

## Síntesis y evaluación fotocatalítica de boro-titania (B-TiO<sub>2</sub>) dopado con europio (Eu) y plata (Ag) en reacciones de degradación

González Zimbrón Juan Pablo, López Medina Ricardo, Rojas García Elizabeth,  
Maubert Franco Ana Marisela, May Lozano Marcos, Hernández Pérez Isaías

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas  
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

rilome@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 3 de Septiembre de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

### RESUMEN

El TiO<sub>2</sub> se utiliza en una gran cantidad de aplicaciones en la vida cotidiana, en los laboratorios y en la industria. Entre otras, cabe destacar su aplicación como material de almacenamiento de hidrógeno, conductor protónico, sensor de gases y fotocatalizador. En la actualidad, se vienen realizando investigaciones aplicando procesos de oxidación avanzada, entre los cuales se encuentra la fotocatálisis homogénea y heterogénea. Se entiende como fotocatálisis el proceso que utiliza la luz (ultravioleta o visible) y un material sólido inorgánico semiconductor para promover una transformación química. Para que las propiedades fotocatalíticas sean las idóneas, es necesaria la aplicación de una energía en forma de cuantos de luz mayor o igual que la de la banda de energía prohibida de la titania, para generar un par electrón-hueco  $e/h$ . El objetivo del presente trabajo es evaluar la eficiencia en la degradación del catalizador boro-dióxido de titanio (B-TiO<sub>2</sub>) co-dopado con Europio (Eu) y Plata (Ag) en el colorante Orange II y el antibiótico amoxicilina, ambos comunes en aguas residuales de las industrias textiles y farmacéuticas respectivamente.

**Palabras clave:** B-TiO<sub>2</sub>, europio, plata, fotocatálisis, degradación de Orange II, amoxicilina.

### ABSTRACT

TiO<sub>2</sub> is used in a host of everyday applications, in laboratories and in industry. On the other hand the most relevant uses as hydrogen storage materials, proton conductor gas sensor and photocatalysts. At present, investigations are being carried out using advanced oxidation processes, including homogeneous and heterogeneous photocatalysis. Photocatalysis is understood as the process that uses light (ultraviolet or visible) and a solid inorganic semiconductor material to promote a chemical transformation. For the photocatalytic properties are the best, the application of energy quantum could be greater or equal to the energy of the forbidden band of light titania is necessary to generate an electron-hole pair  $e/h$ . The aim of this study is to evaluate the efficiency of catalyst degradation boron-titanium dioxide (B-TiO<sub>2</sub>) co-doped with Europium (Eu) and Silver (Ag) in the Orange II dye and the antibiotic amoxicillin degradation reactions, both are common in wastewater from the textile and pharmaceutical industries respectively.

**Key words:** B-TiO<sub>2</sub>, europium, silver, photocatalysis, Orange II, amoxicillin degradation.

## INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea es parte de un proceso fotoquímico que hace uso de las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación. Tal tecnología se basa en una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un semiconductor llamado fotocatalizador con el fin de degradar los contaminantes orgánicos, asegurando la completa mineralización a dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ , agua y ácidos minerales, inocuos para el ambiente (Henderson, 2011). La actividad del fotocatalizador depende de varios parámetros tales como absorción de la luz, cinética de reducción y oxidación en la superficie debido al par  $e/h$ , velocidad de recombinación del par  $e/h$ , naturaleza de los dopantes por ende su cristalinidad y fases cristalinas formadas y su comportamiento a efectos de confinamiento cuántico. Por este motivo uno de los objetivos primordiales en la actualidad es el desplazamiento del borde de absorción hasta el rango visible para así poder aprovechar la luz solar (Nakata y Fujishima, 2012). De acuerdo con la literatura, un adecuado dopaje potencializa la eficiencia fotocatalítica, por ejemplo, el co-dopaje con 1% en peso de  $\text{Fe}^{3+}$  y 0.5% en peso de  $\text{Eu}^{3+}$  de  $\text{TiO}_2$  aumenta las propiedades catalíticas del catalizador en comparación con el  $\text{TiO}_2$  sin dopar porque mejora la transferencia de carga interfacial. Por otra parte, el estudio de la combinación entre Boro y Europio se ha estudiado muy poco, por lo que es muy novedoso el realizar experimentos con estos sistemas. En el caso de la Plata, ésta ha sido probada como parte del  $\text{TiO}_2$ , mostrando buenas propiedades en la degradación de contaminantes y desinfección, una de las ventajas de la Plata es que es un elemento relativamente barato. Esta investigación está enfocada al co-dopaje con algunos metales y no metales en el  $\text{TiO}_2$  y su evaluación en la degradación fotocatalítica de un colorante Orange II y el antibiótico amoxicilina.

## METODOLOGÍA

Las síntesis de los catalizadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  Ag,  $\text{TiO}_2$  Eu,  $\text{TiO}_2$  Ag-Eu, B- $\text{TiO}_2$ , (B- $\text{TiO}_2$ ) Ag, (B- $\text{TiO}_2$ ) Eu, (B- $\text{TiO}_2$ ) Ag-Eu se realizaron mediante el método de sol-gel. Se añadieron 100 mL de butóxido de titanio al reactor en agitación para posteriormente agregar 150 mL de butanol teniendo una relación Alcohol/Alcóxido= 5. Se añadieron 45 mL de agua desionizada teniendo una relación Agua/Alcóxido= 8, además de agregar 4.26 g de ácido bórico, con ello se obtuvo 5% de boro en el sistema. La solución coloidal de mantuvo en agitación por 24 horas más en el reactor. Se impregnaron tanto el 1% wt de Europio como 1% wt de Plata según el catalizador que se sintetizó, usando  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Nitrato de Europio pentahidratado) y  $\text{AgNO}_3$  (Nitrato de Plata) como fuente de Eu y Ag respectivamente. Posteriormente, se colocó las muestras en la mufla para su secado a una temperatura de 100 °C durante 24 horas y por último las muestras se calcinaron en la mufla a 450 °C por un tiempo de 2 horas. Los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier, fotoluminiscencia y Reflectancia Difusa UV-Vis. La evaluación de la actividad de los materiales sintetizados como fotocatalizadores se probó siguiendo la absorción de luz en la longitud de onda característica de cada contaminante (483 nm para Orange II y 228 nm para la amoxicilina), por medio de un espectrofotómetro UV-Vis. Se registró el espectro de absorción a distintos tiempos de las soluciones problema en cada reacción, degradando 25 mL de 25 mg/L con 50 mg de catalizador.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1A y 1B se presentan los resultados de la Difracción de Rayos X para los catalizadores  $\text{TiO}_2$  y B- $\text{TiO}_2$  codopados respectivamente, la introducción de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  en la matriz de  $\text{TiO}_2$  provoca pequeños desplazamientos del ángulo de difracción, observándose que a mayor concentración de dopante, mayor es la estabilidad y presencia de la fase brookita.

Existen parámetros que influyen en la formación de fases al utilizar dopantes catiónicos, entre los que cabe destacar el radio iónico y el estado de oxidación. En la Tabla 1 se reporta el tamaño de cristal así como la composición de fases presentes para cada catalizador.

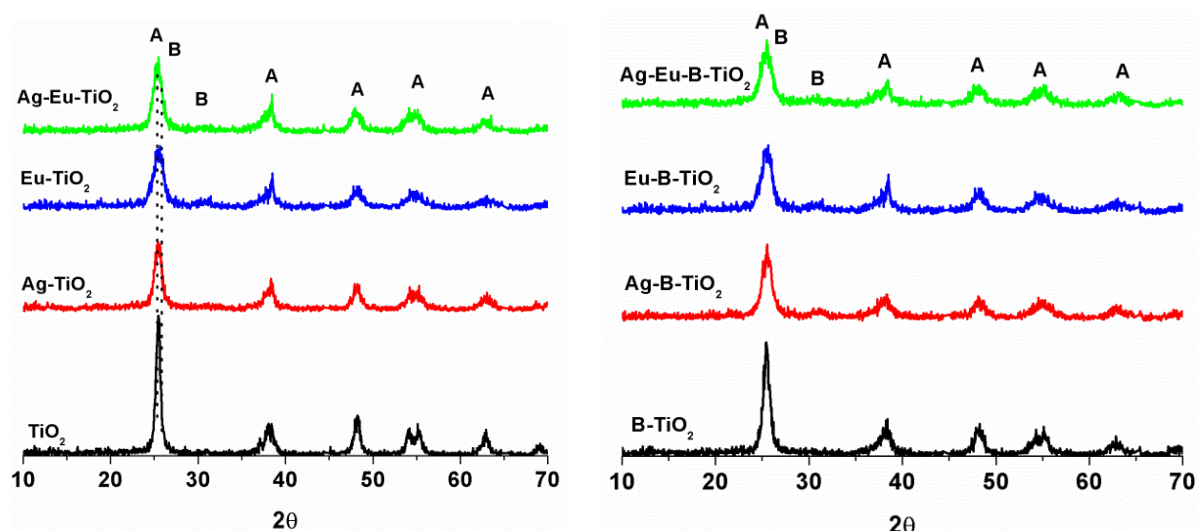
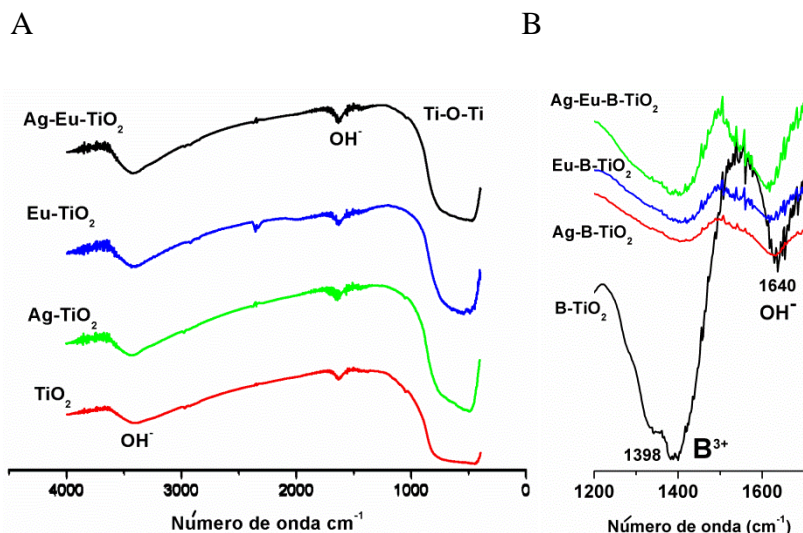


Figura 1. Difracción de Rayos X de la serie A) sin Boro; B) con Boro. (A) anatasa; (B) brookita

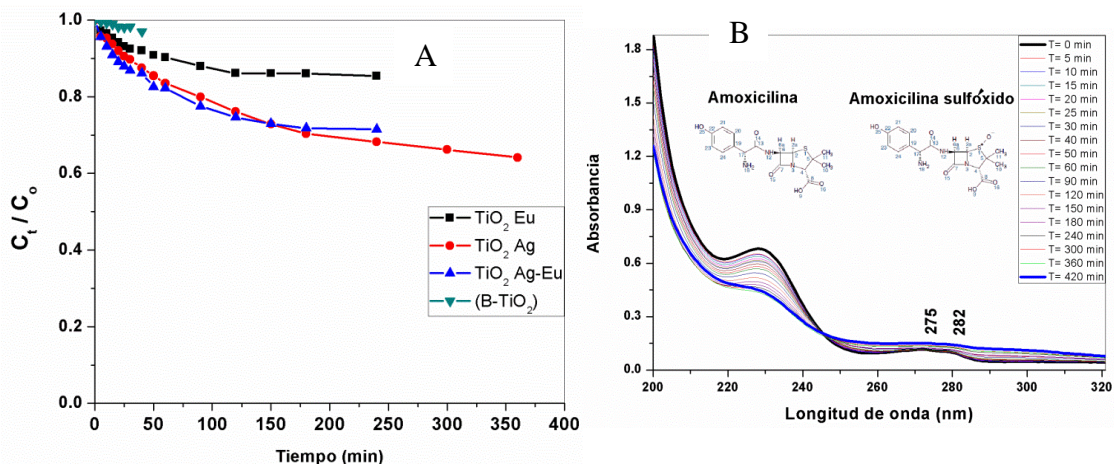
Tabla 1. Tamaño de cristal (nm) y porcentaje de fases presente en los catalizadores.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	% Fase
TiO <sub>2</sub>	10.6	Anatasa 96.9 Brookita 3.1
Ag-TiO <sub>2</sub>	8.2	Anatasa 81.1 Brookita 18.9
Eu-TiO <sub>2</sub>	6.8	Anatasa 82.0 Brookita 18.0
Ag-Eu -TiO <sub>2</sub>	6.7	Anatasa 80.8 Brookita 19.2
B-TiO <sub>2</sub>	9.9	Anatasa 76.5 Brookita 23.5
Ag-B-TiO <sub>2</sub>	6.5	Anatasa 71.7 Brookita 28.3
Eu-B-TiO <sub>2</sub>	6.3	Anatasa 68.0 Brookita 32.0
Ag-Eu-B-TiO <sub>2</sub>	4.7	Anatasa 69.1 Brookita 30.9

En la Figura 2A se presentan los FTIR en donde es posible identificar las bandas características de tensión de los grupos hidroxilo ( $\nu_1 = 3700-3300 \text{ cm}^{-1}$ ), la de flexión del grupo hidroxilo del agua ( $\delta_1 = 1630 \text{ cm}^{-1}$ ) y la correspondiente a la tensión de los enlaces Ti-O que es ancha e intensa a  $\nu_4 = 1000-650 \text{ cm}^{-1}$ . Para los catalizadores que contienen Boro (Figura 2B) además de las bandas ya citadas, es posible identificar una banda a  $1398 \text{ cm}^{-1}$  característica de  $\text{B}^{3+}$  intersticial y otra a  $1280 \text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de extensión del enlace B-O (May *et al.*, 2014).

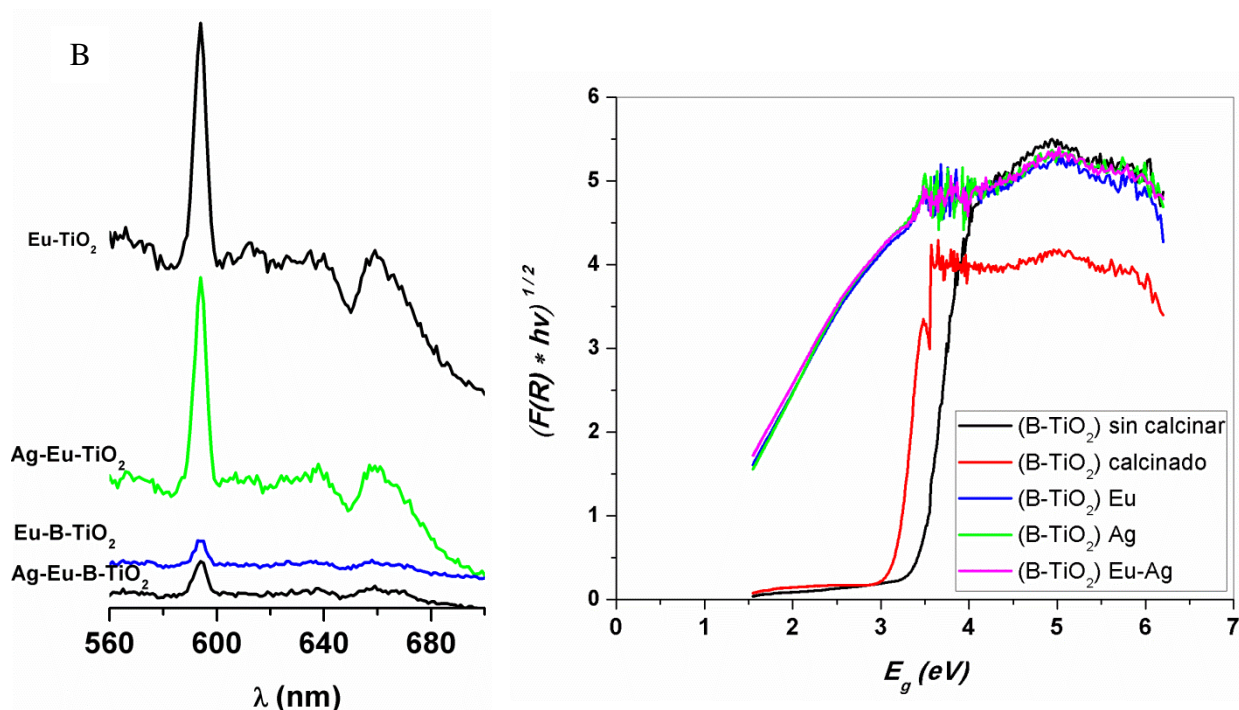


**Figura 2.** FTIR de los catalizadores A) sin Boro y B) ampliación de la zona 1200-1700  $\text{cm}^{-1}$  de materiales con Boro.



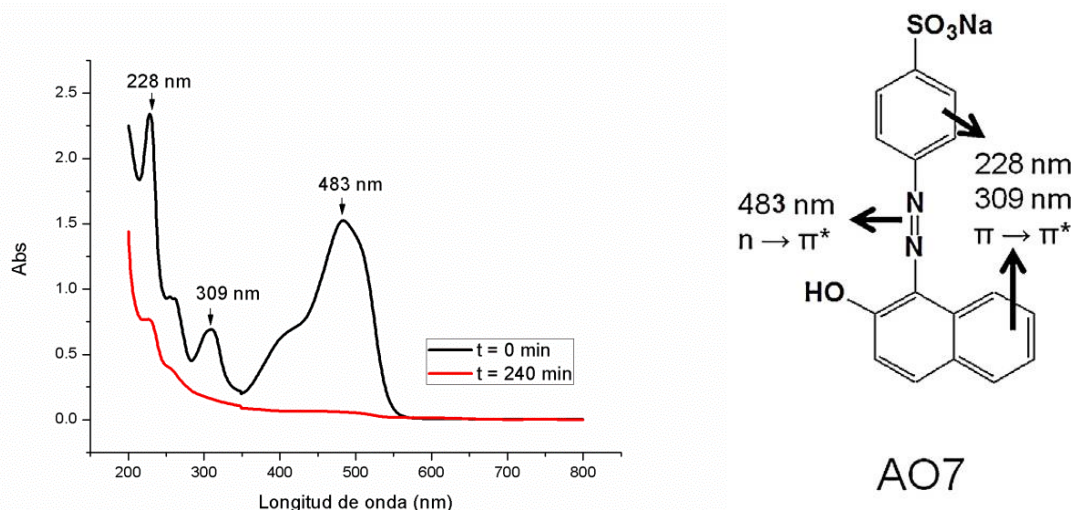
**Figura 3.** A) Cinética de degradación de amoxicilina; B) Espectro luz visible LED con 50 W de potencia 25 mL de 25 mg/L con 50 mg de catalizador.

En la Figura 3 se presentan los resultados de la degradación de amoxicilina usando el catalizador Ag-Eu-TiO<sub>2</sub>, en presencia de una lámpara de LED's de luz visible y 50W de potencia; la banda a 228 nm en el espectro de absorción de la amoxicilina sirvió para determinar la concentración con respecto al tiempo; y también registrando el cambio de intensidad de las bandas a 275 y 282  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al producto de la oxidación de la amoxicilina; amoxicilina sulfóxido que prácticamente desde el inicio de la reacción se ve la formación de este compuesto (Gozlan et al., 2010).



**Figura 4.** Espectro de A) luminiscencia, excitación  $\lambda = 393$  nm y B) reflectancia difusa UV-vis

En las Figuras 4A y 4B se pueden observar los espectros de luminiscencia y reflectancia difusa UV-Vis respectivamente, de los catalizadores sintetizados. En el espectro de fotoluminiscencia la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (578 nm) está asociada a la presencia de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  que están localizados en entornos altamente heterogéneos con diferentes simetrías. Las bandas, correspondiente a  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , (592 nm) es la correspondiente a las transiciones debidas al dipolo magnético y la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , (614 nm) es la banda del espectro de luminiscencia del  $\text{Eu}^{3+}$  correspondiente a las transiciones debidas al dipolo eléctrico. Esto sugiere la ocupación de los iones de  $\text{Eu}^{3+}$  en los sitios dentro del octaedro  $\text{TiO}_6$ . Los espectros de reflectancia difusa muestran un valor de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) que depende del tamaño de partícula: cabe señalar que por debajo de un valor puede ocurrir el denominado efecto de confinamiento cuántico donde el tamaño de partícula es comparable al tamaño del excitón, los valores con la matriz codopada comienzan a disminuir hasta cierto valor donde una vez que el cristal tiene cierto valor crítico, comienza a aumentar la magnitud de  $E_g$ .



**Figura 5.** A) Cinética de degradación del Orange II; 25 mL con una concentración de 25 mg/L y usando 50 mg de catalizador Ag-Eu-TiO<sub>2</sub> con luz LED visible 50 W, B) molécula de Orange II, grupos funcionales y longitudes de onda asociadas al espectro de absorción UV-Vis.

En la Figura 5 se muestran los resultados a 240 minutos en la degradación del colorante azo Orange OII; la cual muestra que a este tiempo y usando una lámpara LED en la región visible es posible degradar completamente la solución a tratar.

## CONCLUSIONES

El dopaje de la titania ha demostrado nuevamente ser un método adecuado para mejorar sus propiedades fotocatalíticas, observándose la mejoría en condiciones de degradación con luz visible. Los materiales evaluados son capaces de degradar el Orange II y el antibiótico amoxicilina por medio de reacciones fotocatalíticas cuando son irradiados por medio de luz visible y utilizando agitación como proceso de oxidación.

## REFERENCIAS

- Henderson, M.A. (2011). A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 66: 185-297.
- Gozlan, I., Rotstein, A., Avisar, D. (2010). Investigation of an amoxicillin oxidative degradation product formed under controlled environmental conditions. *Environ. Chem.* 7: 435-442.
- May-Lozano, M., Ramos-Reyes, G.M., López-Medina, R., Martínez-Delgadillo, S.A. Flores-Moreno, J., Hernández-Pérez, I. (2014). Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B-TiO<sub>2</sub>: Orange II Photodegradation. *Inter. J. Photoc.* 1-8.
- Nakata, K., Fujishima, A. (2012). TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C.* 13: 169-189.