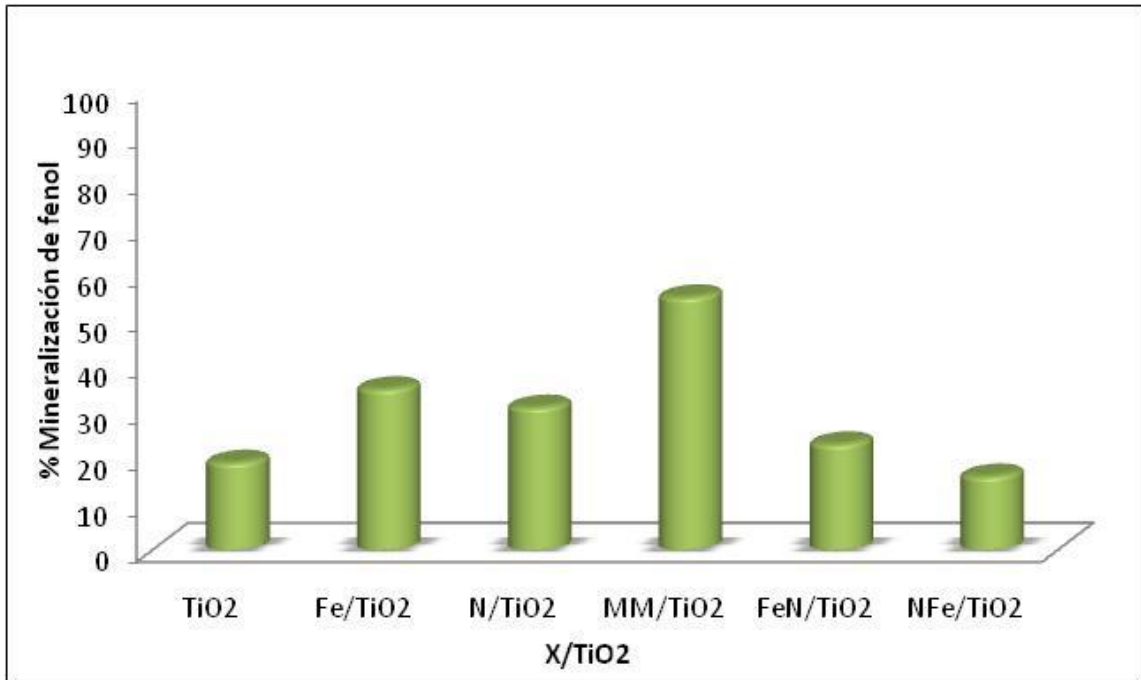


Figura 9. Porcentajes de degradación de fenol empleando los distintitos sólidos dopados.

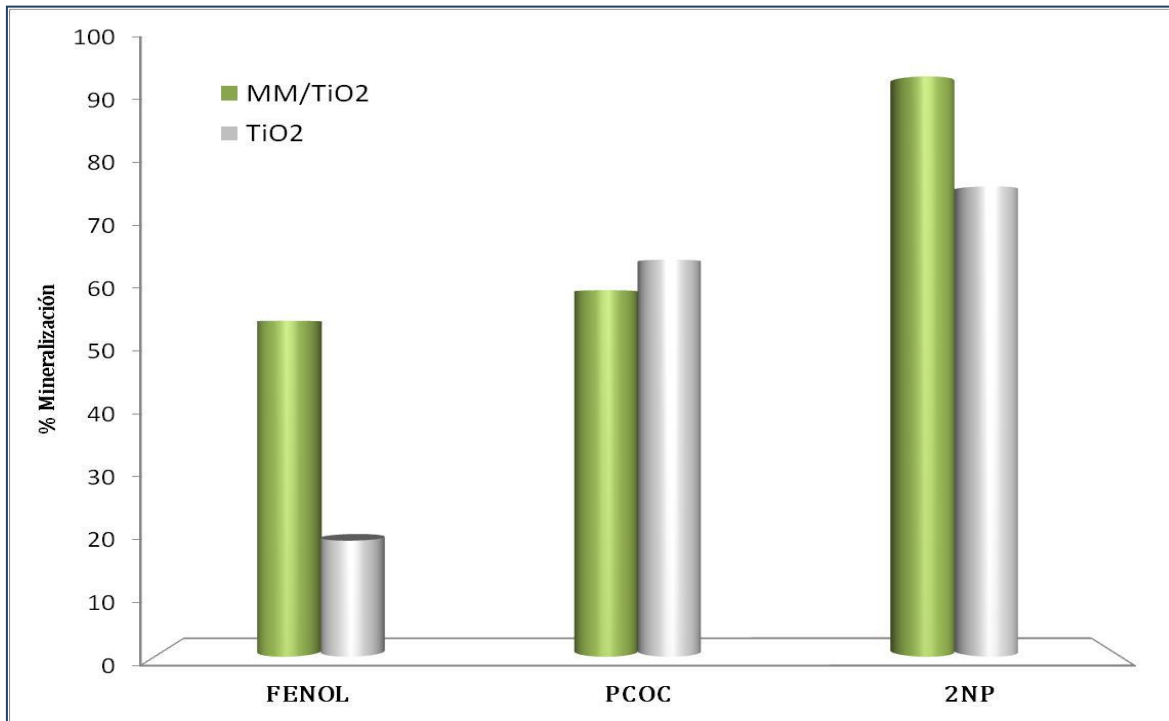


Figura 10. Porcentajes de degradación de fenol, PCOC y 2NP empleando el sólido MM/TiO<sub>2</sub>.

en el soporte. A su vez, la presencia de hierro metálico parece ser desfavorable debido a que esta especie podría estar actuando como un centro de recombinación de los electrones fotogenerados. Recientemente, Zhang y col. reportaron una observación similar al preparar  $\text{TiO}_2$  co-dopado con hierro y nitrógeno, preparados por un método hidrotérmico con dos variantes [13]. Dichos autores obtienen que al incorporar ambos elementos simultáneamente en el proceso de dopaje, la actividad en la descomposición oxidativa de  $\text{NO}_x$  bajo luz UV disminuye por la aparición de vacancias de aniónicas que permiten mantener la electroneutralidad del sólido, las cuales 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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.

Por último, se empleó el sólido óptimo ( $\text{MM/TiO}_2$ ) en la degradación de 4-cloro-2-metilfenol (PCOC) y 2-nitrofenol (2NP) para evaluar la reactividad del mismo hacia fenoles sustituidos. En la Figura 10 se muestran los resultados obtenidos. Analizando los resultados presentados en la figura, podemos observar lo siguiente: en el caso del fenol se logra una mejora en la actividad del  $\text{TiO}_2$  de más del doble, para el PCOC no hubo mejora y en el caso del 2NP se logró un aumento modesto en la mineralización del contaminante, todo lo cual permite inferir que está ocurriendo un mecanismo de transferencia de cargas que de alguna manera se ve inhibido cuando hay grupos sustituyentes en la molécula (en ambos casos atractores de electrones en posiciones *orto* o *para*).

## 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formando cristales de tamaño considerable en la superficie en el caso del sólido  $\text{FeN/TiO}_2$  y señales de  $\text{Fe}^0$  en el sólido  $\text{NFe/TiO}_2$ , corroborado por espectroscopia Mössbauer. Los espectros de XPS indican que el efecto del tratamiento reductivo sobre el  $\text{TiO}_2$  es la generación de vacancias de oxígeno y la ausencia de señales de nitrógeno indica que dicho elemento no fue incorporado al sólido. Los espectros de absorción en el IR indican variaciones en las señales Ti-O-Ti, lo cual confirma que ambos métodos de modificación generan cambios químicos superficiales. Los perfiles de absorción en el UV-vis de las dispersiones en agua se corresponden con la actividad mostrada por los fotocatalizadores: mayor corrimiento hacia el rojo se corresponde con una mayor actividad. Por su parte, las actividades parecen indicar que el efecto del hierro en la mejora de la actividad fotocatalítica es la transferencia electrónica entre semiconductores. En el caso de los fenoles sustituidos se observa poco efecto de la co-modificación en la actividad, lo que sugiere la existencia de un tipo de transferencia de carga del sólido a la molécula que puede estar siendo inhibido por la presencia de los grupos sustituyentes.

## 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. A las personas que colaboraron con la caracterización de los sólidos estudiados.

## REFERENCIAS

1. J.M. Hermann, C. Guillard, P. Pichat. *Catal. Today* 17 (1993) 7.
2. O. Legrini, E. Oliveros, M.A. Braun. *Chem. Rev.* 93 (1993) 671.
3. M. Schiavelo (ed), "Photocatalysts and Environment: Trends and Applications", NATO ASI series C, vol.238, Kluwer Academic Publishers, London, 1987.
4. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), "Photocatalytic Purification and treatment of water and air", Elsevier, Amsterdam, 1993.
5. S. Rehman, R. Ullah, A. Butt, n. Gohar. *J. Haz. Mat.* 170 (2009) 560.
5. C. Wu, C. Chao, F. Kuo. *Catal. Today* 97 (2004) 103.
6. I. Wachs. *Catal. Today* 100 (2005) 79.
7. A. Zaleska. *Physicochem. Prob. Min. Proc.* 42 (2008) 211.
8. T. Thompson, J. Yates. *Top. Catal.* 35 (2005) 3.
9. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). U.U.E.E. 1995
10. <http://www.lasurface.com/accueil/index.php>
11. A. Merouani, H. Amardjia. *Int. Sc. J. Alt. Ener. Ecol.* 6 (2008) 151.
12. [webbook.nist.gov/chemistry](http://webbook.nist.gov/chemistry)
13. P. Zhang, S. Ying, T. Sato. *Appl. Catal. B: Environ.* 103 (2011) 462.