

CIENCIA 22 (Número Especial), 86 - 94, 2014  
Maracaibo, Venezuela

# TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> co-dopado para la degradación fotocatalítica del fenol con luz visible

*Keyla Fuentes*

*Departamento de Química Aplicada, Universidad Central de Venezuela,  
Facultad de Ingeniería, Caracas, Venezuela. Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica,  
Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas, Venezuela.*

Recibido: 12-02-14 Aceptado: 14-05-14

## Resumen

El objetivo de este trabajo fue emplear esferas de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> co-dopadas en la degradación de soluciones acuosas de fenol bajo luz uv-visible. Para ello, se prepararon esferas de SiO<sub>2</sub> según el método Stöber-Fink-Bohn y se recubrieron con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por la técnica sol-gel. Este material fue dividido en partes para modificarlo por las siguientes vías: *i*) calcinación, *ii*) dopaje con hierro, *iii*) reducción en atmósfera de H<sub>2</sub> y *iv*) mezcla mecánica de los sólidos obtenidos en (ii) y (iii). Las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido indicaron la formación de esferas con diámetro aproximado de 200 nm sin cambios morfológicos por la incorporación del TiO<sub>2</sub> antes de los tratamientos térmicos. El dopaje y la reducción provocaron una ligera aglomeración de las esferas pero sin cambios en las propiedades texturales del soporte. El co-dopaje no causó ningún efecto sobre la actividad del sólido TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> debido a la poca disponibilidad superficial del hierro y la posible deshidroxilación durante el proceso de reducción. Sin embargo, los fotocatalizadores preparados fueron más activos que el TiO<sub>2</sub> puro en la foto-degradación del fenol, atribuido a un mecanismo de transferencia de cargas a través de los bordes de grano generados en el material aglomerado.

**Palabras claves:** fotocatalisis, fenol, cristales fotónicos, co-dopaje.

## Co-doped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> for fenol photocatalytic degradation under visible light

### Abstract

The goal of the present work was the use of co-doped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> spheres over phenol aqueous solution photo-degradation under uv-vis light. For this purpose, SiO<sub>2</sub> spheres were prepared following the Stöber-Fink-Bohn method and coated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized according to sol-gel technique. This material was divided in parts to obtain the desired solids according to the following procedures: *i*) calcinations, *ii*) iron doping, *iii*) reduction in H<sub>2</sub> flow, *iv*) mechanical mixture of the solids obtained in steps (ii) and (iii). Scanning electron microscopy images indicated the formation of SiO<sub>2</sub> spheres of 200 nm diameter without morphological changes after TiO<sub>2</sub> incorporation and prior to thermal treatments. Iron doping and reduction provoked a slight spheres agglomeration without textural changes in support. Co-doping

\* Autor para la correspondencia: keylafuentesflores@gmail.com.:

did not caused any effect because the unavailability of iron species in surface and possible deshidroxilation during reduction process. However, all the photocatalyst tested showed higher activity than pure  $\text{TiO}_2$  for phenol degradation attributed to a charge transfer mechanism between grain boundaries in the agglomerated material.

**Keywords:** photocatalysis, phenol, photonic crystals, co-doping.

## Introducción

Una de las técnicas de degradación de compuestos orgánicos persistentes (COP's) que ha obtenido gran atención en el ámbito científico debido a su potencial para ser escalada a futuro es la fotocatalisis heterogénea de semiconductores. En este proceso, un material semiconductor al ser irradiado con fotones con la 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, provocan la oxidación de los contaminantes orgánicos presentes (1). 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 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 electromagnético (2). En este sentido, se ha reportado que el dopaje con algunos metales de transición permite extender la zona de absorción del material a la región del visible, como es el caso del hierro. Al mismo tiempo, la generación de vacancias de oxígeno a través de tratamientos térmicos, pueden mejorar la fotoactividad del semiconductor, debido a que estas juegan un rol fundamental en la adsorción de las moléculas oxidantes (como el  $\text{O}_2$ ) esenciales para el desarrollo del proceso fotocatalítico heterogéneo (3).

Más recientemente, se ha distinguido el empleo de cristales fotónicos en vista a su capacidad de aprovechar los fotones incidentes en el sistema con la energía requerida por el sólido semiconductor (4, 5). Un cristal fotónico es un material nanoestructurado que presenta una banda de energías prohibidas para la propagación de fotones. En el rango de las frecuencias correspondientes a este salto fotónico no existen densidades de estado capaces de anular los fotones generados en átomos excitados, lo que implica que los mismos quedarán confinados en el material. Con un sistema ópticamente activo como un semiconductor acoplado convenientemente a un cristal fotónico se puede inhibir la emisión espontánea (6). Otra ventaja asociada a estos sistemas es el incremento del camino óptico del fotón debido al aumento de las interacciones entre el sólido y los fotones incidentes, así como la disminución de la velocidad de propagación cerca del salto de banda fotónico (7). Estos fenómenos aumentan la población de pares electrón-hueco favoreciendo así las reacciones de foto-oxidación. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados hasta ahora, la preparación de un fotocatalizador con propiedades ópticas excepcionales a partir de procedimientos accesibles para su escalamiento, no ha sido posible. Por esta razón, el objetivo principal de este trabajo es contribuir en la búsqueda de procesos de síntesis que generen materiales con alta fotoactividad en el visible, de tal manera que sean capaces de absorber luz solar, y así catalizar la oxidación de compuestos orgánicos persistentes presentes en efluentes acuosos, empleando tecnologías ambientalmente eficientes.

## Materiales y métodos

### Síntesis y caracterización de los fotocatalizadores

En primer lugar se sintetizaron las esferas de SiO<sub>2</sub> empleando el método de Stöber-Fink-Bohn (8), para ello se preparó una solución 0.266 M de tetraetilortosilicato (TEOS) en etanol, a la misma se agregó lentamente el volumen apropiado de NH<sub>4</sub>OH al 25% para alcanzar una concentración de 3 M. Esta mezcla se dejó en agitación constante durante 12 h y la suspensión obtenida fue sometida a tres ciclos de centrifugación y lavados con H<sub>2</sub>O y EtOH. Seguidamente, la cantidad adecuada de una solución de TiCl<sub>4</sub> en etanol para obtener una relación molar Ti:Si de 1:1 fue incorporada gota a gota a una suspensión alcohólica de las esferas de SiO<sub>2</sub>, dejándose en agitación por 24 h. Posteriormente, el sólido obtenido fue centrifugado, lavado y secado a 150°C.

Este material fue dividido en varias partes que fueron modificadas de la siguiente manera: *i*) calcinación en atmósfera de aire a 500°C durante 2 h, para obtener el sólido mencionado como TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>; *ii*) dopaje con hierro por impregnación de nitrato férrico (12gsal/100gTiO<sub>2</sub>) en un rotavaporador a 80°C y posterior calcinación a 500°C por 2 h, obteniéndose el sólido Fe/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>; *iii*) reducción en atmósfera de H<sub>2</sub> empleando un reactor tubular de cerámica colocado axialmente en un horno, operando a 500°C por 2h bajo un flujo constante de 50mL/min del gas reductor, para conseguir el material llamado R/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y *iv*) preparación de una mezcla mecánica 50:50 de los sólidos obtenidos en (ii) y (iii) siendo este sólido denominado MM/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Los sólidos fueron caracterizados por las siguientes técnicas: Análisis Químico de Ti y Fe empleando un equipo de EA-ICP óptico marca JOBIN YVON, modelo Ultima 2. Microscopía electrónica de barrido empleando un equipo Hitachi S-2400 con un voltaje de aceleración de 20KV. Adsorción de N<sub>2</sub> a 77K empleando

un equipo Micromeritics, modelo ASAP-TriStar 3000.

### 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, la incidencia de luz medida fue de 116 Lm/m<sup>2</sup>, determinada con luxómetro marca Extech modelo 407026, colocado dentro del reactor vacío y con circulación de agua en la doble camisa. Siendo la eficacia luminosa reportada por el fabricante de 16Lm/W, la irradiancia aprovechada dentro del reactor resulta de 1W/m<sup>2</sup>.

En la figura 1 se presenta un diagrama del sistema de reacción empleado. En todas las medidas se burbujeó oxígeno continuamente. Una vez que se pusieron en contacto el catalizador y la solución del contaminante, se dejaron 15 min en agitación y en la oscuridad para que se estableciera el pre-equilibrio de adsorción; luego de este tiempo, se encendió la lámpara durante 2 h. Para este proceso se empleó 0,25L de una solución acuosa con concentración de 50mg/L de fenol comercial (marca sigma-aldrich) y 250mg de catalizador correspondiente (siendo ésta la masa óptima encontrada para el sistema fotocatalítico). Cada cierto tiempo, se recolectaron alícuotas de aproximadamente 15mL que fueron centrifugadas para analizar el líquido remanente a través de la determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) con digestión en reflujo cerrado 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.

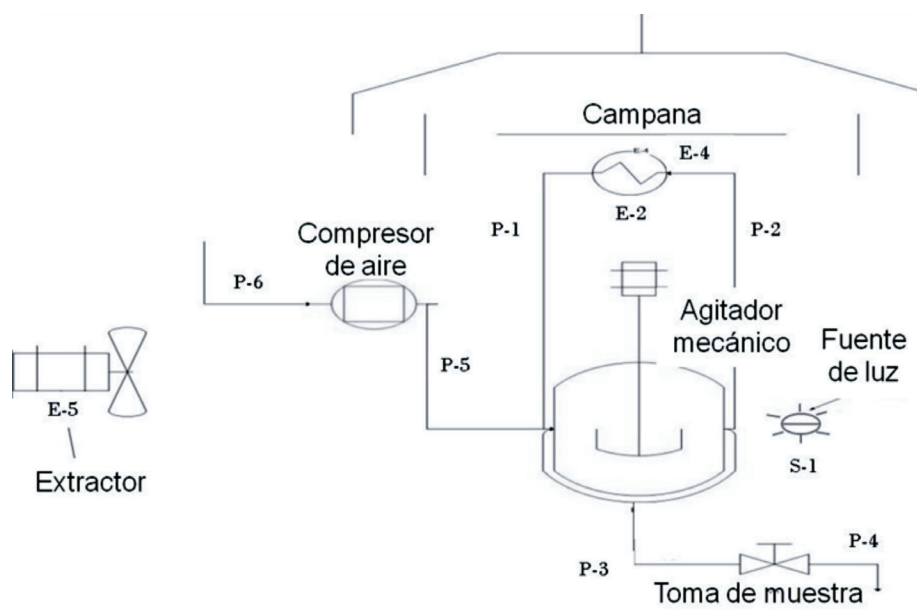


Figura 1. Esquema del simulador solar empleado para las reacciones fotocatalíticas.

## Resultados y discusión

Los distintos sólidos preparados fueron caracterizados en términos de sus propiedades texturales y morfológicas. En primer lugar, se presentan en la figura 2 las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las esferas de  $SiO_2$  y del sólido  $MM/TiO_2-SiO_2$ , las mismas se corresponden a isothermas de tipo II según la clasificación IUPAC (10) que es característica de sólidos macroporosos o no porosos. Como puede verse reflejado en la tabla 1 el bajo valor de área específica y volumen de poro está justificado para un sólido no poroso, a su vez, el hecho de que el área del soporte no varíe con la presencia del  $TiO_2$  sugiere que la deposición de las nanopartículas de titanía ocurrió de tal manera que se mantuvo intacto el sistema poroso de la estructura interna del sólido. Adicionalmente, con la información obtenida por el estudio de adsorción de  $N_2$ , se calculó la distribución de tamaños de poro empleando el método BJH, se puede observar en la figura 2 una distribución ancha de tamaños de poro con valores máximos entre los 2 y 4 nm para el soporte. Por su parte, en el fotocatali-

zador  $MM/TiO_2-SiO_2$  la distribución se hace más ancha, presentándose además de los anteriores, poros de tamaños entre 10 y 30 nm que podrían asociarse a los espacios entre las esferas, que como se verá más adelante, se encuentran más unidas en este catalizador, confundiendo con poros de mayor tamaño.

Por su parte, la tabla 2 presenta los contenidos de Ti y Fe determinados en el sólido  $MM/TiO_2-SiO_2$  por la técnica de EA-ICP. Fue obtenido un valor cercano al nominal para el caso del titanio (46%), indicando una completa incorporación de las partículas de éste al soporte. Mientras que en el caso del hierro como dopante, el contenido analizado resultó ligeramente inferior al nominal (1,3%), sugiriendo que las condiciones de impregnación no fueron las más adecuadas para garantizar el porcentaje de dopaje esperado. Si comparamos con el valor obtenido por EDX (también presentado en la tabla 2), notamos como el contenido aproximado de ambos elementos por esfera se encuentra en un 5%p/p para el titanio y por debajo del 0,1% para el hierro, dando un indicio de la composición de cada esfera de  $SiO_2$ .

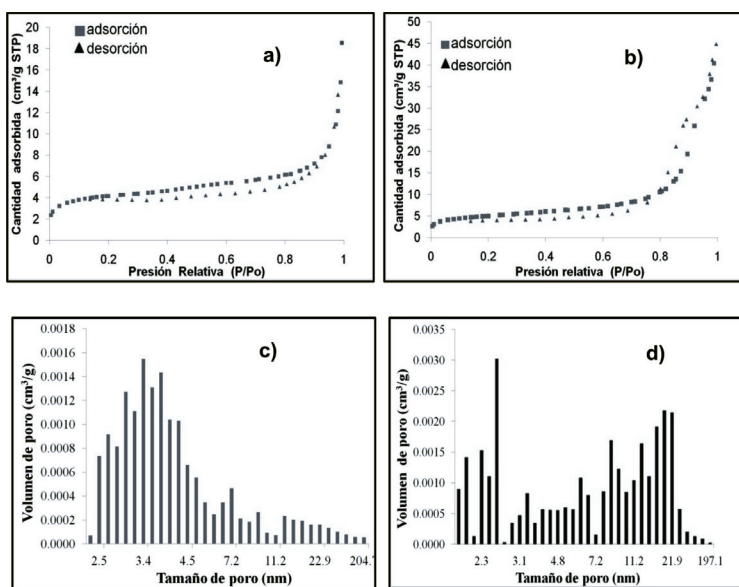


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K: a) esferas de sílice, b) MM/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Distribución de tamaños de poro calculado por el método BJH: c) esferas de sílice, d) MM/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Tabla 1

Propiedades texturales y análisis químico del soporte (SiO<sub>2</sub>) y del fotocatalizador (MM/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)

Sólido	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
SiO <sub>2</sub>	14	0,0023
MM/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	17	0,0033

Tabla 2

Análisis Químico Elemental del fotocatalizador (MM/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)

	Contenido Nominal (%p/p)		Análisis Químico Elemental por EA-ICP (%p/p)		Análisis Químico por EDX (%p/p)	
	Ti	Fe	Ti	Fe	Ti	Fe
MM/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	46	1,3	43,9	0,8	5	0,07

En este orden de ideas, se observó la morfología de las partículas obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido (MEB), las imágenes se presentan en la figura 3. Las micrografías de las esferas de sílice empleadas como soporte indican la

obtención de partículas con diámetros aproximados de 200 nm y poca dispersión en la distribución de tamaño (figura 3-a), lo cual es un requisito fundamental para lograr el efecto óptico deseado en vista a que los sistemas auto-ensamblados, como las estructu-



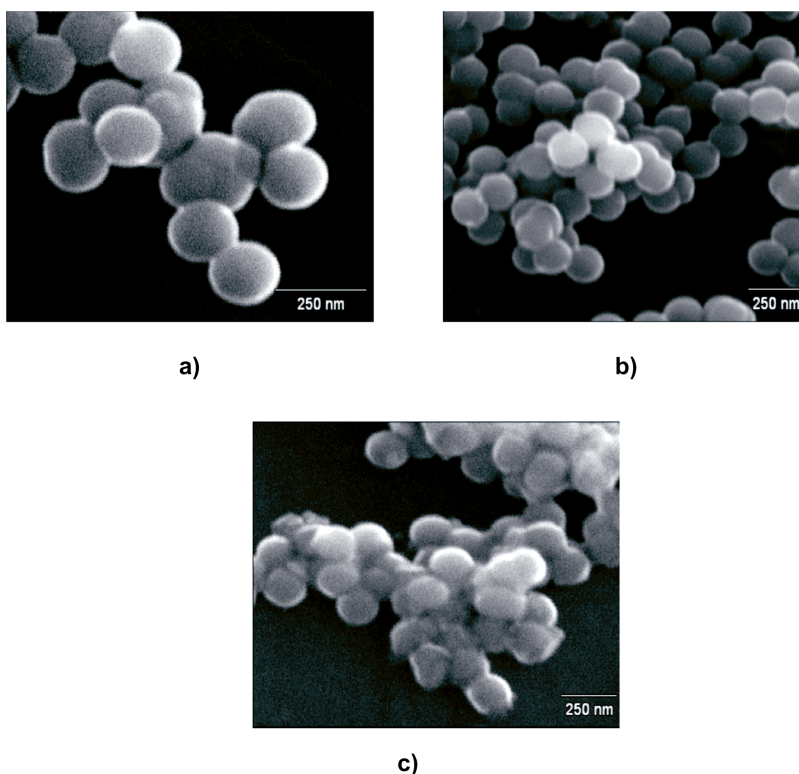


Figura 3. Imágenes obtenidas por MEB de los distintos sólidos: a) esferas de sílice, b)  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  antes del tratamiento térmico y c)  $\text{MM/TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

ras tipo fcc obtenidas por el arreglo periódico de esferas de igual tamaño, son excelentes aproximaciones de cristales fotónicos (11). Luego, la figura 3-b que es una imagen del material  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  antes de calcinar, muestra como se mantiene la morfología del soporte. Sin embargo, el dopaje con hierro y la reducción del material provocaron una ligera aglomeración de las partículas tal como lo muestra la imagen 3-c. Es posible, que el tratamiento térmico al que fue sometido el sólido provocara un crecimiento de los cristales de  $\text{TiO}_2$  para favorecer la formación de la fase cristalina induciendo la unión entre las partículas. Adicionalmente, Algunos autores como Míguez (12), han reportado que la posición de la difracción en la orientación (111) de un arreglo tipo fcc de esferas de sílice cambia en tres etapas con la temperatura de tratamiento, a saber, etapa I: deshidratación superficial

e interna y deshidroxilación superficial; etapa II: deshidroxilación interna y sinterización incipiente; etapa III: sinterización fuerte (interpenetración de las partículas). Este autor establece que en el rango de temperaturas comprendido entre 60 y 700°C, no se aprecia ninguna modificación de la cristalinidad del ópalo, así como tampoco en la morfología de las esferas. Sin embargo, al cambiarse la naturaleza química de la superficie por la incorporación del  $\text{TiO}_2$  es posible que estos efectos térmicos no ocurran en los mismos rangos de temperatura que el soporte puro, por lo que el tratamiento térmico a 500°C pudo causar esta leve sinterización de las partículas induciendo la aglomeración observada por la razón explicada anteriormente.

Las pruebas preliminares de actividad realizadas sobre la fotodegradación de soluciones acuosas de fenol bajo luz uv-visible

mostraron que la combinación del TiO<sub>2</sub> con las esferas de sílice (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) permite un aumento de la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> de 1.5 veces, tal y como se muestra en la figura 4. Algunos autores han reportado una mejora en la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> cuando se mezcla con SiO<sub>2</sub> (13 - 16). Esta mejora, es atribuida principalmente a la mayor estabilidad térmica del TiO<sub>2</sub> que favorece el efecto de confinamiento cuántico (quantum size effect) debido a las limitaciones de crecimiento de cristal de TiO<sub>2</sub>, provocando un incremento del área específica, del volumen de poro y de la acidez superficial. Sin embargo, en nuestro caso, donde el TiO<sub>2</sub> recubre las esferas de SiO<sub>2</sub> y el proceso de calcinación induce la aglomeración de las esferas originando puntos de contacto entre ellas, es razonable que el mecanismo de interacción cambie y los efectos de la combinación entre los materiales no sean simplemente físicos. Se ha reportado que la transferencia de las cargas fotoinducidas es diferente entre nanopartículas aisladas y aglomerados de nanopartículas, debido a que la transferencia y separación del par redox se ven afectadas si éste se encuentra confinado en un cristal o si es deslocalizado a través de una red nanopartículas interconectadas por los bordes de grano existentes entre ellas (17). Por su parte, en cuanto al efecto del dopaje sobre el sólido TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, encontramos que la presencia del hierro no mejoró la actividad del mismo y el proceso de reducción más bien causó un pequeño efecto perjudicial que puede ser atribuido a una posible deshidroxilación superficial que afecta la adsorción del contaminante.

El sólido MM/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> prácticamente iguala la actividad del material sin dopar, revelando que el dopaje no mejoró el proceso. En este sentido, algunos autores trabajando con mezclas de titanía y sílice dopadas con hierro han justificado esta observación indicando que si las especies de Fe<sup>+3</sup> se encuentran inmersas en la matriz de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> actúan como centros de recombinación de carga ya que no están dis-

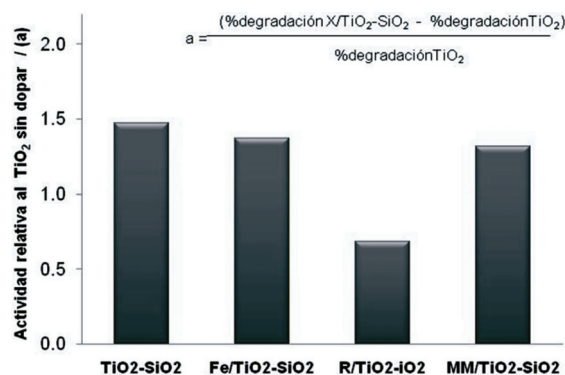


Figura 4. Actividad de los fotocatalizadores preparados en comparación con la anatasa pura.

ponibles en la superficie para transferir dichas cargas a la interface del sólido (18). En nuestro caso, la poca presencia del hierro en la superficie observada por el análisis de EDX podría justificar este comportamiento similar. Ahora bien, cuando se analiza la evolución de la degradación en el tiempo presentada en la figura 5, se puede ver como el sólido MM/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> después de los 15 min de reacción parece degradar al contaminante con una mayor velocidad y el estado estacionario observado en los otros sólidos no ha sido alcanzado a los 120 min de reacción, por lo que es posible que con un mayor tiempo de contacto la conversión final de este sólido sea mayor que la del resto de los materiales. Estas observaciones indican que todos los sólidos preparados presentaron una mejor respuesta hacia la reacción de fotodegradación de fenol (bajo las condiciones empleadas) que el TiO<sub>2</sub> puro lo que indica la potencialidad de estos materiales en aplicaciones fotoatalíticas. En este punto de la investigación, un análisis del mecanismo de reacción se hace vital para estudiar el tipo de reacciones que se están llevando a cabo durante el proceso para poder plantear las modificaciones necesarias que permitan optimizar la respuesta catalítica del sólido co-dopado y soportado en las esferas de sílice.

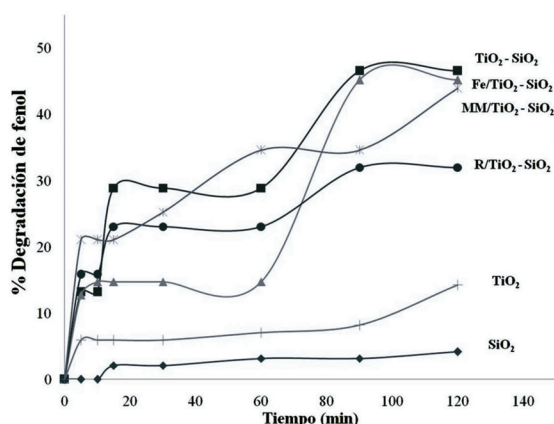


Figura 5. Evolución de la conversión de DQO en función del tiempo empleando los fotocatalizadores preparados en comparación con la anatasa pura.

### Conclusiones

Se prepararon esferas de SiO<sub>2</sub> recubiertas con TiO<sub>2</sub> cuya actividad hacia la fotodegradación de una solución acuosa de fenol fue mayor que la del TiO<sub>2</sub> puro empleando luz visible debido a un incremento en la transferencia de cargas interpartículas a través de los bordes de grano. La incorporación del hierro como dopante no modificó la respuesta del fotocatalizador de manera importante en términos de la conversión final a 2 h de reacción debido posiblemente a la poca disponibilidad de estas especies en superficie, mientras que el tratamiento reductor resultó levemente perjudicial atribuido a una disminución de la adsorción del contaminante por la deshidroxilación de la superficie. Sin embargo, todos los materiales preparados presentaron mejor respuesta en el visible que el semiconductor empleado como patrón de comparación, lo que demuestra la viabilidad de los mismos en reacciones de fotodegradación bajo luz visible.

### Agradecimientos

Al Tec. Samuel García y el resto del personal del centro de microscopía electrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela por las imágenes de MEB. Al Lic. Juan Álvarez y el Lic. Miguel-Ángel León del Laboratorio de química del C1 de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias-UCV por el análisis textural y al Lic. Luis Vílchez del laboratorio de plasma y absorción atómica del Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias-UCV por los análisis químicos realizados a los sólidos.

### Referencias bibliográficas

- HERMANN, J. M., GUILLARD, C., PICHAT, P. *Catal Today* 17: 7-20. 1993.
- FUENTES, K., DOMINGUEZ, O., BETANCOURT, P., LANDAETA, J., BRITO, J. *Rev Fac Ing* 27 (3): 49-55. 2012.
- FUENTES K., BETANCOURT, P., BRITO, J. *Catálisis* 1: 89-101. 2013.
- GUO S., LI D., ZHANG Y., ZHANG Y., ZHOU X. *Electrochim Acta* 121: 352-360. 2014.
- CHEN S., WANG A., DAI C., BENZIGER J., LIU X. *Chemi Eng J* 249 (1): 48-53. 2014.
- BLANCO, A. Cristales fotónicos. Ópalo-Semiconductor (para obtener el título de Doctor en Ciencias Físicas) Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid (España) 6pp. 2011.
- CHEN J., VON FREYMAN G., CHOI S., KITAIEY V., OZIN G. *Adv Mater* 18 (18): 1915-1919. 2006.
- ISMAIL, I., ZIKRY, A., SHARAF, M. *American J Sci* 6 (11): 985-989. 2010.
- ASTM standard D1252. Standard test methods for chemical oxygen demand of water. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2006.



10. I.U.P.A.C.; "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units". Butterworth, Londres.1972.
11. [Http://www.physics.utoronto.ca/~john/john/PBG.pdf](http://www.physics.utoronto.ca/~john/john/PBG.pdf). Fecha de consulta: Julio de 2013.
12. MÍGUEZ, H. Los ópalos artificiales como cristales fotónicos (Para obtener el título de Doctor en Ciencias Físicas) Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. (España) 26pp. 2000.
13. ANDERSON C., BARD A. **J Phys Chem** 99: 9882-9885. 1995.
14. MAHYAR A., BEHNAJADY M., MODIR-SHAHLA N., **Indian J Chem** 49A: 1593-1600. 2010.
15. MILCHI A., JANITABAR S., RASOULI S. **Mater Sci and Appl** 2: 476-480. 2011.
16. GUO N., LIANG Y., LAN L., LIU G., JI S., GAN H., ZOU X. **Appl Surf Sci** <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.136>. 2014.
17. PARK Y., KIM W., MONLLOR D., TACHIKAWA T., MAJIMA T., CHOI W. **J Phys Chem Lett** 4: 189-194. 2013.
18. LI Z., YAO B., WU D., SUN Y. **J Mater Sci** 40: 3939 – 3943. 2005.