

Efectos de dos tratamientos químicos sobre las propiedades ópticas de la fase cristalina de rutilo

**Claudia Retamoso-Llamas^{1,2*}, Néstor Escalona-Burgos^{3,4,5,6,7},
Marcelo González-Hormazábal^{1,5}, Lorena Barrientos-Poblete^{3,5,7}**

¹⁾ Departamento de Ingeniería y Gestión de la Construcción, Escuela de Ingenierías, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile

²⁾ Facultad de Ingeniería Civil, Escuela de Ingeniería, Universidad Pontificia Bolivariana, km. 7 vía Piedecuesta, Floridablanca, Santander, Colombia.

³⁾ Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago de Chile, Chile

⁴⁾ Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago de Chile, Chile

⁵⁾ Centro de Investigación de Nanotecnología y Materiales Avanzados CIEN-UC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile

⁶⁾ Millennium Nuclei on Catalytic Processes Towards Sustainable Chemistry (CSC), Chile

⁷⁾ Unidad de Desarrollo tecnológico (UDT), Universidad de Concepción, Chile

(*) claudia.retamoso@upb.edu.co

Recibido: 06/09/2022

Revisado: 07/10/2022

Aceptado: 18/10/2022

Resumen

Las propiedades ópticas de los fotocatalizadores están relacionadas con la brecha de energía, ya que impacta en los resultados de efectividad de remoción de contaminantes durante la irradiación. Entre los fotocatalizadores, la anatasa se ha estudiado más que el rutilo. En el presente trabajo se realizaron tratamientos químicos en rutilo con el objetivo de desplazar la brecha de energía hacia la zona visible del espectro electromagnético. Los resultados sugieren que la impregnación incipiente con sales de Fe desplaza efectivamente la brecha de energía a la zona visible, con una disminución significativa en los niveles máximos de absorbancia. Mientras la reducción parcial del rutilo aumenta la absorbancia, cuando se realiza a una temperatura de 250 °C.

Palabras claves: Brecha energía; Fotocatalizadores; Propiedades Ópticas; Rutilo

Abstract

Effects of two chemical treatments on the optical properties of the rutile crystalline phase. The optical properties of the photocatalysts are related to the band gap since it impacts the results of contaminant removal effectiveness during irradiation. Among the photocatalysts, anatase has been studied more than rutile. In the present work, chemical treatments were carried out on rutile to shift the band gap towards the visible zone of the electromagnetic spectrum. The results suggest that the incipient impregnation with Fe salts effectively shifts the energy gap to the visible area, significantly decreasing the maximum absorbance levels. While the partial reduction of rutile increases the absorbance levels when carried out at a temperature of 250 °C.

Keywords: Band gap; Photocatalysts; Optical Properties; Rutile

Introducción

Entre los procesos avanzados de oxidación (AOP por su sigla en inglés), la fotocatalisis se destaca y caracteriza por la producción de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y superóxidos ($\bullet\text{O}_2$)¹. En este contexto, la conversión foto-catalítica para oxidar estas moléculas ha emergido como una tecnología prometedora y sustentable^{1,2}. Sin embargo, las reacciones foto-catalíticas exhiben algunas desventajas como son la oxidación parcial, la baja selectividad (cuando el agua es solvente), la imposibilidad de usar soluciones concentradas y la necesidad de activarse en la zona de la luz UV^{1,3}.

La tecnología de la fotocatalisis está basada en la generación de pares electrón-hueco (e^- , h^+), a través de fotones absorbidos iguales o superiores a la energía de la banda prohibida del catalizador, generando reacciones químicas foto-inducidas a través de especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés), que pueden reaccionar con los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador³. Para la optimización de este proceso, un fotocatalizador ideal debe (i) tener una banda prohibida apropiada, (ii) que este ampliamente disponible y estable para la aplicación industrial⁴, (iii) baja recombinación de los pares e^- , h^+ , (iv) disponibilidad de sitios activos para

maximizar la transferencia de los pares e^- , h^{+5-7} , y (vi) generación eficiente de radicales ROS ($\bullet O_2^-$ y $\bullet OH$)^{8,9}.

En los procesos de catálisis heterogénea, un complejo mecanismo de reacción compuesto de múltiples vías es frecuentemente observado en presencia de los radicales O_2^- y $\bullet OH$. En este sentido, varios autores están de acuerdo que la presencia de radicales $\bullet OH$ promueve la actividad foto-catalítica, pero disminuye la selectividad debido a su alta reactividad, lo que resulta en la mayoría de los casos en la mineralización de compuestos orgánicos¹⁰⁻¹². Para aumentar la selectividad, la banda prohibida foto-catalítica puede ser desplazada al rango de luz visible (~ 2 eV), disminuyendo la formación de OH/OH^- y manteniendo la de O_2/O_2^{5-7} .

Adicionalmente, uno de los principales materiales estudiados en estos procesos es el dióxido de titanio (TiO_2), que se encuentra en tres fases cristalinas anatasa, rutilo, y brookita. El rutilo es la fase más estable mientras la anatasa y la brookita son fases metaestables^{13,14}. Así mismo, entre otros, las diferencias significativas entre las tres estructuras cristalinas son la variación de los grados de distorsión, el ensamblaje tridimensional del octaedro TiO_6 que influye en las densidades y propiedades ópticas de las tres fases^{13,15}. Generalmente, la anatasa muestra más efectividad foto-catalítica que el rutilo y la brookita. Sin embargo, el mecanismo detallado que las diferencia entre ellas está todavía en discusión¹⁶⁻¹⁹. De hecho, se ha dedicado un gran esfuerzo a dilucidar los procesos elementales durante las reacciones foto-catalíticas en TiO_2 en las tres fases²⁰.

En general, las modificaciones con agentes químicos son métodos aceptados para desplazar la banda prohibida del TiO_2 de la zona UV a la visible. Lo anterior es debido a que la zona de luz UV solamente es aproximadamente un $\sim 5\%$ del espectro de luz solar^{2,21-24}, mientras, el 45% está en el rango visible. Si este rango fuera aprovechado por el fotón, reduciendo la banda prohibida del semiconductor, se consigue una mejora en la eficacia de eliminación de contaminantes en el agua debido a la disminución de energía necesaria en el proceso foto-catalítico²⁵⁻³³. Aunque la mayoría de los estudios para observar el comportamiento de la ingeniería de banda prohibida del TiO_2 se han realizado en la fase cristalina de la anatasa³⁴⁻³⁶, la investigación de Retamoso *et al.*³⁷ mostró la necesidad de conocer como los diferentes mecanismos trabajan en el rutilo porque las dos fases tienen propiedades estructurales totalmente diferentes y puede ser que un tratamiento que funcione en la anatasa sea ineficiente en la fase cristalina del rutilo. En la investigación de Marcelino & Amorin³⁸ se sugirió que mejorando los parámetros tales como la banda prohibida, puede ser más efectivo que progresar en la reacción química en los sitios activos del foto-catalizador.

También se ha visto que la absorción óptica del TiO_2 puede verse modificada, principalmente en anatasa, por transiciones ópticas³⁹. Se utilizaron algunos tratamientos químicos para desplazar la banda prohibida en el rutilo la impregnación incipiente con hierro⁴⁰⁻⁴² y la reducción parcial con tratamiento de hidró-

geno⁴³⁻⁴⁵. Aun así, es necesario seguir desarrollando investigaciones que permitan orientar el trabajo en procesos de tratamiento de aguas residuales con fotocatalisis UV para trasladarlas al espectro de luz visible⁴⁶. Es importante insistir en que los tratamientos explicados anteriormente³⁹⁻⁴⁶ realizados únicamente en la fase cristalina de rutilo en cuanto al desplazamiento de la banda prohibida de UV a visible son mínimos o nulos.

Finalmente, esta investigación busca abordar algunos tratamientos químicos de rutilo para lograr el desplazamiento de la banda prohibida de la zona UV a la zona visible. Aunque los resultados fueron inesperados, permite abrir una brecha con respecto a otras metodologías que consideran los problemas de temperatura, propiedades ópticas, intensidad de la absorbancia Kubelka Munk⁴⁷ en los diferentes tratamientos para lograr el desplazamiento de la banda prohibida al espectro de luz visible de fotocatalizadores basados en TiO_2 rutilo, conservando o mejorando la intensidad del eje vertical de la absorbancia para no perder propiedades foto-catalíticas como se evidencia en la investigación previa de Retamoso *et al.*³⁷.

Sección experimental

Materiales y equipos

Para realizar esta investigación se utilizó nanorutilo comercial Sigma Aldrich referencia número 636272 (*titanium (IV) rutile nanopowder Sigma Aldrich* – actualmente *Merck*). Los catalizadores de óxido de hierro se prepararon por impregnación húmeda incipiente de una solución acuosa de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck) sobre rutilo. En la hoja de especificaciones del producto se establece que los resultados de la Difracción de Rayos X (XRD por su sigla en inglés) está conforme a su estructura con una pureza de 99,5% según el análisis de traza de metales⁴⁸.

Los espectros de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés) se obtuvieron usando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 IRS plus. Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA por sus siglas en inglés) y calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) simultáneos en la impregnación de humedad incipiente de Fe_2O_3 /Rutilo para determinar la temperatura de calcinación de la estabilización de la muestra. La prueba TGA/DSC se desarrolló con un instrumento TA Instruments TGA/DSC Q600. Durante la prueba, el gas de cámara utilizado fue oxígeno a un flujo de $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Las muestras se estabilizaron en crisoles de alúmina a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min y luego se calentaron desde $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Impregnación incipiente

Esta modificación se ejecutó en dos etapas, primero se empleó la impregnación con óxido de hierro (Fe_2O_3). Se empezó con un porcentaje en peso (wt en inglés) de 10% del catalizador total. El mismo procedimiento de impregnación incipiente fue realizado en las investigaciones de Birben *et al.*²⁷ y Herrera *et al.*⁴⁹.

El procedimiento realizado en esta etapa se puede ver en la figura S1 del material suplementario de este documento. En los pasos 1 y 2 se observa el recipiente donde se guarda la sal y la ecuación de este componente. Para obtener la masa de la sal total se tiene en cuenta la masa de la sal de Fe y todos sus componentes químicos, como se observa en la ecuación (1).

$$\begin{aligned} \text{Masa } Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \\ &= 55 + 3 \cdot (14 + 3 \cdot 16) + 9 \cdot (2 \cdot 1,01 + 16) \\ &= 403,99 \text{ g} \quad (1) \end{aligned}$$

Se requiere conocer la cantidad de sal que se debe agregar efectivamente para lograr un 10% en peso de Fe, paso 3 de la figura S1, se debe determinar la proporción de Fe en la sal, según la ecuación (2).

$$\frac{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{Fe} = \frac{403,99}{55} = 7,23 \quad (2)$$

Después de determinar la proporción de Fe en la sal, se multiplica este factor por el 10% en masa como lo establece la ecuación (3).

$$wt \ 10\% \cdot \frac{Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}{Fe} = 0,1g \cdot 7,23 = 0,723g \quad (3)$$

Si se está realizando el análisis para preparar 1 g de fotocatalizador modificado con Fe, la cantidad de rutilo que se debe adicionar (paso 4 figura S1) es 0,9 g. En los pasos 5 y 6 de la figura S1, se determina de manera práctica la cantidad de agua que se debe adicionar a la mezcla para que se vea húmeda de manera superficial. La cantidad de agua necesaria (adicional a la de la sal) para lograr este propósito es de 0,04133 g. En el paso 7 se observan los catalizadores listos para ser secados al horno (paso 8 figura S1) a una temperatura de 80 °C durante 24 horas.

Para obtener la temperatura óptima de calcinación del Fe, para convertirlo en Fe_2O_3 , se procedió a realizar un ensayo TGA, como se observa en la figura 1. Se determinó de allí que la temperatura en la cual se logra esta transformación es de aproximadamente 350 °C, cuando se estabiliza la curva, después de los 300 °C.

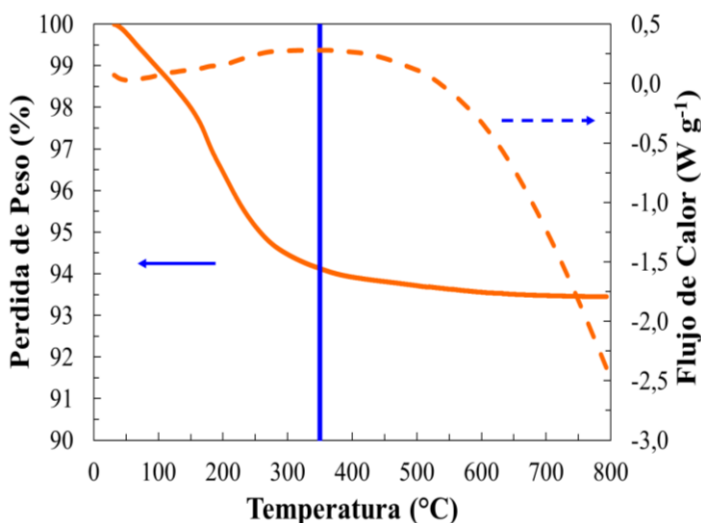


Fig. 1: Ensayo TGA para obtención temperatura calcinación en impregnación con sales de Fe.

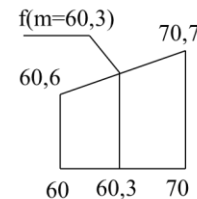
Tabla 1. Muestras y nombres de la impregnación incipiente con sales de Fe.

Descripción	Nombre de la muestra	% peso
Rutilo comercial Sigma Aldrich	R	-
Fe_2O_3/TiO_2	RFe ₁	10%
	RFe ₂	0,5%
	RFe ₃	1,0%
	RFe ₄	1,5%

Las muestras realizadas con impregnación incipiente fueron 10% de Fe, 0,5% de Fe, 1,0% de Fe y 1,5% de Fe, que fueron nombradas, RFe₁, RFe₂, RFe₃ y RFe₄, respectivamente, como se observa en la tabla 1. La temperatura que se utilizó para la calcinación de todas las muestras fue de 350 °C.

Reducción parcial con tratamiento de hidrógeno

En esta sección se explica el segundo tratamiento desarrollado para desplazar la banda prohibida de la zona UV a la visible del rutilo; los pasos que se llevan a cabo se muestran en la figura S2. en el material suplementario. Los pasos 1 y 2, reflejan el flujo de hidrógeno (H_2) durante el experimento. En la figura 2 se observa el cálculo del flujo de H_2 durante el experimento, desarrollando una interpolación lineal.



$$\begin{aligned} f_1(m = 60,3) &= 60,6 + \frac{(70,7 - 60,6) \cdot (60,3 - 60)}{70 - 60} \\ f_1(m = 60,3) &= 60,93 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

Fig. 2: Determinación del flujo de hidrógeno (H_2) en el reactor.

El flujo obtenido en la interpolación es de 60,93 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. En el paso 3 se observa la masa de 1 g de rutilo que se someterá a la reducción parcial y el paso 4 se observan las muestras almacenadas para realizar el ensayo DRS.

Se realizó la reducción parcial del rutilo por un periodo de 30 min y con temperaturas de 250 °C, 350 °C y 450 °C, para las muestras RH₁, RH₂ y RH₃, respectivamente. Esta nomenclatura se puede observar en la tabla 2.

Tabla 2. Nomenclatura y temperaturas en la reducción parcial de rutilo.

Descripción	Nombre de la muestra	Temperatura (°C)
Rutilo comercial Sigma Aldrich	R	-
$H_2/R - 250^\circ$	RH ₁	250
$H_2/R - 350^\circ$	RH ₂	350
$H_2/R - 450^\circ$	RH ₃	450

Discusión y resultados

Para realizar este análisis del corrimiento de la banda prohibida del espectro UV al Visible, se analizó el comportamiento óptico de las muestras mediante la técnica DRS³⁷ y mediante un ajuste de brecha indirecta utilizando el método de Tauc⁴⁷. En ese sentido, se mostrarán los resultados para la impregnación incipiente con Fe y la reducción parcial del rutilo.

Skoog, Holler y Nieman⁵⁰, muestran las ecuaciones de reflectancia difusa por la transformación de Kubelka Munk, en este modelo la intensidad de la reflectancia relativa $f(R'\infty)$ viene dada por la ecuación (4).

$$(R'\infty) = \frac{(1 - R'\infty)^2}{2 \cdot R'\infty} = \frac{K}{S} \quad (4)$$

Para obtener los valores de la brecha de energía directa o indirecta Dolgonos, Mason y Poepelmeier⁵¹ analizan la brecha de energía directa en detalle de las ecuaciones propuestas por Tauc⁴⁷. La ecuación (5) permite calcular la brecha de energía indirecta y directa. Los valores de n son 2 y $1/2$, respectivamente.

$$E_g = \left(h\nu \cdot \frac{K}{S} \right)^n \quad (5)$$

Impregnación incipiente con Fe

Primero se desarrollaron las cuatro muestras de impregnación con sales de Fe, en la figura 3 se observa el resultado de todas las muestras que se propusieron por esta metodología. Es importante observar que con porcentajes entre 0,5 y 1,5% (muestras RFe₂, RFe₃ y RFe₄, respectivamente) la variación de la brecha de energía no es significativa, comparada con la muestra RFe₁. Sin embargo, se observa (para la muestra RFe₁) una im-

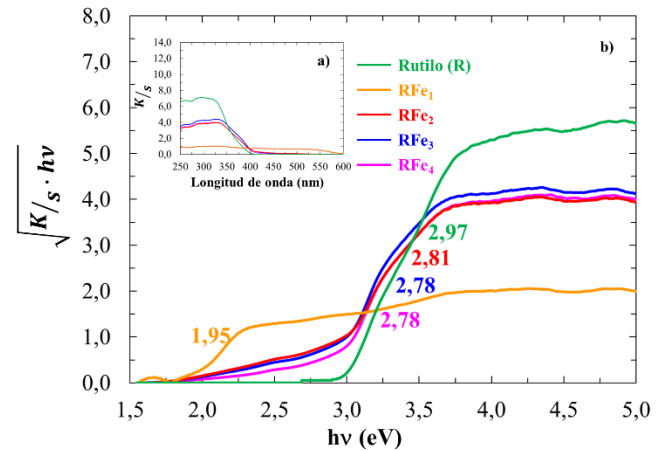


Fig. 3: a) Absorbancias Kubelka Munk y b) Brecha de energía directa para impregnación incipiente de Fe₂O₃/R.

portante disminución de la absorción óptica con respecto al resto de composiciones y al rutilo. Los resultados indican que se desplazó significativamente el valor de la brecha de energía directa de 2,97 a 1,95 eV en la muestra RFe₁. Se evidenció un ligero corrimiento de la brecha del rutilo de 2,97 eV al visible por parte de las muestras RFe₂, RFe₃ y RFe₄, con 2,81, 2,78 y 2,78 eV, respectivamente.

En la figura 4 se observan los resultados del cálculo de la brecha de energía de todas las muestras de impregnación incipiente, que se resumen en la figura 3. Las regresiones lineales y el coeficiente de regresión para determinar las brechas de energía indirectas de las muestras por el método Tauc⁴⁷, se observan en cada una de las figuras para las muestras de rutilo (R), RFe₁, RFe₂, RFe₃ y RFe₄.

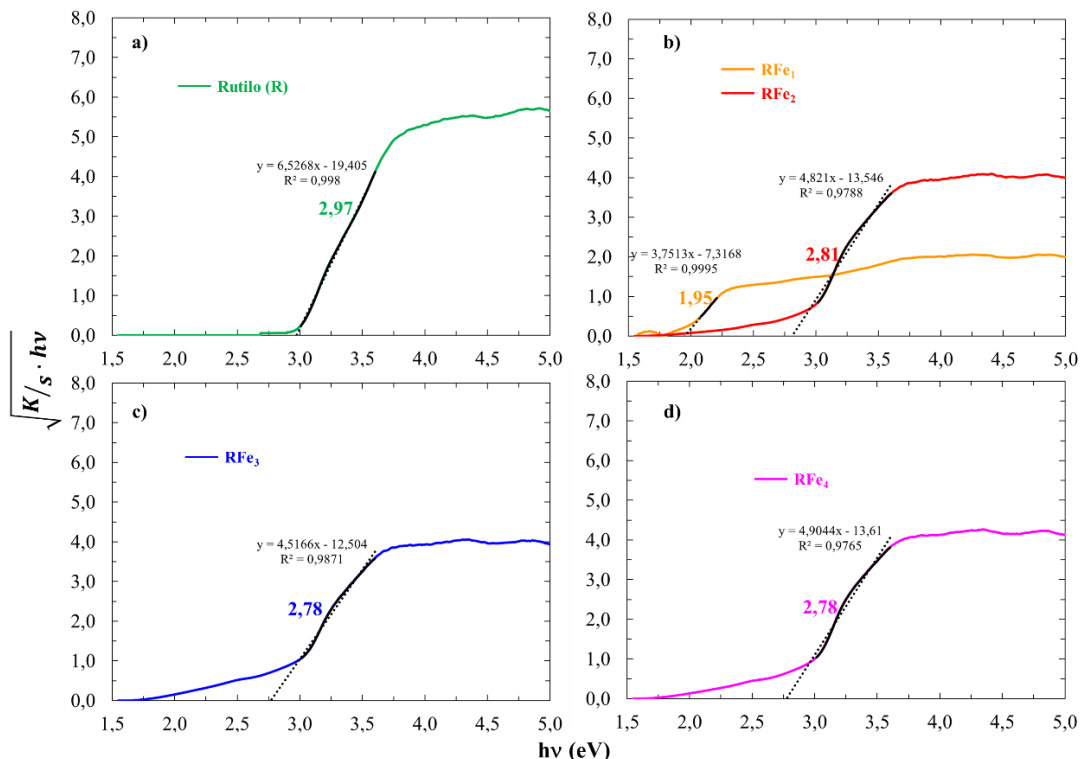


Fig. 4: Brecha de energía directa a) Rutilo b) RFe₁ y RFe₂ c) RFe₃ d) RFe₄.

Según lo reportado por Retamoso *et al.*³⁷ no existe consenso sobre el cálculo de la brecha de energía directa o indirecta por el método Tauc. Por esto en la figura S3, se observa los resultados de los valores de la brecha de energía directa para R, RFe₁, RFe₂, RFe₃ y RFe₄. En el ítem a) se observa la brecha de energía directa del rutilo 3,42 eV. En la figura S3 b) se observa la muestra RFe₁ con altos desordenes cristalinos y con dos brechas de energía bien definidas en 2,13 y 2,93 eV. La energía de Urbach está asociada con la distorsión o el desorden en la estructura del material que genera el defecto de red, la cual podría ser responsable de estos defectos electrónicos. La variación en los estados de la brecha defectuosa desarrolla una energía similar a la de una cola, que se estima entre los bordes de la banda de valencia junto con la banda de conducción⁵².

La consecuencia, es que la brecha de energía se transforma en una región estrecha en comparación con la original, lo que permite la transición de electrones a través de la luz visible⁵², que está en concordancia con lo ocurrido en la muestra de rutilo impregnada con Fe en un 10%. Las brechas de energía indirectas para RFe₂, RFe₃ y RFe₄, son 3,24, 3,22 y 3,24 eV, respectivamente, como se observa en la figura S3(c, d y e). En el resultado de la brecha de energía indirecta para la muestra RFe₁, según lo que se muestra en la figura S3, se observan dos brechas significativas con energías de 2,13 y 2,93 eV. Esto puede sugerir las transiciones electrónicas de la energía de Urbach, por el exceso de sales de Fe en la muestra (10% en peso).

Adicionalmente, el tratamiento de la muestra RFe₁ que corrió significativamente la brecha de energía del UV al visible, no tiene la suficiente capacidad de absorbancia que necesita el material, para realizar una efectiva actividad foto-catalítica como se observa en la investigación de Retamoso *et al.*³⁷.

Otro aspecto para tener en cuenta es la temperatura de calcinación de las muestras, según lo obtenido en el análisis del TGA, en donde se observó que era necesario calcinar a una temperatura de 350°C para estabilizar el óxido de hierro en la superficie. Realizar tratamientos con temperaturas superiores a 350°C en el rutilo muestra una disminución en la intensidad de Kubelka Munk, así como se detalla en la figura 5, en donde se ob-

serva el resultado de calcinar a 350°C y 450°C el rutilo durante 2 h. Esto permite concluir que al aumentar la temperatura de calcinación se disminuye la absorbancia, lo que derivará en una actividad foto-catalítica menos efectiva, como se observa en los resultados de Retamoso *et al.*³⁷.

En la investigación de Retamoso *et al.*³⁷, se observó que la intensidad K/s de absorbancia máxima de la arena de rutilo sin molienda era 0,68, mientras en la muestra molida con tamaños micrométricos fue de 2,96 y la muestra nanométrica tiene una intensidad mucho mayor de 5,54. En la actividad foto-catalítica se evidenció una efectividad en la remoción del azul de metileno en agua en la arena de rutilo, la muestra micrométrica y la nanométrica de 8,34 y 64%, respectivamente; estos valores indican que entre mayor sea la absorbancia K/s en la fase cristalina de rutilo proporcional también será la efectividad de remoción de contaminantes como el azul de metileno. Es por lo anterior, que se concluye que cuando se obtiene un incremento de la absorbancia K/s en el DRS, puede significar una mejor reacción foto-catalítica con el material.

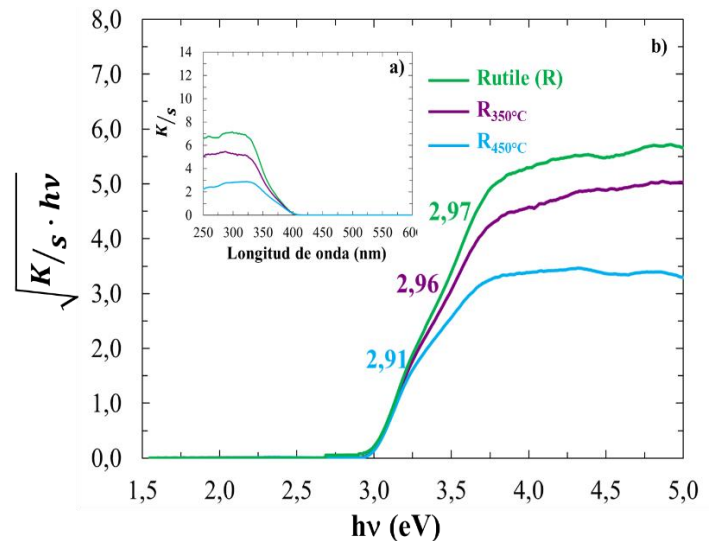


Fig. 5: a) Absorbancias Kubelka Munk b) brecha de energía directa para tratamientos con temperatura de calcinación del rutilo durante 2 h.

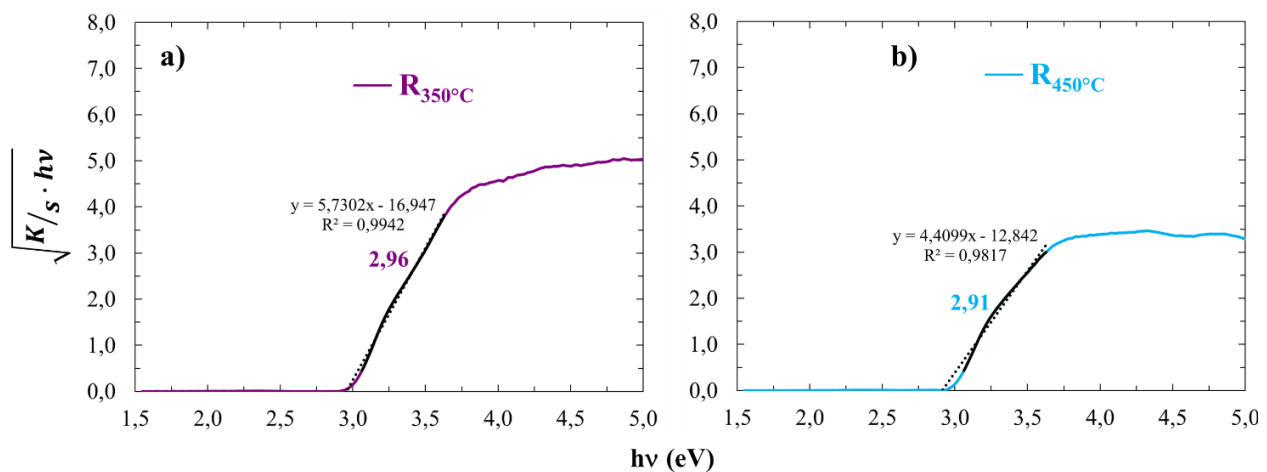


Fig. 6: Brecha de energía directa a) R_{350°C} b) R_{450°C}

En la figura 6 se observan las brechas de energía directas de las muestras $R_{350^\circ\text{C}}$ y $R_{450^\circ\text{C}}$, en a) y b), respectivamente. Por el efecto de la temperatura no hay un corrimiento considerable, ya que empezó con un valor de 2,97 eV en el R y terminó en 2,96 y 2,91 eV, respectivamente. En la figura S4, se observa el cálculo de la brecha de energía indirecta por el método Tauc y se observó el mismo comportamiento de los valores que en el proceso de impregnación incipiente. El rutilo tiene una brecha de energía indirecta de 3,42 eV y las muestras calcinadas a 350 °C y 450 °C, 3,41 y 3,34 eV, respectivamente.

Los efectos de la temperatura en el rutilo fueron estudiados previamente por Sorescu *et al.*⁵³ en este trabajo se obtienen las curvas TGA de la forma cristalina de rutilo. Allí se obtuvo que no hay cambios en la pérdida de peso, lo que se traduce en las mismas fórmulas químicas o fases cristalinas del material. Mientras, que en el flujo de calor se evidenciaron dos máximos en 383 °C y 580 °C, estos máximos exotérmicos se adjudican a la cristalización del rutilo amorfo, y estas características son las que limitan las temperaturas de calcinación en los diferentes tratamientos cuando se trabaja en la fase cristalina del rutilo.

Reducción parcial con tratamiento de hidrógeno

En la figura 7, se observan los resultados del tratamiento de reducción parcial con tratamiento de hidrógeno a 250, 350 y 450 °C de temperatura durante 30 min. Se pudo observar un incremento significativo en la intensidad de absorbancia del rutilo desde un máximo de 7,15 en la muestra R hasta 12,41 en la muestra RH_1 . Este incremento significa un aumento de efectividad en la actividad foto-catalítica del material, como se explicó anteriormente³⁷.

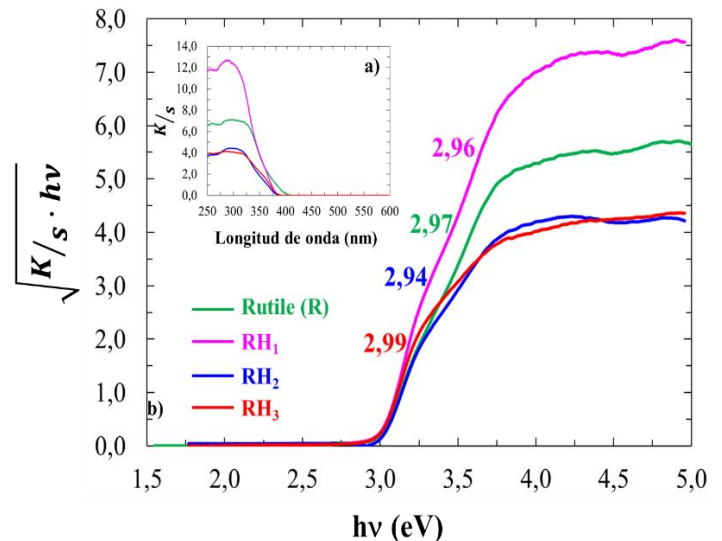


Fig. 7. a) Absorbancias Kubelka Munk b) brecha de energía directa para la reducción parcial con tratamiento de hidrógeno

Respecto a la brecha de energía directa, se observa que la muestra RH_1 y RH_3 , desplazaron ligeramente al visible desde un valor de brecha de energía directa de 2,97 eV para R hasta 2,96 y 2,94 eV, respectivamente. Mientras que la muestra RH_2 lo desplazó ligeramente al azul a 2,99 eV.

En la figura 8, se observa las ecuaciones de la regresión y el coeficiente de correlación de las líneas que permiten calcular la brecha de energía directa en cada una de las muestras, las cuales se resumen en la figura 7. En la figura S5, se observan los resultados de las brechas de energía indirectas para RH_1 , RH_2 y RH_3 , que son 3,42, 3,38 y 3,31 eV, respectivamente.

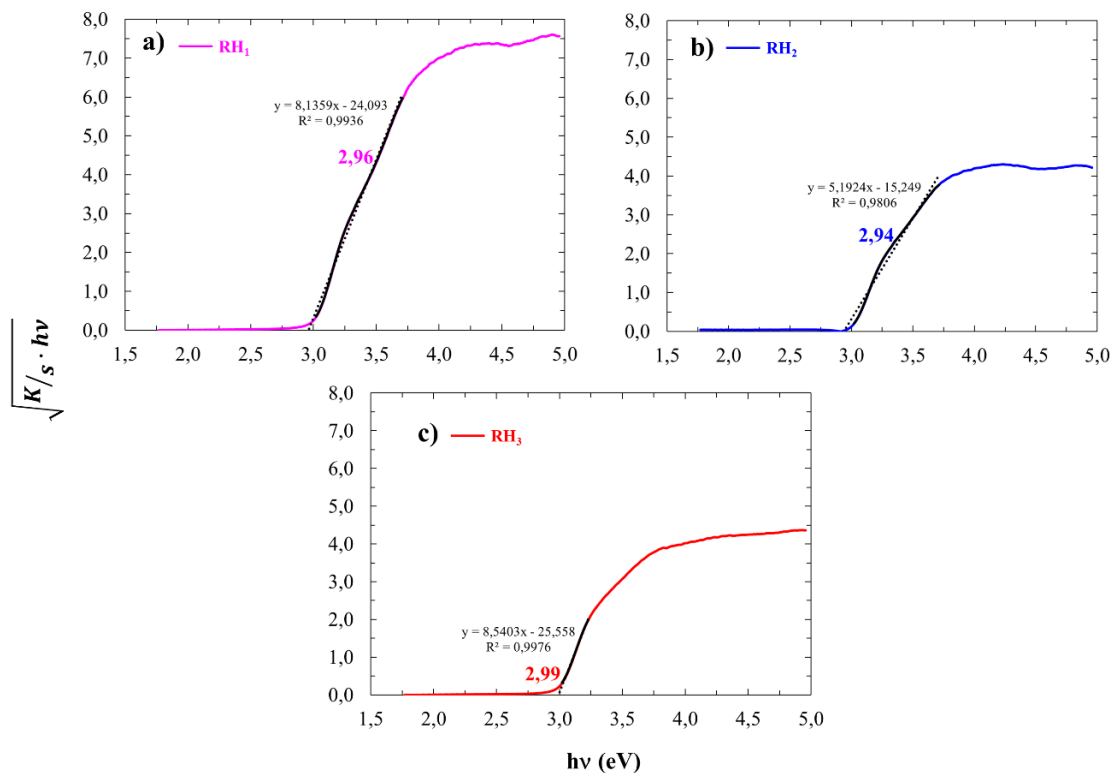


Fig. 8: Brecha de energía directa a) RH_1 b) RH_2 c) RH_3 .

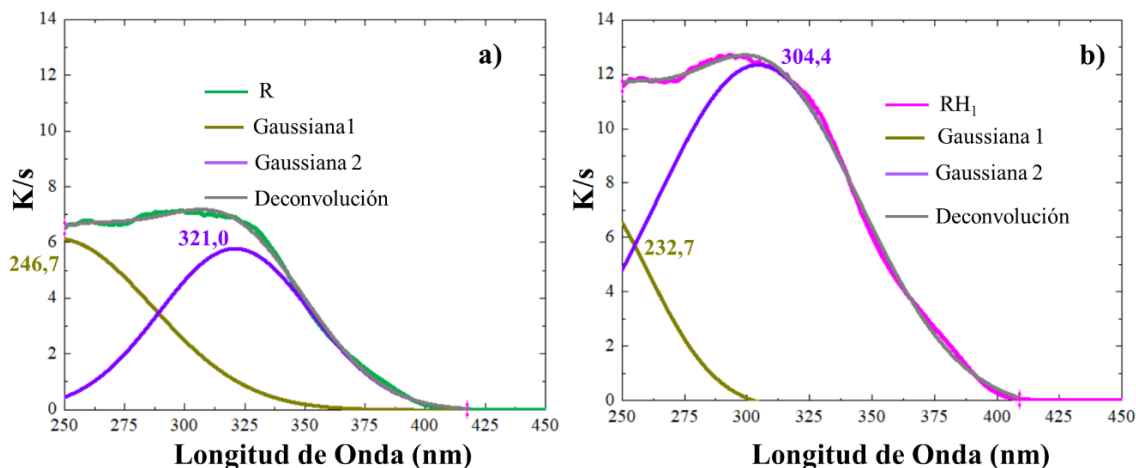


Fig. 9: Deconvolución gaussiana para las muestras de a) rutilo y b) RH₁.

En la figura 9 se observan las curvas de deconvolución de los espectros DRS del rutilo (R) y la muestra reducida parcialmente con hidrógeno a 250°C por 30 min RH₁. El método de deconvolución Gaussiana corresponde a eliminar la parte de ruido Gaussiano, mediante la deconvolución de la función de densidad de probabilidad (PDF en inglés) en conjunto con una función gaussiana normalizada apropiada que represente el PDF gaussiano⁵⁴.

La deconvolución de gauss realizada se obtuvo a partir de la ecuación 6. En cada espectro pueden existir varios hombros de máximos que permiten hacer el ajuste de la curva del espectro. A continuación, se observa la ecuación con la cual se realiza esta deconvolución y se observan los parámetros de cada muestra en la tabla 3.

$$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-2 \cdot \left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2} \quad (6)$$

donde: x_c : ubicación del máximo en la curva de deconvolución respectiva.
 w : ancho del máximo en la curva de deconvolución.
 A : amplitud de la banda espectral.

Tabla 3. Constantes de deconvolución de la reducción parcial del rutilo.

Parámetro	Rutilo (R)		RH ₁	
y_0	-0,01703	-0,01703	-0,34579	-0,34579
x_c	246,65	320,96	232,72	304,40
w	79,47	63,21	55,30	81,03
A	613,42	458,98	580,78	1288,49

Como se puede observar los hombros de los dos máximos de deconvolución para el rutilo (R) original son 246,7 y 321,0 nm. Estos se desplazan hacia el UV en la muestra RH₁, hasta 232,7 y 304,4 nm, respectivamente. Se puede decir que las dos bandas de la deconvolución gaussiana describen razonablemente bien mediante el espectro del rutilo en la figura 9a) y la reducción parcial del rutilo en atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 250°C, figura 9b)⁵⁵. El hombro que está en el rutilo en una longitud de onda de 320,96 nm se movió a 304,40, es decir no a la zona visible si no hacía el azul. Aunque en la deconvolución gaussiana se sugieren únicamente 2 hombros en las muestras R y RH₁, es probable que existan otros hombros que muestren más transiciones energéticas en el material.

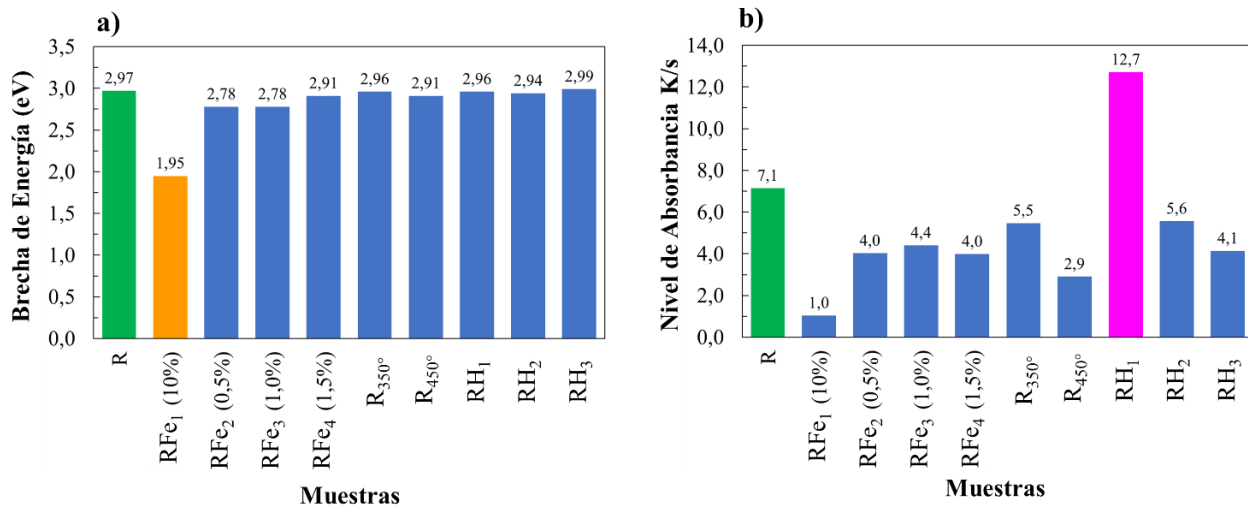


Fig. 10. a) Brecha de Energía b) Nivel máximo de absorbancia K/s.

En resumen, se observa en la figura 10, los valores de la brecha de energía a) y la absorbancia máxima Kubelka Munk b), de todas las muestras empleadas en la investigación, las de impregnación incipiente, las de los cambios de temperatura y la reducción parcial en atmósfera de hidrógeno, todas comparadas con el rutilo (R), es decir la muestra original. Se puede observar que la muestra RFe₁, comparada con R en la figura 10a), muestra una disminución significativa de la brecha de energía del rutilo de 2,97 a 1,95 eV, respectivamente; lo que significa un corrimiento hacia el espectro de radiación visible. Si se observa la misma muestra, en la figura 10b) es la que menor nivel de absorbancia máximo presenta con un valor de 1,0, respecto a 7,1 de la muestra R.

Respecto al nivel máximo de absorbancia, con la muestra de rutilo reducida parcialmente en atmósfera de hidrógeno se logró un aumento desde 7,1 de R hasta 12,7 de RH₁, muestra en la cual se utilizó una temperatura 250°C en la reducción durante 30 minutos. En ese orden, se sugiere que los resultados encontrados en esta investigación se combinen con otros tratamientos, de tal manera que se conserve los niveles de absorbancia encontrados con la muestra RH₁. A continuación se realizan algunas sugerencias respecto a los posibles tratamientos que se pueden desarrollar, con óxido de grafeno que han dado resultados significativos en cuanto a la brecha de energía para la actividad foto-catalítica.

En los resultados de Akshatha *et al.*⁵⁶, se sugiere que las nanopartículas de RuO₂ decoradas por el óxido de grafeno (GO en inglés) en la superficie del rutilo adquieren una excelente barrera de difusión, estabilidad y buena conductividad eléctrica. La técnica mencionada junto con la reducción parcial en tratamiento de hidrógeno, para aumentar la intensidad de la absorbancia, en teoría, podría permitir trasladar la brecha de energía

del rutilo del UV al visible (2.2 eV) y lograr una mejora en la efectividad de la actividad foto-catalítica del material.

En la investigación de Yang *et al.*⁵⁷, se realizó una malla de TiO₂/grafeno/Cu₂O se fabricó mediante deposición química de vapor de grafeno después de la deposición electroquímica de Cu₂O sobre alambre blando de Ti anodizado que contiene nanotubos de TiO₂, en este trabajo se logró trasladar la banda del TiO₂ de 3,06 a 2,65 eV, sugiriendo una menor recombinación del par e⁻ - h⁺.

En el trabajo de Yang *et al.*⁵⁸, se preparó grafeno poroso en capas (G-Phenolic/Kapton) irradiando con láser el polímero de doble capa Phenolic/Kapton, y el fotocatalizador G-Phenolic/Kapton-TiO₂ se realizó por el método hidrotermal. La brecha de energía en este trabajo se desplazó de 3,2 a 2,7 eV.

De los análisis anteriores, se puede recomendar además de realizar la reducción parcial en atmósfera de hidrógeno, utilizar el tratamiento con óxido de grafeno, siempre teniendo en cuenta las temperaturas que se utilizan en los tratamientos, para no disminuir la absorbancia K/s en las muestras y primero conociendo el comportamiento óptico en cuanto a la brecha de energía del material.

En la figura 11, se observan los posibles efectos que se desean conseguir al combinar con otros tratamientos aplicados en el material, en la parte a) se observa cómo se quiere desplazar la brecha de energía a niveles aproximados a los que se obtuvieron con la impregnación incipiente con sales de Fe muestra RFe₁, este resultado que se desea obtener está representado por la línea continua negra de la figura 11a).

Respecto a los niveles de absorbancia en la figura 11b) se observa un aumento significativo desde la muestra R hasta la mu-

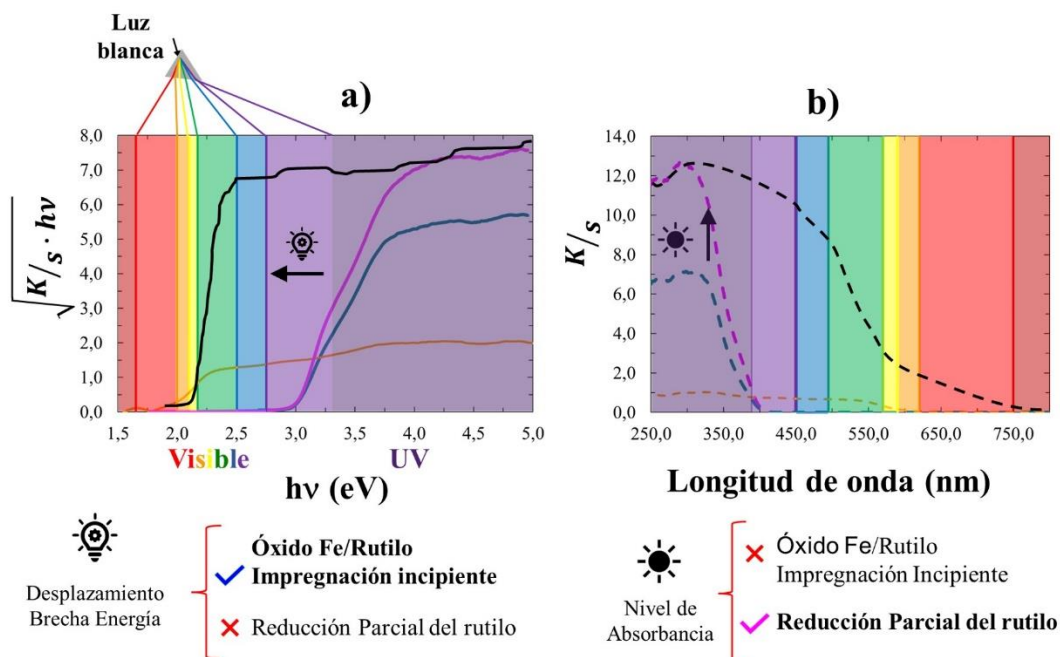


Fig. 11: Posible comportamiento de la fase cristalina rutilo con otros tratamientos químicos a) Tauc directo brecha de energía b) Absorbancias Kubelka Munk.

estra RH₁, lo cual combinado con otros tratamientos se esperaba que llegará a un resultado como el mostrado en la línea negra punteada, trasladando efectivamente la brecha de energía hacía una longitud de onda mayor y manteniendo el nivel de absorbancia alcanzado con el tratamiento de reducción parcial de rutilo en atmósfera de hidrógeno.

Conclusiones

El tratamiento con impregnación húmeda incipiente con sales de Fe logró desplazar la banda prohibida al visible significativamente de 2,97 a 1,95 eV, pero en contraposición se disminuye la intensidad de la absorbancia de 7,1 en la muestra R a 1,0 en la muestra RFe₁, esto es debido a la temperatura de calcinación (350°C) que se debe utilizar para lograr una conversión de la sal en óxido de hierro, como se muestra en el ensayo TGA. Se observó que realizar tratamientos en el rutilo que superen temperaturas de 300°C disminuye la capacidad de absorbancia electrónica del material, lo cual se reflejará en una baja actividad foto-catalítica del dióxido de titanio en su forma cristalina rutilo. Se obtuvo una ganancia significativa en la absorbancia de la muestra R (7,1) el material cuando se realizó la reducción parcial por tratamiento de hidrógeno en los niveles de absorbancia, en la muestra RH₁ (12,7), cuya temperatura utilizada fue 250°C. Es importante recomendar que para próximas investigaciones se siga evaluando el desplazamiento significativo de la brecha de energía del UV al visible y mantener los niveles de absorbancia conseguidos con la muestra RH₁, para combinar las dos propiedades que aportan de manera significativa en la actividad foto-catalítica del dióxido de titanio en su forma cristalina rutilo.

Agradecimientos

A la Pontificia Universidad Católica de Chile con el proyecto VRI I160028 y al Fondo de Apoyo Investigación Básica N° 3913-406-81 UC, a la beca nacional de doctorado ANID – PFCHA/Doctorado Nacional/2016-21160598, a la iniciativa del Núcleo Milenio ANID Program–NCN17_040 y a la Universidad Pontificia Bolivariana Seccional Bucaramanga.

Referencias

1. F Parrino, M Bellardita, EI García-López, G Marci, V Loddo, L Palmisano. Heterogeneous Photocatalysis for Selective Formation of High-Value-Added Molecules: Some Chemical and Engineering Aspects. **ACS Catalysis**, **8(12)**, 11191-11225 (2018).
2. MC Nevárez-Martínez, PJ Espinoza-Montero, FJ Quiroz-Chávez, B Ohtani. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. **Avances en Química**, **12(2-3)**, 45-59 (2017).
3. MS Prévot, N Guijarro, K Sivula. Enhancing the Performance of a Robust Sol-Gel-Processed p-Type Delafossite CuFeO₂ Photocathode for Solar Water Reduction. **ChemSusChem**, **8(8)**, 1359-1367 (2015).
4. K Sivula, R Van De Krol. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. **Nature Reviews: Materials**, **1(2)**, artículo número 15010, 17 páginas (2016).
5. D Chen, Y Cheng, N Zhou, P Chen, Y Wang, K Li, *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, **268**, artículo número 121725, 14 páginas (2020).
6. S Zhang, P Gu, R Ma, C Luo, T Wen, G Zhao, *et al.* Recent developments in fabrication and structure regulation of visible-light-driven g-C₃N₄-based photocatalysts towards water purification: A critical review. **Catalysis Today**, **335**, 65-77 (2019).
7. Y Du, H Sheng, D Astruc, M Zhu. Atomically Precise Noble Metal Nanoclusters as Efficient Catalysts: A Bridge between Structure and Properties. **Chemical Reviews**, **120(2)**, 526-622 (2020).
8. F Wang, A Yan, H Zhao. Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst. En: *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*. Ed. W Cao. Chapter 2. © London: IntechOpen, 676 p (2016).
9. D Ravelli, D Dondi, M Fagnoni, A Albini. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. **Chemical Society Reviews**, **38(7)**, 1999-2011 (2009).
10. M Antonopoulou, I Konstantinou. Photocatalytic degradation and mineralization of tramadol pharmaceutical in aqueous TiO₂ suspensions: Evaluation of kinetics, mechanisms and ecotoxicity. **Applied Catalysis A: General**, **515**, 136-143 (2016).
11. R Pereira-Cavalcante, D Martins-De-Oliveira, L De-Melo-Da-Silva, J Giménez, S Esplugas, SC De-Oliveira, *et al.* Evaluation of the main active species involved in the TiO₂ photocatalytic degradation of ametryn herbicide and its by-products. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, **9(2)**, artículo número 105109, 13 páginas (2021).
12. H Zeghioud, A Amine-Assadi, N Khellaf, H Djelal, A Amrane, S Rtimi. Reactive species monitoring and their contribution for removal of textile effluent with photocatalysis under UV and visible lights: Dynamics and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, **365(July)**, 94-102 (2018).
13. V Etacheri, C Di Valentin, J Schneider, D Bahnemann, SC Pillai. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, **25**, 1-29 (2015).
14. S Yang, N Huang, YM Jin, HQ Zhang, YH Su, HG Yang. Crystal shape engineering of anatase TiO₂ and its biomedical applications. **CrystEngComm**, **17(35)**, 6617-6631 (2015).
15. R Kaplan, B Erjavec, G Drazic, J Grdadolnik, A Pintar. Simple synthesis of anatase/rutile/brookite TiO₂ nanocomposite with superior mineralization potential for photocatalytic degradation of water pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, **181**, 465-474 (2016).
16. Z Ambrus, K Mogyorósi, Á Szalai, T Alapi, K Demeter, A Dombi, *et al.* Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ with tailor-made rutile to anatase ratio. **Applied Catalysis A: General**, **340(2)**, 153-161 (2008).

17. G Deo, AM Turek, IE Wachs, T Machej, J Haber, N Das, *et al.* Physical and chemical characterization of surface vanadium oxide supported on titania: influence of the titania phase (anatase, rutile, brookite and B). **Applied Catalysis A: General**, **91(1)**, 27-42 (1992).
18. G Veréb, L Manczinger, G Bozsó, A Sienkiewicz, L Forró, K Mogyorósi, *et al.* Comparison of the photocatalytic efficiencies of bare and doped rutile and anatase TiO₂ photocatalysts under visible light for phenol degradation and E. coli inactivation. **Applied Catalysis B: Environmental**, **129**, 566-574 (2013).
19. J Zhang, P Zhou, J Liu, J Yu. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **16(38)**, 20382-20386 (2014).
20. R Rousseau, VA Glezakou, A Selloni. Theoretical insights into the surface physics and chemistry of redox-active oxides. **Nature Reviews Materials**, **5(6)**, 460-475 (2020).
21. H Lin, CP Huang, W Li, C Ni, SI Shah, YH Tseng. Size dependence of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, **68(1-2)**, 1-11 (2006).
22. A Zaleska. Doped-TiO₂: A Review. **Recent Patents on Engineering**, **(2)**, 157-164 (2008).
23. SA Bakar, C Ribeiro. Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview of material design and dimensionality effect over modern applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, **27**, 1-29 (2016).
24. K Biernat, A Malinowski, M Gnat. The Possibility of Future Biofuels Production Using Waste Carbon Dioxide and Solar Energy. En: *Biofuels - Economy, Environment and Sustainability*, Ed. Z Fang. Chapter 5. © INTECH. 396 p (2013).
25. M Crişan, M Răileanu, N Drăgan, D Crişan, A Ianculescu, I Niţoi, *et al.* Sol-gel iron-doped TiO₂ nanopowders with photocatalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, **504**, 130-142 (2015).
26. AS Ganeshraja, K Rajkumar, K Zhu, X Li, S Thirumurugan, W Xu, *et al.* Facile synthesis of iron oxide coupled and doped titania nanocomposites: tuning of physicochemical and photocatalytic properties. **RSC Advances**, **6(76)**, 72791-72802 (2016).
27. NC Birben, CS Uyguner-Demirel, SS Kavurmaci, YY Gürkan, N Turkten, Z Cinar, *et al.* Application of Fe-doped TiO₂ specimens for the solar photocatalytic degradation of humic acid. **Catalysis Today**, **281**, 78-84 (2016).
28. A Samokhvalov. Hydrogen by photocatalysis with nitrogen doped titanium dioxide. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **72(November)**, 981-1000 (2016).
29. R Asahi, T Morikawa, T Ohwaki, K Aoki, Y Taga. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. **Science**, **293**, 269-271 (2001).
30. C Di Valentin, E Finazzi, G Pacchioni, A Selloni, S Livraghi, MC Paganini, *et al.* N-doped TiO₂: Theory and experiment. **Chemical Physics**, **339(1-3)**, 44-56 (2007).
31. R Jaiswal, J Bharambe, N Patel, A Dashora, DC Kothari, A Mitello. Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, **168-169**, 333-341 (2015).
32. Y Sakatani, H Ando, K Okusako, H Koike, J Nunoshige, T Takata, *et al.* Metal ion and N co-doped TiO₂ as a visible-light photocatalyst. **Journal of Material Research**, **19(07)**, 2100-2108 (2004).
33. M Janus, J Zatorska, A Czyzewski, K Bubacz, E Kusiak-Nejman, AW Morawski. Self-cleaning properties of cement plates loaded with N, C-modified TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, **330**, 200-206 (2015).
34. T Wang, G Yang, J Liu, B Yang, S Ding, Z Yan, *et al.* Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ heterostructured microspheres. **Applied Surface Science**, **311**, 314-323 (2014).
35. OF Suleiman-Khasawneh, P Palaniandy. Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review. **Environmental Technology & Innovation**, **21**, artículo número 101230, 20 páginas (2021).
36. TC Bhagya, SA Rajan, SMA Shibli. In situ tuning of band gap of Sn doped composite for sustained photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. **International Journal Hydrogen Energy**, **46(30)**, 16360-16372 (2021).
37. C Retamoso, N Escalona, M González, L Barrientos, P Allende-González, S Stancovich, *et al.* Effect of particle size on the photocatalytic activity of modified rutile sand (TiO₂) for the discoloration of methylene blue in water. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, **378(April)**, 136-141 (2019).
38. RBP Marcelino, CC Amorim. Towards visible-light photocatalysis for environmental applications: band-gap engineering versus photons absorption—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, **26(5)**, 4155-4170 (2019).
39. X Chen, L Liu, PY Yu, SS Mao. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. **Science**, **331(February)**, 746-750 (2011).
40. GS Pozan, M Isleyen, S Gokcen. Transition metal coated TiO₂ nanoparticles: Synthesis, characterization and their photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**. **140-141**, 537-545 (2013).
41. MA Majeed Khan, R Siwach, S Kumar, AN Alhazaa. Role of Fe doping in tuning photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO₂ for photodegradation of methylene blue. **Optics and Laser Technology**, **118(March)**, 170-178 (2019).
42. MA Behnajady, H Eskandarloo. Silver and copper co-impregnated onto TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, **228**, 1207-1213 (2013).
43. W Yao, B Zhang, C Huang, C Ma, X Song, Q Xu. Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag₃PO₄/TiO₂ visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions. **Journal of Materials Chemistry**, **22(9)**, 4050-4055 (2012).
44. G Wang, H Wang, Y Ling, Y Tang, X Yang, RC Fitzmorris, *et al.* Hydrogen-Treated TiO₂ Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting-Supporting Information. **Nano Letters**, **11(7)**, 3026-3033 (2011).

45. SA Zaim, A Raza, JY Lu, D Choi, NX Fang, T Zhang. Enhancing Visible Light Photocatalysis with Hydrogenated Titanium Dioxide for Anti-Fouling Applications. **MRS Advances**, **3(53)**, 3181-3187 (2018).
46. R Dewil, D Mantzavinos, I Poullos, MA Rodrigo. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **J Journal of Environmental Management**, **195**, 93-99 (2017).
47. J Tauc. Electronic properties of amorphous materials. **Science**, **158(3808)**, 1543-1548 (1967).
48. Sigma-Aldrich. Titanium (IV) oxide, rutile - nanopowder product specification. Disponible en: https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/859/504/637262-BULK_ALDRICH_.pdf
49. C Herrera, J Pinto-Neira, D Fuentealba, C Sepúlveda, A Rosenkranz, M González. Biomass-derived furfural conversion over Ni / CNT catalysts at the interface of water-oil emulsion droplets. **Catalysis Communications**, **144(March)**, artículo número 106070, 5 páginas (2020).
50. DA Skoog, FJ Holler, TA Nieman, Principios de Análisis Instrumental. Editorial McGraw Hill, Interamericana de España (2001).
51. A Dolgonos, TO Mason, KR Poeppelmeier, Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. **Journal of Solid State Chemistry**, **240**, páginas 43 – 48 (2016).
52. N Rathore, A Kulshreshtha, RK Shukla, D Shukla, Optical, structural and morphological properties of Fe substituted rutile phase TiO₂ nanoparticles. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, **600 (September 2020)**, artículo número 412609, 11 páginas (2021).
53. M Sorescu, T Xu, L Diamandescu. Synthesis and characterization of xTiO₂(1-x)α-Fe₂O₃ magnetic ceramic nanostructure system. **Materials Characterization**, **61(11)**, 1103-1118 (2010).
54. CM Weinert. Gaussian deconvolution method for identification of impairments in optical signal transmission. **Journal of Optical Networking**, **3(6)**, 381-387 (2004).
55. VN Kuznetsov, N Serpone, Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. **Journal of Physical Chemistry B**, **110(50)**, 25203 – 25209 (2006).
56. S Akshatha, S Sreenivasa, K Yogesh-Kumar, S Archana, MK Prashanth, BP Prasanna, *et al.* Rutile, mesoporous ruthenium oxide decorated graphene oxide as an efficient visible light driven photocatalyst for hydrogen evolution reaction and organic pollutant degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, **116(September 2019)**, artículo número 105156, 11 páginas (2020).
57. L Yang, Z Li, H Jiang, W Jiang, R Su, S Luo, *et al.* Photoelectrocatalytic oxidation of bisphenol A over mesh of TiO₂/graphene/Cu₂O. **Applied Catalysis B: Environmental**, **183**, 75-85 (2016).
58. Z Yang, Z He, W Wu, Y Zhou. Preparation of graphene-TiO₂ photocatalysis materials by laser-induced hydrothermal method.

Colloids and Interface Science Communications, **42**, artículo número 100408, 14 páginas (2021).

Material suplementario



Fig. S1: Impregnación Incipiente con sales de Fe.

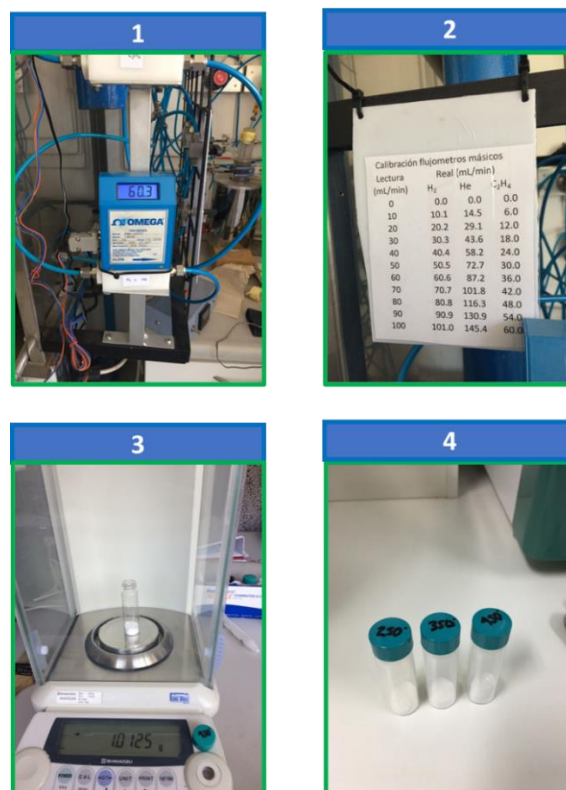


Fig. S2: Reducción parcial del rutilo en atmósfera de hidrógeno.

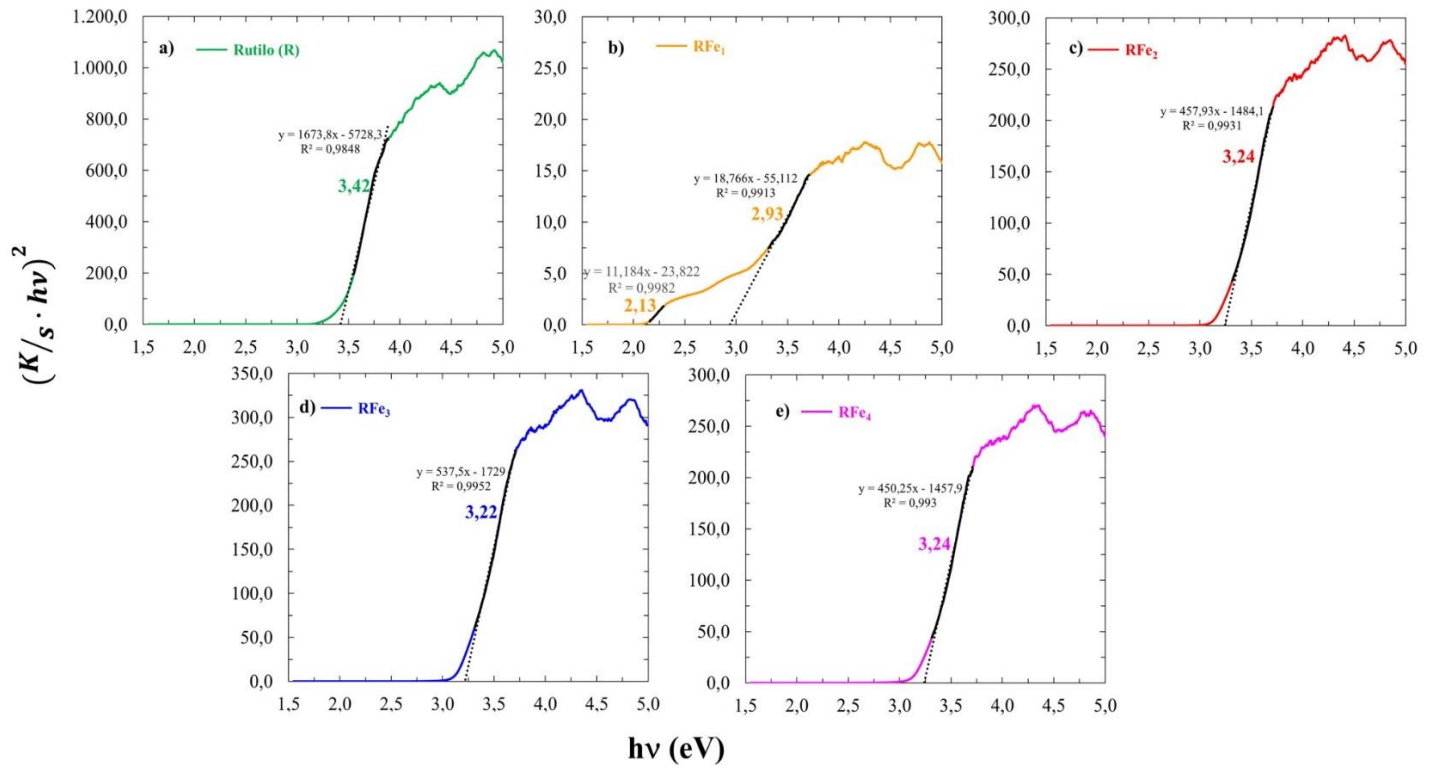


Fig. S3: Brecha de energía indirecta a) Rutilo b) RFe1 c) RFe2 d) RFe3 e) RFe4

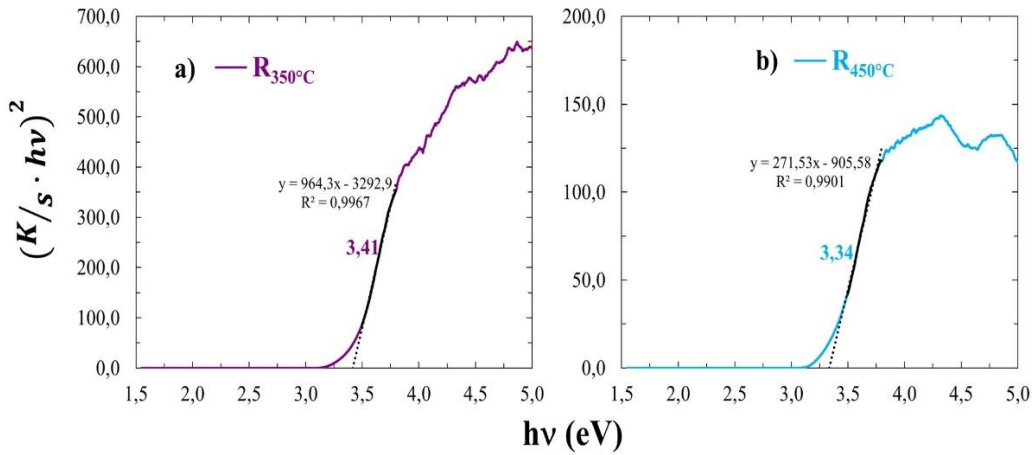


Fig. S4: Brecha de energía indirecta a) R350°C b) R450°C

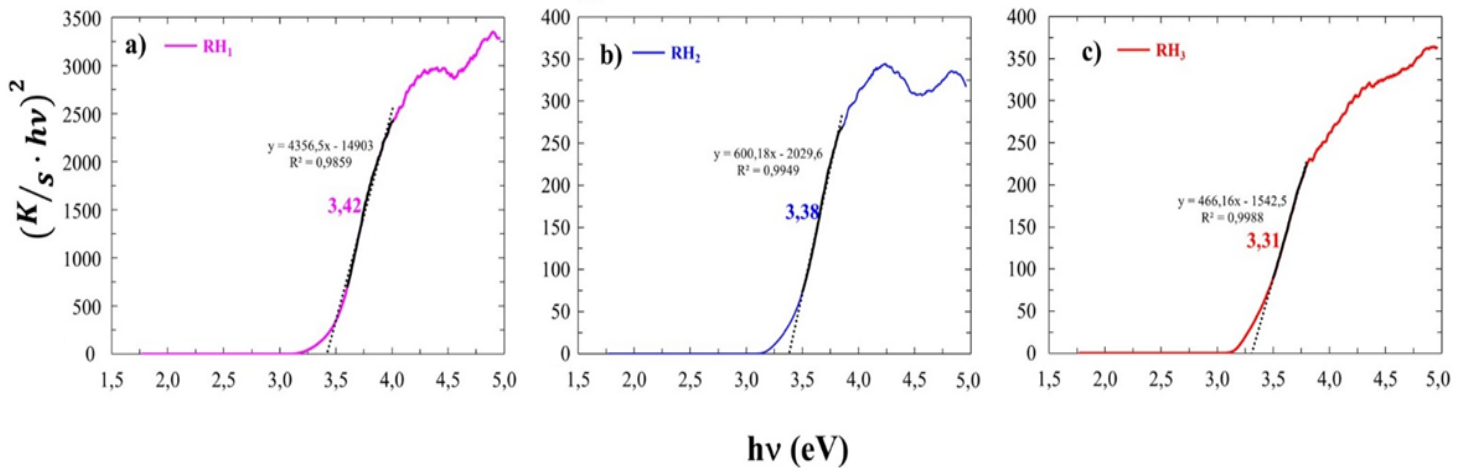


Fig. S5: Brecha de energía indirecta a) RH1 b) RH2 c) RH3