
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES $MgAlSn$
Y $CdS/MgAl$ Y SU APLICACIÓN EN REACCIONES
FOTOCATALÍTICAS DE ÓXIDO-REDUCCIÓN

Tesis que presenta
Sonia Mancipe Estevez
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Química)

esor:

Dr. José Ricardo Gómez Romero



rado Calificador:
esidente:

Dr. Rubén Arroyo Murillo



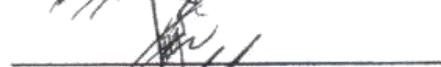
retario:

Dr. Juan Marcos Esparza Schulz



cales:

Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus



Dra. Florencia Marina Moran Pineda



Dr. Miguel Ángel García Sánchez



México, D.F. Noviembre 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)



Síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares MgAlSn y CdS/MgAl y su aplicación en reacciones fotocatalíticas de óxido-reducción.

ÁREA: CATÁLISIS

Tesis que presenta:
SONIA MANCIPE ESTEVEZ
Para obtener el grado de:
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)

Director de Tesis
DR. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO

Vo.Bo.

México, Noviembre de 2016

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Autónoma Metropolitana por recibirme y permitirme culminar los estudios de doctorado en la institución.
- A Conacyt por su apoyo con la beca número 287121 para la realización de los estudios de posgrado.
- A mi asesor Dr. Ricardo Gómez por su orientación y colaboración en el transcurso del desarrollo de la tesis doctoral. Además, por su disposición y buena fe durante este tiempo de estudio.
- Al Dr. Francisco Tzompantzi por la ayuda incondicional y tutoría brindada durante la realización del proyecto.
- A Conacyt por el soporte financiero a través del proyecto 253752 Apoyo al Fortalecimiento y Desarrollo de la Infraestructura Científica y tecnológica 2015 y SEP-INTEGRACIÓN DE REDES TEMÁTICAS DE COLABORACIÓN ACADÉMICA clave de proyecto 103.5/15/14156.
- A los sinodales: Dra. Florencia Marina Moran, Dra. Mayra Álvarez Lemus, Dr. Rubén Arroyo, Dr. Marcos Esparza y Dr. Miguel Ángel García por sus comentarios y correcciones que permitieron mejorar la tesis.
- Al grupo de investigación Ecocatal por permitirme usar los equipos con el que cuenta el laboratorio.
- A mi familia por su paciencia, apoyo y amor constante.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	9
ABSTRACT	10
OBJETIVOS	11
1. INTRODUCCIÓN	13
2. ANTECEDENTES	16
2.1 Procesos avanzados de oxidación (PAO).....	16
2.1.1 Ozonización con peróxido de hidrógeno O_3/H_2O_2	17
2.1.2 Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	17
2.1.3 Ultravioleta/peróxido de hidrógeno UV/ H_2O_2	18
2.1.4 Ultravioleta/ozonización UV/ O_3	18
2.2 Fotocatálisis Heterogénea.....	18
2.3 Hidróxidos dobles laminares (HDL)	20
2.3.1 Método de co-precipitación:.....	22
2.3.2 Método de hidrólisis de la urea	23
2.3.3 Método de intercambio de aniones.....	23
2.3.4 Método sol-gel	24
2.4 Semiconductores.....	24
2.4.1 Óxido de estaño (SnO_2)	25
2.4.2 Sulfuro de cadmio (CdS)	27
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
3.1 Síntesis de fotocatalizadores.....	30
3.1.1 Síntesis materiales MgAlSn	30
3.1.2 Síntesis fotocatalizadores CdS/MgAl.....	31
3.2 Técnicas de caracterización.....	31
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	31
3.2.2 Propiedades texturales	32
3.2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.2.4 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	36
3.2.5 Análisis Térmico.....	37

3.2.6	Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) acoplado a Espectroscopia de energía dispersiva (EDS Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).....	38
3.2.7	Microscopia electrónica de transmisión (TEM por siglas en inglés transmission electron microscopy).....	39
3.2.8	Fluorescencia.....	39
3.3	Actividad fotocatalítica.....	40
3.3.1	Sistema de degradación	40
3.3.2	Determinación de carbón orgánico total (TOC por sus siglas en inglés).....	41
3.3.3	Sistema de producción de hidrógeno	41
3.3.4	Sistema de reducción de 4-Nitrofenol	42
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
4.1	Resultados y Discusión MgAlSn.....	44
4.1.1	Caracterización de materiales MgAlSn.....	44
4.1.1.1	Difracción de Rayos X.....	44
4.1.1.2	Análisis textural	45
4.1.1.3	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	46
4.1.1.4	Reflectancia Difusa	47
4.1.1.5	Análisis termogravimétrico	48
4.1.1.6	Análisis SEM/EDS.....	49
4.1.1.7	Análisis TEM	50
4.1.1.8	Fluorescencia.....	50
4.1.2	Actividad fotocatalítica de los sólidos MgAlSn.....	51
4.1.2.1	Degradación de fenol	51
4.1.2.2	Degradación de naproxeno	59
4.2	Resultados y discusión CdS/MgAl	60
4.2.1	Caracterización de materiales CdS/MgAl.....	60
4.2.1.1	Difracción de rayos X.....	60
4.2.1.2	Fisorción de N ₂	62
4.2.1.3	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	63
4.2.1.4	Reflectancia Difusa	64
4.2.1.5	Análisis Termogravimétrico.....	65

4.2.1.6	Análisis SEM/EDS.....	66
4.2.2	Evaluación de la actividad fotocatalítica de los sólidos CdS/MgAl	67
4.2.2.1	Producción de Hidrógeno.....	67
4.2.2.2	Reducción 4 Nitrofenol.....	69
5.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	77
5.1	Conclusiones.....	77
5.2	Perspectivas	79
	REFERENCIAS.....	80

Índice de Figuras

	Pag.
Antecedentes	
Figura 2.1. Procesos importantes en la superficie de los procesos fotocatalíticos. Formación del par electron-hueco, procesos de transferencia de carga, recombinación de los portadores de carga en el interior o <i>bulk</i> y en la superficie.....	19
Figura 2.2. Representación esquemática de la estructura de hidróxidos dobles laminares.....	21
Figura 2.3. Descomposición y reconstrucción de la hidrotalcita MgAl	22
Figura 2.4. Esquema de intercambio iónico en hidróxidos dobles laminares.....	23
Figura 2.5. Energía de banda prohibida, BC y BV para algunos semiconductores en escala de potencial (V) versus el electrodo normal de hidrógeno (NHE).....	25
Figura 2.6. Estructura de SnO ₂ con superficie (110).....	26
Figura 2.7. Esquema para CdS en estructura cubica y hexagonal.....	27
Materiales y métodos	
Figura 3.1. Esquema síntesis de materiales MgAlSn al 5, 10, 15 y 20%.....	30
Figura 3.2. Difracción de Rayos X en los planos atómicos A y B.....	32
Figura 3.3. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC.....	33
Figura 3.4. Ciclos de histéresis de las isotermas de adsorción usualmente encontradas para la fisorción de N ₂	34
Figura 3.5. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para α -HgBrCl y β -HgBrCl.....	37
Figura 3.6. Curvas representativas de un análisis térmico.....	38
Figura 3.7. Sistema de reacción para la degradación de contaminantes orgánicos.....	40
Figura 3.8. Equipo para la medición de carbón orgánico total.....	41
Figura 3.9. Sistema de reacción para la producción de hidrógeno.....	42
Figura 3.10. Sistema de reducción de 4-Nitrofenol.....	42
Resultados y discusión sólidos MgAlSn	
Figura 4.1.1. a) Patrones de difracción de Rayos X de MgAl, MgAlSn y SnO ₂ b) Comparación patrones de difracción de rayos X para MgAlSn 15% y SnO ₂ /MgAl 15% Impregnación.....	44
Figura 4.1.2. a) Isotermas de adsorción para MgAl, MgAlSn y SnO ₂ /MgAl 15%. b) distribución tamaño promedio de poro de los materiales sintetizados.....	45
Figura 4.1.3. Espectros FTIR de los sólidos MgAl, MgAlSn y SnO ₂ secos a 100°C.....	46
Figura 4.1.4. Espectro de Reflectancia Difusa UV-Vis de los materiales MgAl, MgAlSn 5%, MgAlSn 10%, MgAlSn 15%, MgAlSn 20% y SnO ₂ /MgAl 15%.....	47
Figura 4.1.5. Análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial (TG-DSC) de a) MgAlSn 15% y b) SnO ₂	48
Figura 4.1.6. Imagen SEM de los catalizadores a) MgAlSn 5%, b) MgAlSn 10%, c) MgAlSn 15%.....	49
Figura 4.1.7. Imagen SEM/EDS: a) imagen SEM de MgAlSn 15%, b) Mapeo elemental de Mg, c) Mapeo elemental de Al, d) Mapeo elemental de Sn, e) Mapeo elemental de O y f) Espectro EDS correspondiente.....	49
Figura 4.1.8. Imágenes TEM de a) MgAl, b) MgAl 10% y c) MgAl 15%.....	50
Figura 4.1.9. Seguimiento por espectroscopia de fluorescencia ($\lambda=315$ nm) para cuantificar la presencia de radicales hidroxilo (OH) en a) fotólisis, b) MgAl, c) MgAlSn 15% y d) seguimiento de la banda a 425 nm.....	51
Figura 4.1.10. Espectro UV-Vis de la degradación de fenol en función del tiempo en a) foto-oxidación (fotólisis) y empleando los sólidos b) MgAl, c) MgAlSn 15%.	52
Figura 4.1.11. Gráfica de la constante de velocidad en función de la masa de catalizador utilizado para evaluar la cantidad de masa óptima de catalizador en la degradación de fenol.....	53
Figura 4.1.12. Concentración relativa de fenol sometido a degradación fotocatalítica usando MgAl, MgAlSn, SnO ₂ /MgAl 15%, D-P25 y MgO bajo irradiación UV durante 3 horas.....	54
Figura 4.1.13. Degradación de fenol medida por TOC usando catalizadores MgAlSn, D-P25 y SnO ₂ /MgAl 15%	55

Figura 4.1.14. Reciclaje del sólido MgAlSn 15% medido por TOC para la degradación de fenol 40 ppm. a) Primera reacción, b) primer ciclo y c) segundo ciclo.....	56
Figura 4.1.15. Cinética de pseudo primer orden de los sólidos MgAlSn y TiO ₂ D-P25.....	57
Figura 4.1.16. Esquema de interacción de la hidrotalcita MgAl con SnO ₂	58
Figura 4.1.17. Comparación actividad fotocatalítica en porcentaje de degradación de la molécula de fenol con a) tamaño de cristalito y b) área superficial.....	58
Figura 4.1.18. Espectro UV-Vis de la degradación de Naproxeno 20 ppm en función del tiempo empleando en sólido MgAlSn 15%.....	59
Figura 4.1.19. Análisis TOC de la degradación de naproxeno 20 ppm utilizando 100 mg del fotocatalizador MgAlSn 15% y en la fotólisis.....	60
Resultados y discusión sólidos CdS/MgAl	
Figura 4.2.1. a) Patrones de difracción de rayos X de los sólidos sintetizados, b) ampliación en el ángulo 2θ de 20-50° para los sólidos CdS y CdS/MgAl 5, 10, 15 y 20%.....	61
Figura 4.2.2. Isotermas de adsorción a) MgAl a 100°C, b) CdS y CdS/MgAl.....	63
Figura 4.2.3. a) Espectro FTIR de MgAl, CdS y CdS/MgAl (5, 10, 15, 20%) y b) ampliación de 1800 a 500 cm ⁻¹	63
Figura 4.2.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de MgAl, CdS y CdS/MgAl (5, 10, 15 y 20%).....	64
Figura 4.2.5. Análisis TG/DSC de a) CdS y b) CdS/MgAl 5%.....	65
Figura 4.2.6. Imagen SEM/EDS: a) Imagen SEM sólido CdS/MgAl 10%, b) Mapeo elemental de Mg, c) Mapeo elemental de Al, d) Mapeo elemental de Cd, e) Mapeo elemental de S y f) Espectro correspondiente para CdS/MgAl 10%.....	66
Figura 4.2.7. Imagen SEM del material CdS/MgAl 10%.....	67
Figura 4.2.8. Evaluación masa de catalizador sólido CdS/MgAl 15%.....	68
Figura 4.2.9. Producción fotocatalítica de H ₂ para los sólidos CdS y CdS/MgAl empleando 25 mg de fotocatalizador.....	68
Figura 4.2.10. Reproducibilidad para el sólido CdS/MgAl 5% en la producción de H ₂ empleando 25 mg del material.....	69
Figura 4.2.11. a) Espectro de fotoreducción de 4-NF 10 ppm, 200 mg de Na ₂ SO ₃ y 50 mg de CdS/MgAl 20%. b) Ampliación del espectro para la verificación de la formación de 4-AF.....	70
Figura 4.2.12. Actividad fotocatalítica reducción 4-Nitrofenol 10 ppm sin presencia de catalizador.....	70
Figura 4.2.13. Evaluación de la cantidad de masa de catalizador para el sólido CdS/MgAl 20%.....	71
Figura 4.2.14. Comportamiento catalítico para CdS, CdS/MgAl 5%, CdS/MgAl 10%, CdS/MgAl 15% y CdS/MgAl 20% en la reducción de 4-Nitrofenol empleando 50 mg de fotocatalizador.....	71
Figura 4.2.15. Ajuste cinético de la desaparición del ion 4-Nitrofenolato con el tiempo usando el sólido CdS/MgAl 5%.....	72
Figura 4.2.16. Reutilización del sólido CdS/MgAl 5% en la reducción de 4-Nitrofenol.....	74
Figura 4.2.17. Mecanismo fotocatalítico de reducción bajo irradiación UV-Vis.....	75
Figura 4.2.18. Comparación de la actividad fotocatalítica vs el tamaño de cristalito en a) producción de hidrógeno y b) reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol.....	75

Índice de Tablas

Antecedentes	Pag.
Tabla 2.1. Potenciales redox con respecto al electrodo normal de hidrógeno.....	16
Resultados y discusión MgAlSn	
Tabla 4.1.1. Propiedades estructurales, texturales y actividad fotocatalítica en la degradación de fenol de los sólidos MgAlSn.....	46
Tabla 4.1.2. Parámetros cinéticos de la degradación de fenol usando los materiales que contienen SnO ₂ a diferente concentración.....	57
Resultados y discusión CdS/MgAl	
Tabla 4.2.1. Propiedades estructurales CdS y CdS/MgAl con diferente contenido de CdS.....	62
Tabla 4.2.2. Análisis elemental EDS en diferentes puntos para el sólido CdS/MgAl 10%.....	67
Tabla 4.2.3. Parámetros cinéticos para la evaluación fotocatalítica en la reducción de 4-Nitrofenol.....	73

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos en la síntesis de materiales tipo hidrotalcita MgAlSn y CdS/MgAl preparados por el método de co-precipitación con diferente contenido del semiconductor SnO₂ y CdS (5, 10, 15 y 20% en peso en los dos casos) manteniendo la relación molar Mg/Al = 3. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), fisisorción de nitrógeno, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido acoplado a espectroscopia de energía dispersiva (SEM/EDS), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia UV-Vis, para poder determinar la estructura cristalina, propiedades texturales, modos vibracionales del hidróxido doble laminar, morfología y contenido de estaño, así como el valor de banda prohibida de los materiales.

La actividad fotocatalítica de los sólidos MgAlSn fue evaluada en la degradación de fenol bajo irradiación de luz UV, mostrando que el material MgAlSn 15% presenta la mejor actividad alcanzando un 80% de descomposición del contaminante después de 3 horas de reacción. Una vez obtenido el fotocatalizador más activo, este se evaluó en la degradación de naproxeno. Para CdS/MgAl la actividad catalítica fue evaluada igualmente bajo irradiación UV en la reducción de 4-Nitrofenol y en la producción de H₂, mostrando que el sólido CdS/MgAl al 5% es el más activo para las dos reacciones de reducción.

ABSTRACT

In the present work, the results obtained in the synthesis of MgAlSn and CdS/MgAl hydrotalcite-type materials with different amount of the semiconductor SnO₂ and CdS (5, 10, 15 and 20 wt% in both cases) synthesized by the co-precipitation method keeping the molar ratio Mg/Al = 3 are presented. The solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy coupled to a detector for energy dispersive X-ray spectroscopy microanalysis (SEM/EDS), transmission electron microscopy (TEM) and UV-Vis spectroscopy (UV-Vis); all techniques used in order to determine the crystalline structure, textural properties, vibrational modes of the layered double hydroxides, morphology and tin content, as well as the band gap value of the materials.

The photocatalytic activity of the MgAlSn solids was tested in the phenol degradation under UV radiation, showing that the MgAlSn 15% material had the best activity reaching 80% decomposition of the pollutant after 3 hours of reaction. Once obtained the most active photocatalyst, the material was applied to evaluate in the naproxen degradation. For CdS the photocatalytic activity under UV radiation in the 4-Nitrophenol reduction and hydrogen production was evaluated, showing that the solid CdS/MgAl 5% is the most active for the two reduction reactions.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Obtener hidróxidos dobles laminares MgAlSn y CdS/MgAl que sean eficientes en reacciones de foto-oxidación y foto-reducción respectivamente.

Objetivos específicos

- Sintetizar materiales MgAlSn y CdS/MgAl con diferente contenido de semiconductor (5, 10, 15 y 20% en peso) por el método de co-precipitación para usarlos en reacciones de óxido-reducción.
- Determinar las propiedades texturales, espectroscópicas y morfológicas de los sólidos MgAlSn y CdS/MgAl y correlacionar los datos de caracterización de los materiales con lo obtenido en la evaluación de la actividad fotocatalítica de degradación y reducción.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores MgAlSn en las reacciones de oxidación (degradación) de fenol y naproxeno para examinar el efecto del porcentaje de semiconductor en la reacción de degradación.
- Estudiar las reacciones de producción de H₂ y reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol empleando los sólidos CdS/MgAl al 5, 10, 15 y 20% de semiconductor para determinar la eficiencia de los fotocatalizadores compuestos en reacciones de reducción.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los principales inconvenientes que se han encontrado en el desarrollo de la economía y la sociedad son la escasez de energía y el deterioro medioambiental. En este sentido se han reportado varios trabajos sobre la conversión de energía solar y la remediación ambiental a través del uso de semiconductores (1); Linsebigler y colaboradores estudiaron el empleo de fotocatalizadores de TiO_2 y ZnO con el fin de dar una solución a problemas medioambientales y para la obtención de energía renovable, teniendo en cuenta que estos sólidos presentan alta actividad fotocatalítica, resistencia a la fotocorrosión, fotoestabilidad, bajo costo y no toxicidad (2,3). La contaminación ocasionada por compuestos orgánicos tóxicos ha sido uno de los motores para llevar a cabo acciones que faciliten la degradación de este tipo de contaminantes.

Dentro de los materiales orgánicos altamente contaminantes se encuentran compuestos fenólicos como fenol y 4-Nitrofenol. El fenol está enmarcado dentro de los contaminantes más peligrosos del agua, debido a su alta toxicidad y difícil biodegradabilidad, este compuesto se encuentra presente en las aguas residuales de diversas industrias como las refinerías (6-500 mg/L), las de coquización (28-3900 mg/L), en el procesamiento del carbón (9-6800 mg/L) y en la producción de productos petroquímicos (2.8-1220 mg/L) (4). Además de presentar alta toxicidad y persistencia, los compuestos fenólicos podrían afectar de forma directa a los ecosistemas y la salud de los seres humanos a través de la contaminación del agua potable como por ejemplo en aguas superficiales y subterráneas (5). Existen varias técnicas para la degradación de productos recalcitrantes como el fenol entre las que se encuentra los tratamientos biológicos, térmicos y químicos, sin embargo, estos métodos son limitados y presentan algunas desventajas comparados con los procesos avanzados de oxidación (PAO), los cuales son un campo de estudio prometedor para la eliminación de contaminantes debido a que son eficaces en la descomposición de compuestos orgánicos ya que pueden alcanzar una alta tasa de degradación (6). Los PAO son una excelente herramienta no solo en la degradación de fenol, también son prometedores en la descomposición de otros compuestos como *naproxeno*, un medicamento sintético antiinflamatorio usado comúnmente en su forma de sal de sodio para el tratamiento como analgésico, antiartrítico y antireumático (7). Este medicamento también puede ser encontrado como un contaminante en aguas residuales debido a que a bajas o altas concentraciones puede traer consecuencias ecotóxicas perjudiciales (8); por las razones mencionadas anteriormente los procesos avanzados de oxidación son un método prometedor para el tratamiento de una amplia gama de contaminantes emergentes.

El 4-Nitrofenol (4-NF) es otro de los contaminantes orgánicos más comunes que se encuentra presente en aguas residuales de la industria y la agricultura. Para llevar a cabo la remoción de este material se han empleado muchos métodos como la adsorción (9), degradación fotocatalítica (10), oxidación catalítica asistida por microondas (11) y tratamientos electroquímicos (12), incluso se ha realizado la hidrogenación del 4-Nitrofenol (13); sin embargo estos procesos no son muy eficientes e incluso en el caso de la hidrogenación se requiere de un alto consume energético y empleo de solventes orgánicos que no lo hacen favorable como tratamiento para la eliminación del compuesto orgánico. La reducción fotocatalítica de 4-Nitrofenol para producir 4-Aminofenol (4-AF) es una alternativa efectiva y más amigable con el medio ambiente ya que trabaja bajo condiciones de reacción más suaves. El 4-Aminofenol es un compuesto potencialmente biodegradable y es usado como intermediario en la fabricación de analgésicos y drogas antipiréticas como el paracetamol y la fenacetina, también es empleado como revelador fotográfico, inhibidor de corrosión y lubricante de anticorrosión (14). Hallett-Tapley y colaboradores plantearon la síntesis de nanopartículas de oro depositadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hidrotalcita y TiO_2 mostrando que el uso de

materiales activos fotocatalíticamente permite lograr la reducción del contaminante 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol (15).

De igual manera que la degradación de compuestos orgánicos, la conversión de energía a través de la producción de hidrógeno es un campo de aplicación de gran interés. Actualmente la mayor producción de hidrógeno, que es considerado un combustible ideal para el futuro, se realiza mediante el reformado con vapor o por medio de la combustión de combustibles fósiles, sin embargo estos procesos basados en la combustión generan contaminantes como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (16). En la actualidad la energía renovable solo genera el 5% de la producción de hidrógeno comercial mientras que el 95% restante deriva de los combustibles fósiles (17). Debido a estas problemáticas ha aumentado el interés por encontrar mecanismos que favorezcan la generación de H_2 sin formar productos nocivos para el medio ambiente, tal es el caso del trabajo realizado por Wu y colaboradores que plantearon la síntesis de fotocatalizadores de TiO_2 para la producción de hidrógeno desde una solución metanol-agua, mostrando una alta velocidad de producción de H_2 cuando se emplea un agente de sacrificio como el metanol (18).

En el presente trabajo se plantea la síntesis de materiales $MgAlSn$ para llevar a cabo la degradación de fenol, una vez obtenido el sólido más activo se procedió a evaluar el material en la degradación de naproxeno mediante el empleo de los procesos avanzados de oxidación. Además, se sintetizaron sólidos $CdS/MgAl$ que fueron usados en la reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol y en la producción de hidrógeno a partir de una solución metanol-agua. En todos los casos se aplicó la fotocatalisis heterogénea, técnica que se fundamenta en la absorción directa o indirecta de luz o energía radiante ya sea ultravioleta o visible, esta absorción de luz es llevada a cabo por un fotocatalizador heterogéneo que por lo general es un semiconductor de banda ancha. En los límites entre el fotocatalizador y la solución se producen reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes o reacciones propias para la producción de hidrógeno o reducción de 4-NF sin que el catalizador sufra transformaciones químicas. La fuerza que impulsa estas transformaciones electrónicas en la interface es debida a la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas (19, 20).

En fotocatalisis heterogénea cuando un semiconductor (SC) es irradiado con fotones cuya energía es igual o superior a la energía de la banda prohibida, los electrones pueden ser excitados de la banda de valencia a la banda de conducción, generando el par electrón – hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia. Los portadores de carga generados después de la irradiación son los encargados de realizar las reacciones de foto-oxidación (degradación) y foto-reducción. Por tanto, los fotocatalizadores que contienen partículas semiconductoras de SnO_2 y CdS dispersas en el material laminar $MgAl$ fueron probados en las reacciones de degradación y reducción respectivamente.

2. ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

2.1 Procesos avanzados de oxidación (PAO)

Los procesos de degradación han tenido un mayor interés en el tratamiento de las aguas residuales en especial en las que contienen pequeñas cantidades de material orgánico contaminante. En la actualidad los procesos avanzados de oxidación se han utilizado con gran éxito en la eliminación de compuestos que no se degradan por medio de tecnologías clásicas como los tratamientos biológicos (6).

Los procesos avanzados de oxidación son métodos que generan agentes oxidantes potencialmente activos que ayudan a la degradación de moléculas altamente contaminantes. Aunque los PAO emplean diferentes sistemas de reacción como la oxidación Fenton, oxidación foto-Fenton y la fotocatalisis entre otros, estos procedimientos presentan la misma característica química que es la generación de radicales $\cdot\text{OH}$. Estos radicales son especies extraordinariamente reactivas que pueden atacar a las moléculas orgánicas con constantes de velocidad del orden de 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ según lo reportado en el trabajo realizado por Andreozzi y colaboradores (21). La facilidad en el ataque a los contaminantes por parte de los radicales $\cdot\text{OH}$ puede ser debida a su viabilidad termodinámica y a que a medida que aumenta el proceso de oxidación la formación de radicales hidroxilo que pueden generar cambios en la estructura química del contaminante también incrementa. En la Tabla 2.1 se muestran los valores E^0 de algunos agentes oxidantes (22).

Tabla 2.1. Potenciales redox con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

Nombre	Reacción Redox	E^0 (ENH) V, 25°C
Flúor	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	3.06
Radical hidroxilo	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	2.80
Ozono	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
Peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
Permanganato	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
Ácido hipobromoso	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.59
Ácido hipocloroso	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49
Cloro	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.36
Oxígeno	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.27

El término proceso avanzado de oxidación hace referencia especialmente a procesos que generan la oxidación de contaminantes orgánicos mediante reacciones con radicales hidroxilo, la principal ventaja que tienen los procesos avanzados de oxidación frente a otros tratamientos de aguas residuales como los biológicos, físico-mecánicos y la química clásica es la facilidad de la remoción o degradación de los compuestos orgánicos contaminantes, además los PAO son de bajo costo, pueden ser operados a temperatura y presión ambiente y en algunos de los casos no generan desechos contaminantes al medio ambiente.

Los PAO involucran varias técnicas que pueden dividirse en dos grandes grupos: métodos que no implican el uso de radiación (ejemplo: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y métodos que si involucran la radiación (ejemplo: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 , fotocatalisis heterogénea) (23).

Los PAO presentan varias etapas:

- Formación de un oxidante fuerte (radicales hidroxilo).

- Reacción del agente oxidante con los compuestos orgánicos en solución generando intermediarios biodegradables.
- Reacción de los intermediarios biodegradables con el oxidante hasta alcanzar, si es posible, la mineralización (producción de H₂O, CO₂ y sales inorgánicas).

Como se mencionó anteriormente, dentro de alguno de los ejemplos de los procesos avanzados de oxidación que no emplean radiación se encuentran:

2.1.1 Ozonización con peróxido de hidrógeno O₃/H₂O₂

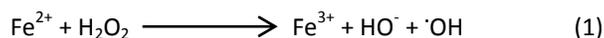
Los métodos que emplean ozonización son tecnologías efectivas de oxidación de ciertos contaminantes en agua. El ozono reacciona directamente con el material orgánico o mediante la descomposición de O₃ a radicales hidroxilo que ayudan a la degradación del contaminante. Las olefinas, aminas y compuestos aromáticos activados interactúan rápidamente con el ozono, sin embargo otro tipo de compuestos como los nitroaromáticos no son fácilmente atacados por O₃. La adición de peróxido de hidrógeno mejora la actividad durante el proceso de ozonización favoreciendo la generación de ·OH a través de la aceleración en la descomposición del ozono (24).

La ozonización de compuestos contaminantes puede ocurrir por dos caminos, como ya se mencionó: la reacción directa con ozono (ozonólisis) o mediante la reacción con radicales hidroxilo. La ruta que se tome va a depender del pH de la reacción, a pH bajo se favorece la ozonólisis y a pH mayor a 8 las moléculas de O₃ son descompuestas a radicales libres ·O₂⁻ y HO₂[·] que a su vez producen el radical ·OH. En el trabajo realizado por Lee y colaboradores plantearon la oxidación de N- Nitroso-dimetil-amina por ozonización convencional y procesos avanzados de oxidación O₃/H₂O₂, mostrando que en la reacción de oxidación predomina el ataque de la molécula por medio de los radicales hidroxilo (25).

2.1.2 Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

Debido a que la producción de radicales hidroxilo en los procesos Fenton es eficiente, esta técnica es usualmente empleada en la degradación de contaminantes con alta concentración. Los procesos Fenton incluyen reacciones con peróxidos generalmente peróxido de hidrógeno con iones de hierro para formar especies reactivas capaces de oxidar los compuestos orgánicos (26). La química Fenton data desde el año de 1894 cuando el científico Henry J. Fenton mostró que el peróxido de hidrógeno podía ser activado por sales de hierro para oxidar ácido tartárico (27); en la actualidad los procesos Fenton son ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas.

En el trabajo realizado por Badawy (28) se muestra que los radicales hidroxilos en los procesos Fenton pueden ser generados como se muestra en la ecuación (1):



Los radicales hidroxilos generados pueden reaccionar de dos formas, una la oxidación de Fe(II) y la otra por el ataque a la materia orgánica. En cualquiera de los casos el proceso está limitado por el pH de la reacción. Si existe un exceso de H₂O₂ el hierro divalente presenta una menor concentración que el hierro trivalente.

Ahora bien, como ya se mencionó, existen procesos avanzados de oxidación que no emplean radiación y otros que sí lo hacen. A continuación se enumeran algunos de los que si requieren radiación para la generación de radicales hidroxilo.

2.1.3 Ultravioleta/peróxido de hidrógeno UV/H₂O₂

El principio de los sistemas en los que un oxidante fuerte es expuesto a la luz con fines de aplicación en fotodegradación, se basa en que la energía suministrada desde la radiación es suficiente para generar el ruptura de enlaces entre moléculas y así poder obtener radicales hidroxilos. Teniendo en cuenta que los oxidantes pueden ser fotosensibles, estos pueden ayudar a que ocurra la degradación.

La fotólisis del peróxido de hidrógeno se realiza usando una lámpara UV (254 nm) de mercurio de baja presión debido a que el máximo de absorción de H₂O₂ es alrededor de 220 nm. Cuando existe un exceso de peróxido de hidrógeno y una alta concentración de ·OH en las reacciones se presenta una disminución en la eficiencia ya que hay una competencia individual por parte de cada uno de los componentes. En la ecuación (2) se muestra la ruptura de H₂O₂ que está expuesto a una lámpara UV con una longitud de onda de 254 nm:

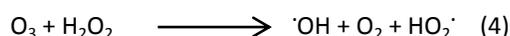
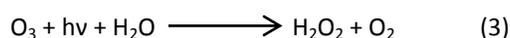


Por lo menos el 50% del consumo energético en la reacción se pierde en forma de calor o emisiones alrededor de 185 nm. Otras especies podrían absorber fotones a bajas energías de alrededor de 220 nm como es el caso del peróxido de hidrógeno que actuaría como un filtro de luz disminuyendo la eficiencia de absorción de la radiación, sin embargo, si las especies contaminantes pueden fotolizar directamente esto generaría una mayor eficiencia en los procesos de oxidación (29).

Las ventajas de emplear esta técnica radican en que el oxidante es comercialmente accesible, estable térmicamente y es de fácil almacenamiento y las desventajas serían que requieren altas concentraciones del compuesto oxidante (H₂O₂) y el consumo del reactivo debería ser vigilado o seguido durante el periodo de reacción. Además el método es poco eficiente en tratamientos de aguas de alta absorción, en este caso también se requiere de una alta concentración del peróxido de hidrógeno (23).

2.1.4 Ultravioleta/ozonización UV/O₃

La radiación ultravioleta de ozono en agua forma peróxido de hidrógeno que reacciona con moléculas de O₃ para generar radicales ·OH. Las ecuaciones (3) y (4) muestran las reacciones hasta la formación del radical hidroxilo.



En esta técnica existen varias vías por las cuales se pueden generar radicales hidroxilo: una de ellas es a través de la fotólisis del producto H₂O₂ y otra por medio de la reacción de peróxido de hidrógeno con el ozono; en cualquiera de los dos casos existe formación del agente oxidante. El proceso de ozonización está limitado por la concentración de O₃ (30). El ozono a pH alto incrementa los niveles de radicales hidroxilo y por tanto existe un incremento en la degradación de contaminante orgánico. Este método puede ser potencializado llevando a cabo reacciones que involucren la radiación UV, la presencia de O₃ y la adición de H₂O₂ (31).

2.2 Fotocatálisis Heterogénea

En las últimas décadas el interés por el desarrollo de la fotocatálisis heterogénea ha ido en aumento debido a que ha generado gran beneficio en relación a la obtención de fuentes de energía renovable y a la remediación medioambiental. Esta técnica puede ser definida como la aceleración de la fotoreacción en

presencia de un catalizador. La purificación del agua y la producción de hidrógeno son dos de las aplicaciones más importantes de la fotocatalisis.

La fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante UV o visible por parte de un sólido que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la interfaz entre el sólido excitado y la solución, se llevan a cabo reacciones de óxido-reducción sin que el material sufra cambios (23). En 1972 Fujishima y colaboradores descubrieron que por medio de esta técnica el agua puede ser descompuesta en H_2 y O_2 (32); a partir de este estudio se ha prestado mayor atención a la obtención de H_2 a partir de la energía solar con el fin de obtener un combustible limpio proveniente del agua. Además, en el trabajo realizado por Fox y Dulay en 1993 se encontró que las partículas semiconductoras irradiadas podrían ser útiles en la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos (33). A partir de estas investigaciones se ha hecho énfasis en el beneficio del empleo de la fotocatalisis heterogénea como método para solucionar problemas medioambientales y de carácter energético.

Como se muestra en la Figura 2.1, cuando un sólido semiconductor (óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , etc., o sulfuros como CdS , ZnS , etc.) es irradiado con fotones con una energía igual o superior a la energía de banda prohibida, el sólido absorbe los fotones dando lugar a la formación del par electrón-hueco (e^-h^+). Estos portadores de carga se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción (BC) y fotohuecos en la banda de valencia (BV).

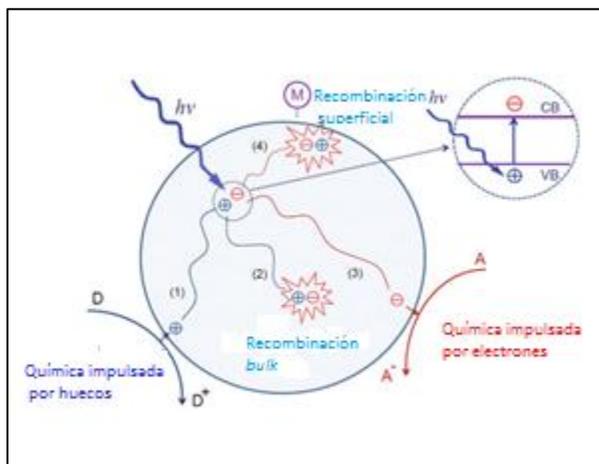
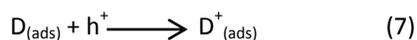
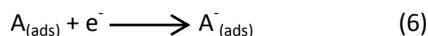


Figura 2.1. Procesos importantes en la superficie de los procesos fotocatalíticos. Formación del par electrón-hueco, procesos de transferencia de carga, recombinación de los portadores de carga en el interior o *bulk* y en la superficie (34).

Los sólidos que promueven la reacción en presencia de una fuente de luz y no son consumidos durante la reacción se conocen como fotocatalizadores. Para que el fotocatalizador sea eficiente debe ser fotoactivo, es decir que sea capaz de emplear la luz UV o Visible, inerte biológica y químicamente, de bajo costo, estable a la foto-oxidación y no tóxico (35). Los materiales que presenten las características mencionadas anteriormente, cuando se encuentran en presencia de una fase fluida ya sea gas o líquido pueden llevar a cabo un proceso de adsorción y de acuerdo al potencial *redox* de cada molécula de adsorbato puede ocurrir la transferencia de electrones a las moléculas aceptoras (A_{ads}) y reacción de los huecos fotogenerados con moléculas donantes (D_{ads}).





Cada ion generado reacciona dando lugar a la formación de compuestos intermediarios o productos finales. Como se observa en la ecuación (5) el primer paso para realizar la reacción es la activación del sistema catalítico, durante este proceso ocurre la excitación del sólido pero no de los reactivos presentes. Una vez activado el SC se logra obtener los portadores de carga. En el bulk y en la superficie pueden ocurrir varios fenómenos como la migración del par e^-h^+ a la superficie para la subsecuente reacción superficial o recombinación de los portadores tanto en el bulk del semiconductor como en la superficie (Figura 2.1).

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los fotocatalizadores más empleados, debido a que presenta alta absorción en la región ultravioleta y una buena estabilidad que lo hacen un material promisorio para ser usado en varios campos. TiO_2 se encuentra en diferentes formas cristalográficas como anatasa, rutilo y brookita siendo anatasa y rutilo las fases más comunes. En términos de entalpia de formación la baja estabilidad hace que brookita sea la forma cristalina menos empleada y anatasa la más estable y la más activa en reacciones fotocatalíticas. Degussa P-25 es la forma comercial disponible de TiO_2 constituida por 25% de rutilo y 75% de anatasa, este material ha sido empleado en diferentes aplicaciones fotocatalíticas debido a que es un sólido estable, de fácil disponibilidad, es activo y reproducible en procesos de óxido-reducción. Sin embargo nuevos estudios han llevado a encontrar nuevos materiales que ayudan a disminuir el tiempo necesario para la llevar a cabo la reacción.

La síntesis de estos nuevos materiales conllevan al aumento de área superficial, mejor dispersión de sitios activos sobre soportes, mejora en la absorción de fotones y reducción de las energías de banda prohibida, resistencia al envejecimiento, estabilidad del sólido en usos prolongados a alta temperatura, estabilidad mecánica, resistencia al desgaste y mejor estabilidad física y química. Durante los últimos años, muchos semiconductores han sido empleados como fotocatalizadores debido a que presentan una estrecha energía de banda prohibida entre las bandas de valencia y la de conducción haciéndolos materiales más activos en comparación a TiO_2 (36). En este sentido, en el presente trabajo se hace énfasis en materiales como los hidróxidos dobles laminares y los semiconductores SnO_2 y CdS .

2.3 Hidróxidos dobles laminares (HDL)

Los hidróxidos dobles laminares son una amplia gama de compuestos inorgánicos laminares de carácter básico y con alta capacidad de intercalación de aniones, además son una clase de arcillas aniónicas nanoestructuradas bidimensionales. Los HDL también son conocidos como materiales tipo hidrotalcita debido a la similitud que tienen con el sólido hidrotalcita, un mineral de fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (37). La estructura de los hidróxidos dobles laminares se basa en la del hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ llamado comúnmente brucita. $Mg(OH)_2$ está formado principalmente por laminas que contiene cationes Mg^{2+} coordinado octaédricamente por seis grupos hidroxilo. Para formar la hidrotalcita los cationes divalentes pueden ser sustituidos por cationes Al^{3+} generando una carga residual positiva que es compensada por aniones en la región interlaminar (38).

Los hidróxidos dobles laminares pueden ser representados por la fórmula general $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ donde M^{2+} es el metal divalente (generalmente Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} o Co^{2+}), M^{3+} es el catión trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), x es la relación molar $M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ que generalmente se encuentra en el intervalo de 0.2 a 0.4, este parámetro determina la densidad de carga y por tanto la capacidad de intercambio del anión presente en la región interlaminar; valores fuera de este rango conllevarían a la formación de hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con el material tipo hidrotalcita, dentro de la fórmula A

representa al anión orgánico o inorgánico de carga n - (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , heteropolianiones, carboxilatos) y finalmente m simboliza las moléculas de solvente presentes, siendo el agua el solvente más comúnmente utilizado (39). La cantidad de materiales laminares es amplia ya que pueden existir varias combinaciones de HDL con diferentes aniones en la región interlaminar.

Las especies aniónicas presentes en la región interlaminar son estabilizadas a través de las fuerzas de Coulomb entre la lámina cargada positivamente y el anión cargado negativamente y por medio de la formación de los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las láminas y las moléculas de agua intersticiales. En una solución acuosa que contenga diferente tipos de aniones la afinidad del anión en solución jugaría un papel importante para la compensación de la densidad de carga de la lámina y para la determinación del tamaño en las distancias interlaminares, los aniones que son preferiblemente intercalados en la región interlaminar son aquellos que presentan alta densidad de carga y radios aniónicos pequeños (40). En la Figura 2.2 se muestra la representación de materiales tipo hidrotalcita en el que (c) hace referencia al espesor que hay entre una lámina y la capa intermedia. Además, se puede observar que dentro de la región interlaminar se encuentra iones carbonato y moléculas de agua. Los HDL son útiles debido a que presentan baja toxicidad, buena biocompatibilidad, propiedades de fácil manipulación, amplio rango de composición, alta versatilidad y un posible control en la liberación de compuestos, además de esto son empleados como estabilizadores de polímeros, tamices moleculares, intercambiadores de iones, adsorbentes, catalizadores y además sirven como soporte de catalizadores. Estas características hacen que estos materiales sean ampliamente usados en la industria farmacéutica, cosmética, química y en medicina (41).

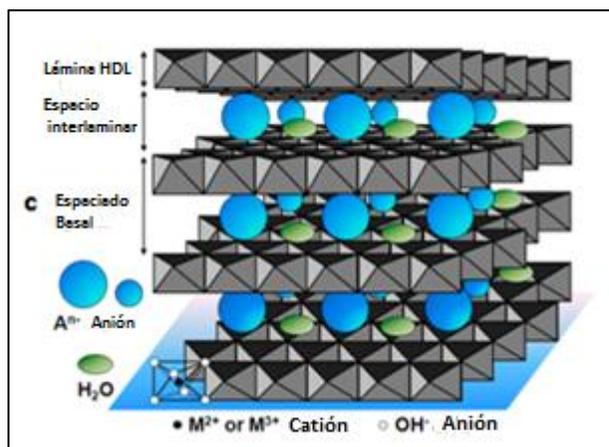


Figura 2.2. Representación esquemática de la estructura de hidróxidos dobles laminares.

En el trabajo realizado por Shao y colaboradores se planteó la síntesis de hidróxidos dobles laminares Zn-Ti para el uso eficiente en la degradación fotocatalítica de azul de metileno. En la investigación se mostró que el HDL alcanzó un 100% de mineralización a los 100 minutos de reacción, un valor mucho más grande que el presentado por el dióxido de titanio comercial D-P25 que llegó al 70% de degradación. Además se demostró que después de varios ciclos de reacción el material laminar seguía siendo activo (42). Ahora bien, como la aplicación de los materiales tipo hidrotalcita es bastante amplia en el trabajo realizado por Li y colaboradores se hace hincapié del empleo de HDL como precursor de catalizadores de Cu para la producción de H_2 a través de la reacción de desplazamiento agua-gas, de este trabajo se pudo concluir que el HDL sirve como precursor para obtener óxidos mixtos que son usados como soporte para favorecer una mejor dispersión de semiconductores (43). A partir del desarrollo de estos trabajos se puede inferir que las

arcillas aniónicas o hidróxidos dobles laminares resultan útiles en una amplia gama de estudios científicos como la obtención de combustibles limpios (H_2) y la solución a problemas de carácter medioambiental (degradación de compuestos contaminantes).

La temperatura de calcinación también tiene un papel importante en los compuestos laminares. La descomposición térmica de los materiales tipo hidrotalcita depende de la naturaleza del catión (no oxidables y oxidables), el tipo de anión interlaminar y de las condiciones experimentales que se lleven a cabo durante el calentamiento (condiciones de oxidación). Esta descomposición podría tomar lugar mediante cuatro etapas: la primera sería la remoción de agua adsorbida físicamente en la superficie de los cristalitos, la segunda la eliminación del agua interlaminar, en la tercera etapa se genera una deshidroxilación de las láminas en forma de vapor de agua y finalmente la cuarta etapa involucraría una remoción de los aniones de la capa interlaminar. La primera etapa se puede generar a partir de los $100^\circ C$ y la tercera y cuarta etapa podrían estar superpuestas dependiendo el caso (44). Durante el calentamiento a temperaturas de $100^\circ C$ la estructura laminar aún permanece, sin embargo entre el intervalo de temperatura de 200 a $450^\circ C$ la estructura sufre un colapso debido a la deshidroxilación y pérdida de los aniones presentes en la capa intermedia; en esta rampa de temperatura ocurre un fenómeno llamado efecto memoria (Figura 2.3) en el que la estructura en capas puede ser reconstruida al momento de poner el sólido en solución. Con temperaturas de descomposición superiores a los $600^\circ C$ ya no es posible volver a reconstruir las láminas ya que para el caso específico de la hidrotalcita a esta temperatura se formaría una estructura periclusa MgO .

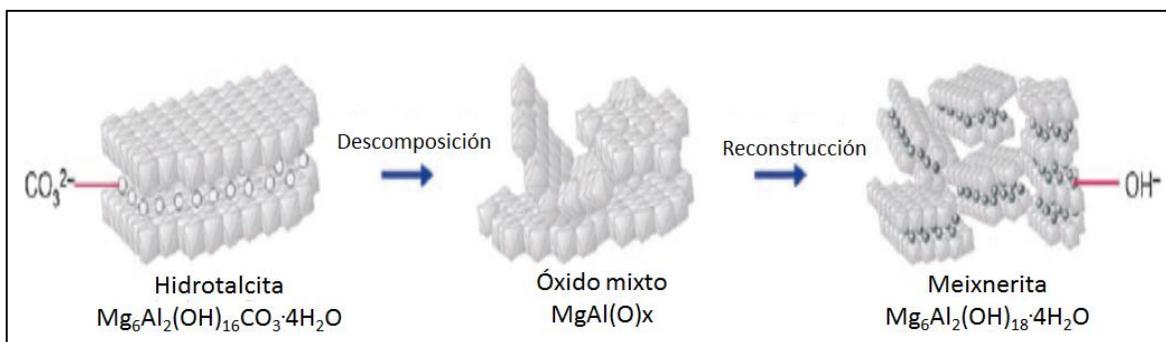


Figura 2.3. Descomposición y reconstrucción de la hidrotalcita $MgAl$ (45).

La distribución y el tamaño de cristalito son características importantes para las aplicaciones de los HDL. Estas características pueden ser controladas mediante los métodos de síntesis de los materiales tipo hidrotalcita. Los HDL pueden ser sintetizados con un amplio abanico de combinación de cationes $M(II)/M(III)$ como ya se explicó anteriormente. Sin embargo este tipo de combinación no es la única posibles ya que pares de cationes $M(I)/M(III)$, $M(II)/M(IV)$, así como estructuras ternarias también pueden ser sintetizados para obtener una estructura laminar. A continuación se detalla brevemente algunos de los métodos de síntesis para la obtención de hidróxidos dobles laminares.

2.3.1 Método de co-precipitación:

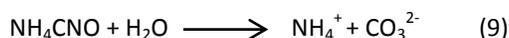
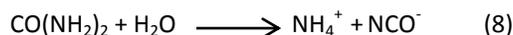
La técnica de co-precipitación de soluciones acuosas es una de las más comunes empleadas para la síntesis de hidróxidos dobles laminares. El mecanismo de co-precipitación está basado en la condensación de hexa-aquo complejos en solución de los cationes metálicos con el fin de construir láminas tipo brucita. El método de mezcla y el pH durante el proceso de nucleación es muy importante durante la co-precipitación. En primera instancia, para la síntesis se emplean sales de los cationes metálicos M^{2+} y M^{3+} (o mezcla de especies M^{2+} y M^{3+}) en una proporción adecuada dentro de un reactor que contiene agua. Una segunda

solución de un compuesto alcalino se adiciona para poder mantener el pH a un valor específico que conduzca a la co-precipitación de las sales metálicas y además que suministra a la reacción los aniones que se incorporan dentro del material tipo hidrotalcita (46).

Luego del proceso de co-precipitación, se realiza un tratamiento térmico con el fin de poder obtener una excelente cristalinidad de los HDL, este tratamiento puede estar clasificado de acuerdo a la temperatura empleada. Mantener el calentamiento durante horas o varios días de una suspensión acuosa del producto laminar a una temperatura superior a los 100°C constituye un tipo de envejecimiento convencional que favorece la cristalización de los materiales.

2.3.2 Método de hidrólisis de la urea

La urea es empleada como agente de precipitación de las soluciones homogéneas para formar hidróxidos de los cationes metálicos. La urea es una base de Brønsted débil que presenta alta solubilidad en agua y su velocidad de hidrólisis puede ser controlada a través de la temperatura de la mezcla. La hidrólisis de la urea en solución acuosa genera cianato de amonio (NH_4CNO) o su forma iónica (NH_4^+ , NCO^-) (ecuación 8) y enseguida una segunda hidrólisis del compuesto formado (ecuación 9) genera carbonato de amonio que por reacciones subsecuentes podría dar lugar a la obtención de CO_3^{2-} en medio básico o CO_2 en medio ácido:



Para materiales de MgAl-CO_3 se encontró que la mejor cristalización se obtuvo con tiempos prolongados de envejecimiento. La velocidad de descomposición de la urea en solución acuosa va a depender de la temperatura, por tanto la distribución del tamaño de partícula puede ser seguida y analizada a partir de la modificación de la variable temperatura de reacción. A bajas temperaturas de síntesis se encuentran tamaños de partícula grande debido a la baja velocidad de nucleación (47). Emplear el método de hidrólisis de urea conlleva a obtener tamaños de partícula grande debido a que la hidrólisis del compuesto se produce muy lentamente conduciendo a una baja sobresaturación durante la precipitación. Una mezcla del método de hidrólisis de urea y co-precipitación sería una buena técnica para la síntesis de hidróxidos dobles laminares.

2.3.3 Método de intercambio de aniones

El intercambio de aniones ha sido ampliamente utilizado cuando durante el proceso de co-precipitación los aniones y cationes presentes en la hidrotalcita no son tan estructuralmente estables en solución alcalina. En el intercambio aniónico, los materiales huésped son intercambiados con los aniones de la región interlaminar de HDL preformados para producir una estructura pilareada específica (Figura 2.4).

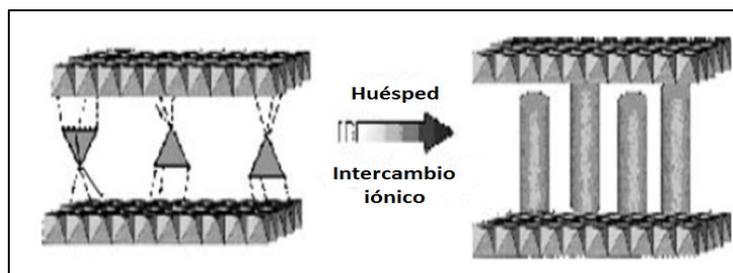


Figura 2.4. Esquema de intercambio iónico en hidróxidos dobles laminares (48).

El método del anión intercambiable puede ser esquematizado por dos mecanismos:



Mediante el método mostrado en la ecuación (10) se observa que el precursor del HDL contiene un anión univalente como NO_3^- , Cl^- entre otros, este tipo de aniones tienen una interacción electrostática débil con la lámina. Por tanto otro tipo de aniones como oxoaniones, haluros, polioxometalatos o compuestos orgánicos pueden ser intercambiados en la región interlamina. En el método (11) el precursor de hidróxido doble lamina puede contener aniones que sean susceptibles al ataque ácido como los carbonatos. En el momento del ataque ácido puede ocurrir un intercambio en los aniones presentes en la reacción (49). Varios factores como la afinidad del anión entrante en la reacción, el medio de intercambio, los valores de pH y la composición química de la lámina se deben tener en cuenta cuando se desea emplear este método de síntesis para la obtención de materiales óptimamente activos.

2.3.4 Método sol-gel

En la síntesis sol-gel el primer paso es obtener el *sol* que es una suspensión coloidal de partículas con tamaños entre 1-100 nm de diámetro; esto ocurre por una dispersión de un sólido, óxido o hidróxido metálico insoluble en un disolvente apropiado que generalmente es un alcohol o bien, mediante la adición de un precursor como un alcóxido metálico que reaccione con el disolvente para formar la suspensión coloidal. Una vez obteniendo el *sol* este es envejecido para llegar a la formación del *gel* que es un sólido semirrígido en el que el disolvente se encuentra embebido en la matriz sólida. Finalmente, por calentamiento del *gel* se obtiene el material lamina. En la síntesis sol-gel se muestra una baja cristalinidad y un área superficial elevada en comparación al método de co-precipitación.

En el trabajo realizado por Figueredo y colaboradores (50) se prepararon HDL de MgAl empleando el método sol-gel. La síntesis se llevó a cabo mediante una reacción de una solución alcohólica de etóxido de magnesio, disuelto en HCl, con una solución alcohólica de acetilacetato de aluminio ($\text{Al}(\text{acac})_3$). La mezcla de las soluciones se mantuvo en agitación y reflujo constante hasta la formación del gel. Como conclusión del trabajo ellos definieron que por este método se pudo obtener HDL con una cristalinidad aceptable.

Ahora bien para hacer más eficientes los HDL la creación de materiales compuestos o mezclas mecánicas de semiconductores con las láminas favorece la actividad fotocatalítica por la inducción de la transferencia de electrones y mediante una difícil recombinación de portadores de carga fotogenerados durante la reacción. Para comprender un poco mejor este tema es importante hacer énfasis en la definición de semiconductores.

2.4 Semiconductores

Todos los compuestos pueden ser clasificados en 3 categorías: conductores, aislantes y semiconductores. Los conductores son aquellos materiales capaces de conducir muy bien la corriente eléctrica en cualquier dirección, generalmente dentro de este grupo se encuentran los metales, aunque existen otros compuestos como el grafito y algunos polímeros que también presentan este comportamiento. Los materiales aislantes son aquellos que se oponen al paso de la corriente, en esta categoría se encuentran los plásticos, el teflón, el papel y el vidrio. Finalmente, un SC se define como un material que posee resistencia en el rango entre $10^{-2} - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ y también puede ser definido como un material cuyo valor de ancho de banda se encuentra en el intervalo entre los materiales conductores y los aislantes.

En un proceso fotocatalítico la transferencia de carga ocurre a través de la interface entre un semiconductor activado por radiación luminosa y la solución acuosa en la que se encuentra suspendida. En la interfase existe una densidad de carga diferente al de las fases individuales (SC y solución), generando un campo eléctrico que actúa como un instrumento para la transferencia de carga. La estructura de las bandas en un SC se extiende en toda la red, generando estados deslocalizados muy próximos entre sí, formando bandas de estados electrónicos permitidos que son una de baja energía la banda de valencia y una de mayor energía la banda de conducción. Entre las bandas formadas no existen estados electrónicos permitidos dando lugar a la energía de banda prohibida o band gap.

Existen dos tipos de semiconductores: intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que contienen un elemento o un compuesto que a 0 K se comportaría como un material aislante y los extrínsecos son aquellos materiales que son semiconductores tras la adición de impurezas (dopado), que ocasionan una modificación de la estructura de las bandas. Cuando un material es dopado con átomos aceptores de electrones es conocido como semiconductor tipo-p y cuando el dopado ocurre con compuestos donadores de electrones a la BC son conocidos como semiconductores tipo-n. En cualquiera de los casos va a ocurrir una modificación en el nivel de fermi que es el máximo de los niveles de energía de electrones disponibles a bajas temperaturas (51). En la Figura 2.5 se pueden observar el valor de banda prohibida y la posición del borde de banda de varios materiales semiconductores, destacando la función de SnO_2 como un material activo para oxidación y CdS para la reducción.

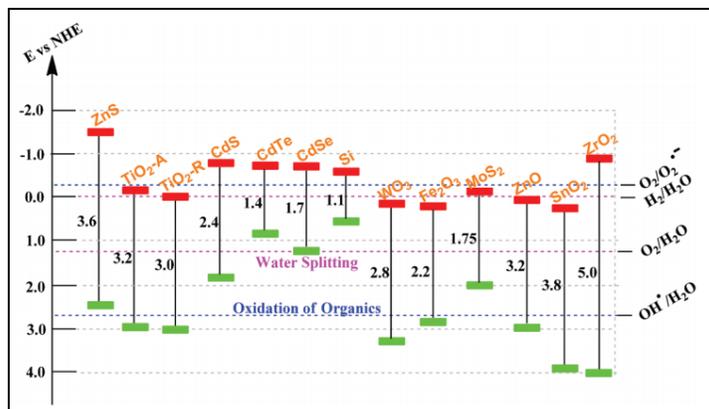


Figura 2.5. Energía de banda prohibida, BC y BV para algunos semiconductores en escala de potencial (V) versus el electrodo normal de hidrógeno (NHE). (Tomado de Wu y colaboradores (52)).

2.4.1 Óxido de estaño (SnO_2)

Nuevos materiales como el óxido de estaño (casiterita) han incrementado el rendimiento fotocatalítico debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, ya que estas combinan una alta conductividad eléctrica con transparencia óptica. SnO_2 es un SC tipo-n con una estructura rutilo que tiene aplicaciones como catalizador, material sensor de gas y electrodo para baterías de litio. Es importante mencionar que el óxido de estaño en forma pura no ha sido ampliamente estudiado como fotocatalizador. Este material es un potencializador que favorece la actividad catalítica en presencia de otros sólidos como TiO_2 beneficiando el transporte de electrones y disminuyendo la velocidad de recombinación de los portadores de carga (53).

En muchas aplicaciones químicas los óxidos son usados como soportes para la dispersión de partículas metálicas, sin embargo por sí mismo el SnO_2 también puede ser empleado como fase activa. El estaño presenta dos estados de oxidación +2 y +4 formando con el oxígeno los óxidos de estaño (II) o (IV) u óxidos

estanoso y estánico, SnO y SnO₂ respectivamente, sin embargo, el óxido de estaño SnO₂ es la forma más abundante y la que presenta mayores aplicaciones para la detección de gas y como catalizador de oxidación. La estructura rutilo que presenta la casiterita tiene una celda unitaria tetragonal con simetría de grupo espacial P42/mnm y parámetros de red $a = b = 4.7374 \text{ \AA}$ y $c = 3.1864 \text{ \AA}$ (54). El SnO₂ además es un semiconductor que reporta un valor de banda prohibida de 3.6 eV o mayor a 300 K. En una celda unitaria los iones de estaño se encuentran coordinados octaédricamente.

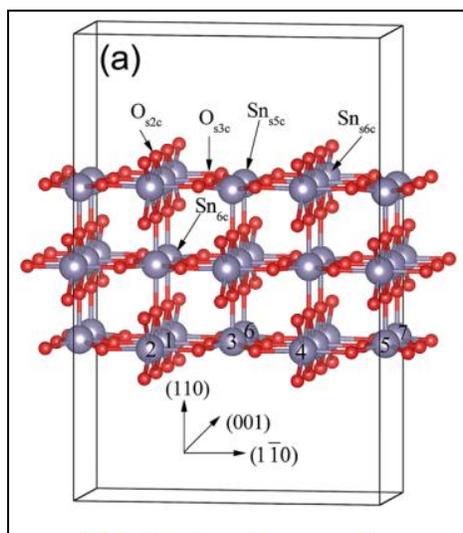


Figura 2.6. Estructura de SnO₂ con superficie (110).

El tamaño de cristalito de SnO₂ y de los semiconductores en general presenta una característica importante en el momento de realizar una reacción fotocatalítica, debido a que un tamaño óptimo del SC lograría prevenir la recombinación del par electrón – hueco y favorecería la migración de los portadores de carga a la superficie del material facilitando la reacción.

Teniendo en cuenta que el óxido de estaño (IV) es ampliamente usado en reacción de oxidación de materia orgánica contaminante, este podría ser empleado en la degradación de fenol y naproxeno. El fenol y los derivados fenólicos son compuestos orgánicos biorecalcitrante que provienen de las aguas residuales de diferentes procesos industriales como refinерías de petróleo, papel, procesamiento de carbón y plásticos. Estos compuestos presentan alta toxicidad, amplio uso industrial, propiedades de alteración endocrina y baja retención en sedimentos del suelo. Varias técnicas han sido empleadas para realizar la descomposición de este tipo de contaminante, como es el caso de procesos físicos como la floculación, precipitación u ósmosis inversa, también se han utilizado enzimas y tratamientos con microorganismos, sin embargo, el empleo de enzimas es poco eficiente y de alto costo (55). El naproxeno por su parte es una molécula farmacéutica antiinflamatoria no esterooidal que se ha encontrado como un residuo tóxico persistente en ríos, lagos, aguas residuales provenientes de hospitales, plantas de tratamiento de aguas residuales, en aguas marinas y en matrices del suelo. El nivel de detección de este medicamento no excede los $\mu\text{g/L}$, sin embargo este compuesto a baja o alta concentración puede generar consecuencias toxicológicas perjudiciales. Diferentes tratamientos han sido empleados para la degradación de este medicamento como es el caso de tecnologías de remediación física y química sin obtener un alto rendimiento (56). Por tanto estos contaminantes son un material de estudio importante en procesos avanzados de oxidación específicamente a través de la fotocatalisis heterogénea.

2.4.2 Sulfuro de cadmio (CdS)

Dentro de los calcogenuros, materiales conformados por un elemento del grupo 16 (o VIB) de la tabla periódica y un metal, se encuentra el CdS un semiconductor del grupo II-VI. Sulfuro de cadmio tiene una energía de banda prohibida (E_g) de alrededor de 2.4 eV que se adapta al espectro solar. Este material presenta una estructura cristalina hexagonal (wurzita) con parámetros de red $a = 4.14 \text{ \AA}$, $c = 6.71 \text{ \AA}$ y cubica (zincblenda) con parámetro $a = 5.82 \text{ \AA}$, siendo la estructura hexagonal la más eficiente como fotocatalizador especialmente para la producción de H_2 (57). Para cualquiera de las estructuras de CdS los átomos de Cd y S presentan número de coordinación 4.

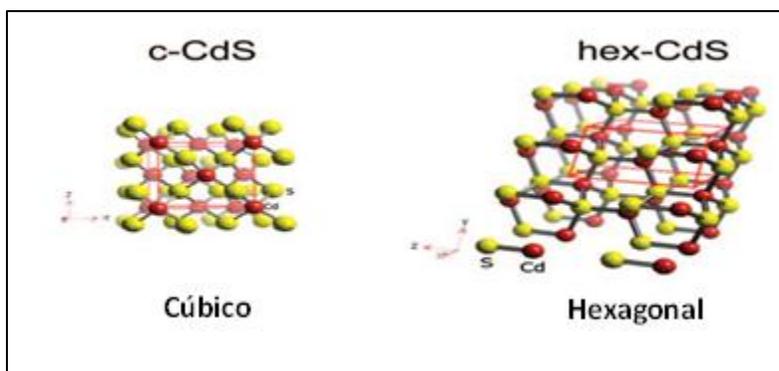
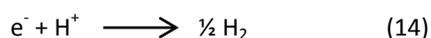
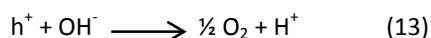
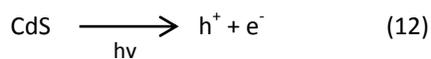
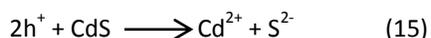


Figura 2.7. Esquema para CdS en estructura cubica y hexagonal (58).

Cuando un fotón con una energía igual o superior a la E_g es absorbido por CdS, un electrón de la banda de valencia es promovido a la banda de conducción dejando un hueco cargado positivamente en la BV. Estos portadores de carga generados son capaces de formar hidrógeno y oxígeno desde la descomposición del agua como se muestra en las ecuaciones 12 a 14.



Sin embargo, según la ecuación (15) se puede suscitar la fotocorrosión de CdS mediante el proceso descrito a continuación.



Además de presentar fotocorrosión, CdS tiende a agregarse, generando partículas muy grandes que resultan en una disminución en el área superficial y una alta tasa de recombinación del par $e^- - h^+$. Por tanto emplear otro tipo de materiales como metales de transición e hidróxidos dobles laminares, podría conferir estabilidad al sulfuro metálico y prevenir eficazmente el crecimiento de cristalitos y su fotocorrosión (59).

Debido a que CdS es un semiconductor activo en reducción, podría ser empleado en la producción de H_2 a partir de una solución metanol-agua o para la reducción de 4-Nitrofenol. El hidrógeno es considerado como un combustible ideal para el futuro que puede ser generado a partir de fuentes de energía limpia y renovable como la eólica y solar, sin embargo esta energía renovable solo constituye el 5% de la producción comercial de H_2 , mientras el 95% restante proviene de combustibles fósiles que generan gases de efecto invernadero (17). En años recientes la producción de hidrógeno se ha extendido a la fotodescomposición de

metanol que tiene una energía de división menor que el del agua. Para el caso de la producción de hidrógeno el borde de la banda de conducción del SC debe ser más negativa que el nivel de producción de hidrógeno y el borde de la banda de valencia debe estar más positivo que el nivel en la producción de oxígeno. Por tanto en la irradiación el par electrón-hueco formado será capaz de llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción para la formación de H_2 y O_2 (57).

Por otra parte, uno de los contaminantes orgánicos encontrados en aguas naturales y residuales es el 4-Nitrofenol (4-NF); este compuesto es ampliamente usado en la producción de fungicidas, pesticidas, herbicidas, insecticidas, fabricación de cauchos y en colorantes sintéticos. El 4-NF es un contaminante potencial de estudio ya que presenta alta solubilidad, estabilidad y elevada toxicidad incluso a bajas concentraciones. Un buen mecanismo de reducción de este contaminante es la conversión de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol (4-AF) un producto biodegradable en el entorno y que además tiene un valor agregado ya que puede ser empleado en la producción de productos farmacéuticos, inhibidores de corrosión y lubricantes de anticorrosión (60).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de fotocatalizadores

3.1.1 Síntesis materiales MgAlSn

Los sólidos MgAlSn fueron sintetizados por el método convencional de co-precipitación, para esto se mezclaron 225 mmol de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fermont) y 75 mmol de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Reasol) manteniendo una relación molar de 3, junto con $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (JT Baker) para obtener sólidos con un porcentaje en peso de Sn de 5, 10, 15 y 20. A la mezcla de las sales se le adicionó 500 mL de agua destilada y se puso en agitación durante 2 horas hasta llegar a la homogenización.

Después de obtener la mezcla homogénea de las sales se adicionó 1.015 M de urea y se ajustó la temperatura a 60°C con agitación a 350 rpm durante 12 horas. Pasado ese tiempo se realizó la hidrólisis de la urea a 100°C por 10 horas y se ajustó el pH a 9.5 con una mezcla 2 M de NaOH (Reasol) y Na_2CO_3 (Reasol).

Una vez ajustado el pH la solución se añejo durante 36 horas para asegurar la formación de las láminas tipo hidrotalcita de MgAlSn. Los productos obtenidos fueron lavados varias veces con agua destilada y secados a 80°C durante toda la noche. Para el caso del material base MgAl solamente se realizó la mezcla de los nitratos de Magnesio y Aluminio y se procedió normalmente como en los demás fotocatalizadores. En la Figura 3.1 se esquematiza la síntesis de los materiales MgAlSn.

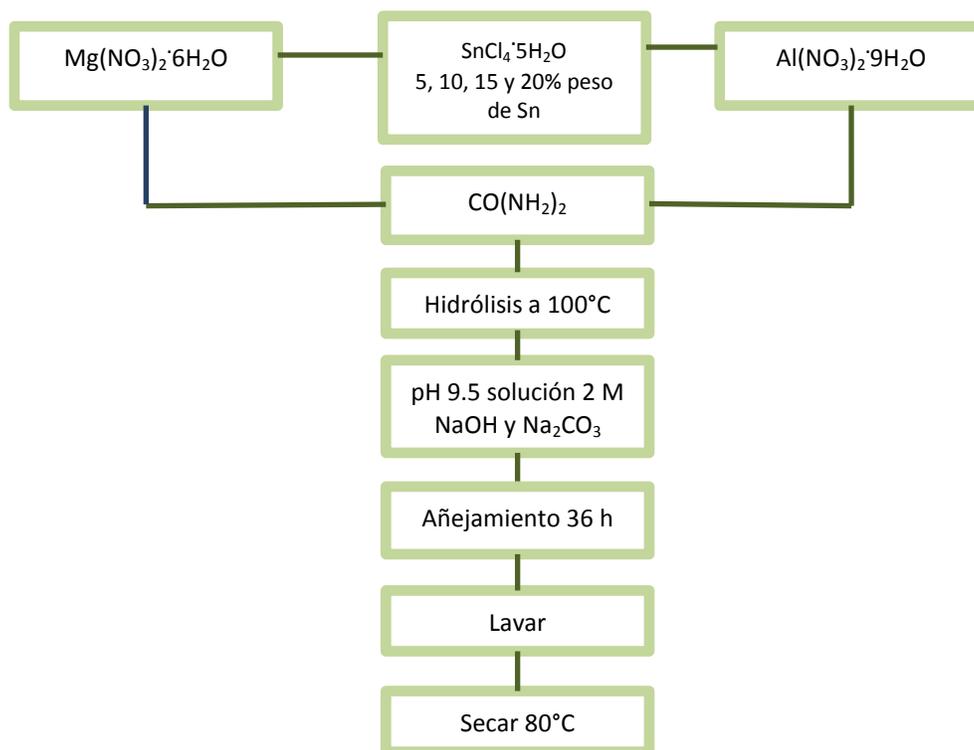


Figura 3.1. Esquema síntesis de materiales MgAlSn al 5, 10, 15 y 20%.

En el material $SnO_2/MgAl$ se realizó una impregnación de SnO_2 en la estructura laminar MgAl con relación molar igual a 3, para esto se tomó un gramo de la hidrotalcita y se puso en agitación durante toda la noche

con 0.3489 g del precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de la misma manera en que se realizó la síntesis de los sólidos *in situ* en este material se adicionó urea y la mezcla de la solución de $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 2M. La suspensión fue lavada varias veces con agua destilada y se secó a 80°C .

3.1.2 Síntesis fotocatalizadores CdS/MgAl

En la síntesis de los materiales CdS/MgAl se mezclaron 217 mmol de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fermont) y 71 mmol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Reasol) manteniendo una relación molar de 3, junto con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Meyer) para obtener sólidos con un porcentaje en peso de 5, 10, 15 y 20. Se adicionaron 500 mL de agua a la mezcla de sales y se mantuvo en agitación hasta llegar a la homogenización.

Una vez obtenida la mezcla homogénea de las sales se adicionó urea (Reasol) y se ajustó la temperatura a 60°C con agitación a 350 rpm durante 12 horas. Transcurrido ese tiempo se realizó la hidrólisis a 100°C por 10 horas, se ajustó el pH a 9.5 con una mezcla de NaOH (Reasol) y Na_2CO_3 (Reasol) 2M. Una vez ajustado el pH la solución se añejó durante 36 horas asegurando la formación de las láminas de hidrotalcita. Los productos obtenidos fueron lavados varias veces con agua destilada y secados a 80°C durante toda la noche. Las muestras secas fueron sulfuradas con tiourea $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ (Reasol) con un 10% más del porcentaje en peso de cadmio de cada uno de los sólidos sintetizados y de esta forma se obtuvo CdS/MgAl con diferente porcentaje en peso de CdS.

Para la síntesis de CdS se preparó en primera instancia $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a partir de 68 mmol de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se dejó en agitación a 350 rpm con agua destilada y urea durante 12 horas, se realizó la hidrólisis y se ajustó el pH bajo las mismas condiciones de los demás catalizadores mediante la adición de una solución de NaOH y Na_2CO_3 2M. Una vez obtenido el $\text{Cd}(\text{OH})_2$, se tomaron 34 mmol de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$; se mezclaron y se pusieron bajo reflujo y en agitación durante toda la noche para así poder obtener el material.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X es un método útil para el estudio de la estructura interna de los materiales cristalinos. El fenómeno de Difracción de Rayos X ocurre al bombardear un material con electrones altamente energéticos. Cuando estos electrones logran penetrar en el material se produce una desaceleración de los mismos y emiten una radiación en un intervalo de longitudes de onda conocida como radiación continua. En esta radiación se generan picos agudos de alta intensidad. Estos picos son originados por la interacción de los electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos de la muestra, la colisión entre los electrones expulsa a un electrón y otro de mayor energía desciende a la vacante emitiendo el exceso como un fotón de rayos X.

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, el haz choca con los átomos logrando que los electrones vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente. Estos electrones actúan como frentes de onda de rayos X con una misma longitud y frecuencia.

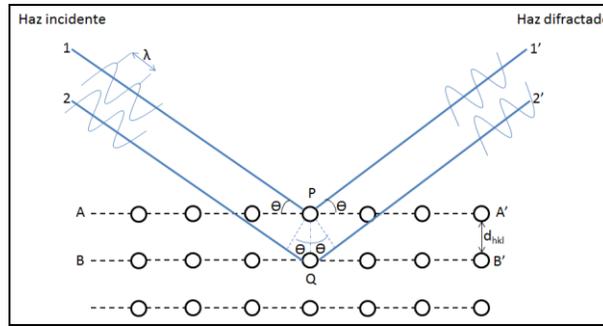


Figura 3.2. Difracción de Rayos X en los planos atómicos A y B.

En la Figura 3.2 se observan los planos paralelos de átomos A y B con iguales índices de Miller hkl y separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Un haz paralelo, monocromático y coherente de rayos X de longitud de onda λ incide en los planos con un ángulo θ . Los dos rayos incidentes 1 y 2 se dispersan al interactuar con los átomos P y Q; ocurre una interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2' con el mismo ángulo θ , siempre que las diferencias de recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' equivalgan a un número entero, n , de longitud de onda. Por tanto la condición de difracción de rayos X es:

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (1)$$

La ecuación 1 es conocida como ley de Bragg, en el que n es el orden de difracción. En esta ecuación se hace una relación de la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. En los análisis de DRX, pequeños cristallitos pueden ser causantes de picos anchos en el difractograma, con cristallitos pequeños existen menos planos repetidos que cumplan con la ley de Bragg, por tanto un ángulo más amplio de rayos X incidente es reflejado sin que tenga alteraciones destructivas. El tamaño de cristallito se puede relacionar con el ancho del pico por medio de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta} \quad (2)$$

En donde D es el tamaño del cristallito, λ es la longitud de onda de rayos X, β expresado en radianes es el ancho de pico (anchura total a la mitad del máximo del pico), θ es el ángulo de Bragg y K es la constante de Scherrer que presenta valores entre 0.62 y 2.8. En ausencia de información precisa sobre la forma del cristallito es comúnmente aceptado emplear valores de K entre 0.89-1 (61). Los patrones de difracción de rayos X para las muestras sintetizadas fueron medidos en un equipo Bruker D-2 Phaser acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15405$ nm) con un incremento de paso de 0.01 s⁻¹ en un ángulo 2θ de 5 a 80° .

3.2.2 Propiedades texturales

La fisorción o adsorción física hace referencia al fenómeno de adherir moléculas de gas a una superficie a una presión menor a la presión de saturación. La atracción entre el adsorbente y el adsorbato es relativamente débil. Las isothermas de adsorción permiten obtener información de las propiedades texturales en un material poroso, en estas se realiza la medición de la cantidad de gas adsorbido versus la presión de Nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K).

Por medio de los datos contenidos en las isothermas de adsorción es posible determinar el valor de área superficial. El área superficial podría medirse a partir de la cantidad de adsorbato presente en la monocapa, simplemente se tendría que conocer el área de la sección transversal media de la molécula de adsorbato. Si

n_m es el número de moles adsorbidos en la monocapa y a es el área de la sección transversal de la molécula adsorbida, el área superficial puede ser medida por medio de la ecuación:

$$A_s = n_m N_A a \quad (3)$$

En la ecuación (3) N_A se refiere al número de Avogadro. El empleo de esta ecuación puede presentar dos inconvenientes. Primero el hecho de cómo llegar a determinar n_m y como se puede medir el valor de a . Una teoría ampliamente empleada para evaluar el área superficial es el método BET (Brunauer, Emmet, Teller), que asume que las moléculas de adsorbato se localizan en dos diferentes sitios específicos locales, uno en la superficie adsorbente y el otro en la parte superior de otra molécula de adsorbato. Se debe tener en cuenta que el área superficial BET está restringida a un intervalo de p/p_s de 0.05 a 0.35 (62) según la transformada lineal. La ecuación BET entonces es:

$$\frac{n_{ad}}{n_m} = \frac{CP}{(p_s - p)[1 + (C-1)(\frac{p}{p_s})]} \quad (4)$$

Donde n_{ad} es la cantidad de adsorbato o volumen de adsorbato y C es la constante BET. Esta ecuación normalmente puede ser reordenada como:

$$\frac{p}{n_{ad}(p_s - p)} = \frac{1}{(n_m C)} + \frac{C-1}{(n_m C) p_s} p \quad (5)$$

Como se mencionó anteriormente, las isotermas son necesarias para realizar las mediciones de adsorción y estas dependen de la estructura porosa del material. Las isotermas se clasifican dentro de seis grupos según la IUPAC (63) como se muestra en la Figura 3.3.

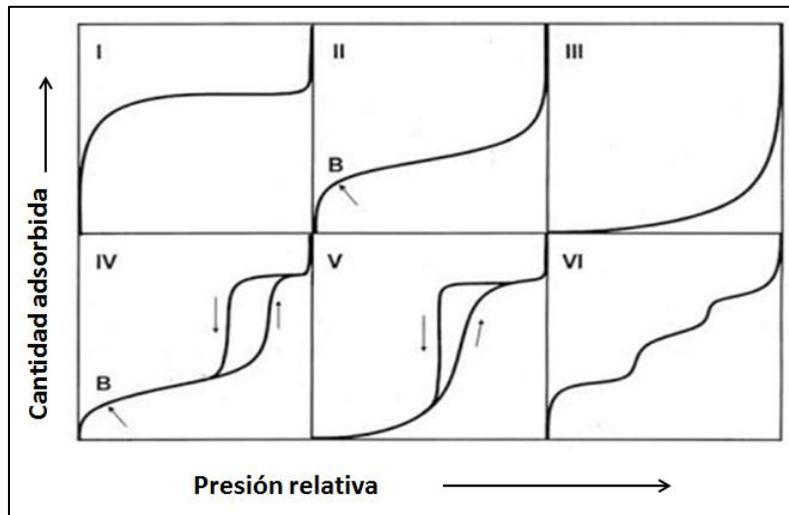


Figura 3.3. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC (63).

Antes de mencionar los tipos de isotermas se debe tener en cuenta que los materiales se pueden clasificar en tres diferentes categorías dependiendo del tamaño promedio de poro.

- Microporos: con tamaños de poro inferiores a 2 nm.
- Mesoporos: tamaño de poro entre 2 nm a 50 nm.
- Macroporos: tamaños de poro superiores a 50 nm.

Los poros pueden presentar formas regulares o irregulares. Las formas geométricas más empleadas para presentar los poros son cilindros, hendiduras (en materiales como arcillas) y huecos entre esferas conectadas. Ahora bien, una vez se haya tenido en cuenta esta clasificación, enseguida se mencionan los tipos de isothermas encontradas según la clasificación de la IUPAC:

Isoterma Tipo I: este tipo de isoterma hace referencia a la isoterma de Langmuir, es cóncava hasta alcanzar un valor de 1 en p/p_s . Las isothermas tipo I son características de sólidos microporosos que tienen una superficie externa pequeña, el límite de adsorción está más limitado por los microporos accesibles que por el área superficial interna.

Isoterma Tipo II: es la isoterma obtenida para adsorbentes no porosos o macroporosos. La isoterma tipo II incorpora la adsorción en monocapa-multicapa. El punto B en esta gráfica muestra que la adsorción de la monocapa ha finalizado y comienza la adsorción en multicapas.

Isoterma Tipo III: esta isoterma es cóncava durante todo el intervalo de presión relativa en el eje de las abscisas, este tipo de isoterma es poco común, pero existen algunos materiales que si la pueden presentar como el polietileno. En este tipo de isothermas la interacción adsorbato-adsorbato juegan un papel importante.

Isoterma Tipo IV: uno de las características que presenta este tipo de isoterma es que tiene un ciclo de histéresis, que está relacionado con la condensación capilar presente en sólidos mesoporosos, el límite de adsorción ocurre en un valor alto de p/p_s . Al inicio de la isoterma al igual que la isoterma Tipo II presenta una adsorción en mono-multicapa también representada por el punto B en la Figura 3.3.

Isoterma Tipo V: este tipo de isoterma es poco común y está relacionada con la isoterma Tipo III en la que la interacción adsorbato-adsorbato es débil. Algunos adsorbentes porosos presentan este tipo de isoterma.

Isoterma Tipo VI: la isoterma tipo VI muestra la adsorción en multicapas por etapas sobre una superficie uniforme no porosa. Cada una de las etapas representa la capacidad de adsorción de la monocapa, en algunos casos es constante durante dos o tres capas de adsorción. De los mejores ejemplos encontrados para este tipo de isoterma se encuentra la de argón y kriptón analizados a la temperatura del nitrógeno líquido.

En materiales porosos una vez alcanzada la adsorción después de la condensación capilar se presenta un ciclo de histéresis que se forma con la desorción del adsorbato y que es debida a la forma de los poros. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC existen 4 tipos de histéresis (64), como se muestra en la Figura 3.4.

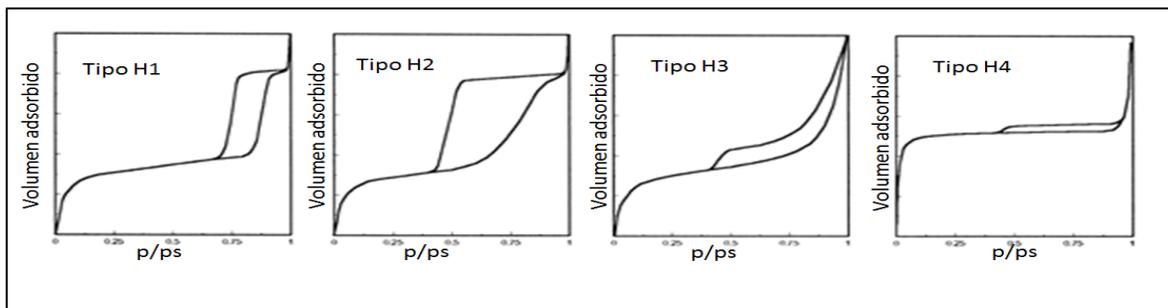


Figura 3.4. Ciclos de histéresis de las isothermas de adsorción usualmente encontradas para la fisisorción de N_2 .

Histéresis Tipo 1 y 2 (H1 y H2): son característicos de sólidos formados por partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o por agregados (consolidados) o aglomerados de partículas esferoidales (no consolidados). En H1 los poros pueden tener forma y tamaño uniforme, mientras, que H2 presenta forma y tamaño de los poros no uniforme. Estos tipos de histéresis generalmente están relacionadas con diferente boca y cuerpo de poro o con un comportamiento desemejante en la adsorción-desorción de los canales cilíndricos a través de los poros.

Histéresis Tipo 3 y 4 (H3 y H4): son usualmente encontradas en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas en forma de rendija o ranura (placas o partículas afiladas). La histéresis H3 tiene forma y tamaño no uniforme y H4 uniforme. Este comportamiento es debido a una adsorción-desorción diferente. Por ejemplo en platos paralelos el menisco es plano y en este caso la condensación no tiene lugar a cualquier presión relativa.

Existen varios métodos para determinar la porosidad por medio de la fisisorción como es el caso del método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (Metodo BJH). En este modelo, en la región de la condensación capilar ($P/P_o > 0.4$) con cada aumento de la presión relativa incrementa el espesor de la capa adsorbida en las paredes del poro. La condensación capilar en los poros tiene un tamaño de núcleo r_c definido por la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{(2\gamma W_m)}{(RT r_c)} \quad (6)$$

Donde r_c representa el radio para poros cilíndricos o la distancia entre las paredes de los poros, γ es la tensión superficial, W_m es el volumen molar. Las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K se realizaron en un equipo marca Quantachrome Autosorb 3B. Antes de llevar a cabo el análisis de área las muestras fueron desgasificadas en vacío (10^{-5} Torr) a 100°C durante 12 horas. Se empleó el método BET para la determinación del área superficial y el método BJH en la desorción para el diámetro promedio de poro.

3.2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja que relaciona la interacción de la luz infrarroja (IR) con la materia ha sido ampliamente usada como una técnica de caracterización de catalizadores heterogéneos. Los análisis de espectroscopia infrarroja pueden dar información acerca de que molécula se encuentra presente en una muestra y a que concentración. Muchos tipos de espectroscopia infrarroja han sido usados pero la más empleada ha sido la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. La espectroscopia infrarroja se divide en tres zonas: IR cercano: $12800-4000\text{ cm}^{-1}$, IR medio: $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ e IR lejano: $400 - 10\text{ cm}^{-1}$.

El espectro infrarrojo es como una huella dactilar de las muestras analizadas mediante esta técnica, los picos de absorción que presenta corresponden a las frecuencias de las vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el sólido; además de esto el tamaño de los picos ayuda a determinar la cantidad de material presente. El empleo de un dispositivo óptico llamado interferómetro permite medir frecuencias infrarrojas simultáneamente y no de forma individual como se usan en otros dispositivos infrarrojos como los instrumentos dispersivos. Para realizar una buena interpretación e identificación es necesario hacer un espectro de frecuencia (una gráfica de la intensidad a cada una de las frecuencias individuales). La señal generada por el interferómetro no puede ser interpretada directamente y por tanto se requiere de una decodificación de las frecuencias individuales que puede conseguirse mediante la utilización de una técnica matemática conocida como transformada de Fourier (65).

Cuando ocurre la interacción de la radiación IR con la materia esta presenta algunas alteraciones que están relacionadas con cambios en el estado vibracional de las moléculas. Pueden identificarse dos categorías de vibraciones que son las de tensión y de flexión. Entonces como las moléculas presentan vibraciones que al ser activadas provocan la absorción de una determinada longitud de onda en el espectro IR, de ahí se puede obtener la información de que moléculas componen una muestra y poder identificarla.

En el momento en que la muestra absorbe la energía de radiación IR esta pasa a un estado excitado, la energía es disipada para volver a recobrar su estado no excitado o estado basal por medio de un aumento en la amplitud del movimiento, promoviendo un alargamiento, giro o flexión de los enlaces que generan el espectro infrarrojo característico de cada muestra (66). Los espectros FTIR de los materiales sintetizados se registraron en un intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} empleando un equipo IRAffinity equipado con un módulo ATR marca Shimadzu.

3.2.4 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

La medición de la energía de banda prohibida es una característica importante en materiales catalíticos debido a que permite determinar las aplicaciones optoelectrónicas de los sólidos. La reflectancia difusa mide el cambio relativo en la cantidad de luz reflejada por una superficie. En el espectro de reflectancia difusa se hace una evaluación de las luces dispersas de un espesor de capa de la muestra y el de un material de referencia y se miden en función a la longitud de onda. Este tipo de análisis se lleva a cabo para obtener información sobre la coordinación en la superficie y determinación de los diferentes estados de oxidación de iones metálicos mediante la comprobación de bandas de transferencia de carga d-d, f-d, oxígeno-iones metálicos (67).

En el momento en que un rayo con un ángulo de luz incide sobre la muestra y se genere el fenómeno de absorción, este rayo incidente puede atravesar la muestra produciendo refracciones y dispersiones en el interior antes de ser re-emitido por el sólido; el ángulo de salida puede tomar cualquier valor siendo estos rayos los que contienen la información espectral del material. Para comprender este tipo de comportamiento se han planteado teorías que intentan describir el fenómeno. Una de las teorías ampliamente utilizada se conoce como teoría de Kubelka – Munk (KM).

La teoría KM funciona muy bien en materiales ópticamente gruesos ya que en estos sólidos más del 50% de la luz es reflejada y tan solo el 20% se transmite. Si se considera entonces que el grosor de la capa es infinito y la interfaz opaca, se logra la ecuación (7):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (7)$$

En que F(R) es una función de remisión. Esta función es calculada a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y por tanto permite determinar los valores de banda prohibida de una muestra cómo se puede observar en la Figura 3.5 en un estudio realizado por Dang y colaboradores (68).

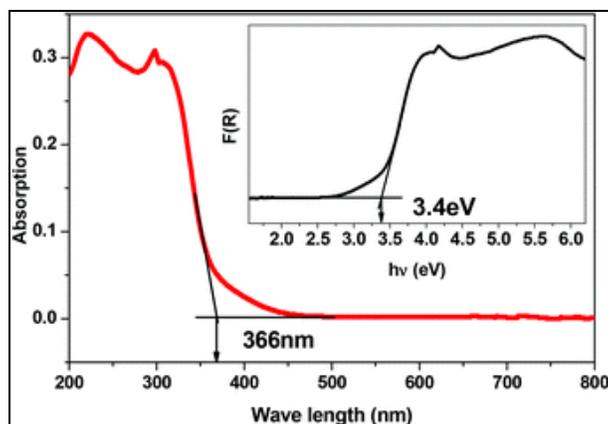


Figura 3.5. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para α -HgBrCl y β -HgBrCl.

Los espectros de reflectancia difusa se determinaron usando un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis Scan Varian, equipado con una esfera de integración que tiene la función de recolectar la luz reflejada por la muestra ya que esta se conecta al detector. El intervalo de medición se realizó en el rango de longitud de onda entre 200 – 800 nm a temperatura ambiente.

3.2.5 Análisis Térmico

El análisis térmico es una herramienta útil a la hora de llevar a cabo la caracterización de materiales catalíticos. Los análisis térmicos son usados para investigar el comportamiento de una muestra como una función de la temperatura, dentro de esta técnica se contempla el análisis termogravimétrico (TGA) y calorimétrico diferencial de barrido (DSC).

En el caso del análisis termogravimétrico se examina los cambios de masa de la muestra con el aumento de la temperatura, debido a que la muestra se apoya en una balanza de precisión o microbalanza, sin embargo no todos los materiales necesariamente exhiben variación de masa, también pueden presentar otros fenómenos como fusión, cristalización, transiciones vítreas, sublimación, vaporización, oxidaciones, reducciones y descomposición. El TGA ayuda a determinar la estabilidad y cinética de los procesos fisicoquímicos que se producen en la muestra; además se debe tener en cuenta que los cambios de masa están fuertemente relacionados con las condiciones experimentales empleadas. La curva del análisis termogravimétrico se representa como una variación de masa expresada en porcentaje en el eje vertical y temperatura en el eje horizontal. La interpretación de los termogramas puede ser facilitado por el cotejo con otras técnicas de caracterización. Muchos equipos actualmente ofrecen el análisis simultáneo TGA-DSC, siendo una ventaja debido a que la muestra empleada para los dos análisis trabaja bajo condiciones idénticas y los datos pueden obtenerse de forma rápida (69).

La calorimetría es una técnica de medición de propiedades térmicas; se establece una conexión entre la temperatura y las propiedades físicas. Dentro de varios tipos de calorímetros una técnica ampliamente usada es la calorimetría diferencial de barrido (DSC por las siglas en ingles). DSC es un análisis térmico que mide la variación de las propiedades físicas de una muestra a lo largo de la temperatura, es decir esta técnica determina la temperatura y el flujo de calor asociados con transiciones del material como una función de la temperatura y el tiempo. Durante un cambio de la temperatura DSC mide una cantidad de calor que puede ser irradiada o absorbida por la muestra mostrando picos endotérmicos o exotérmicos. DSC es una herramienta que supervisa los cambios de las transiciones de fase cuando la temperatura aumenta o disminuye. La cantidad de energía suministrada es igual tanto para el sólido como para una referencia. La

diferencia de energía necesaria para igualar la temperatura de la muestra con la de la referencia sería el calor absorbido o liberado dependiendo el caso (70). En la Figura 3.6 se pueden observar las curvas representativas de un análisis térmico TGA y DSC. Los análisis térmicos se determinaron en un instrumento STA i 1000 TG/DSC, operado en atmósfera dinámica de aire, en un intervalo de 30 a 800°C con un aumento de temperatura de 10°C/min.

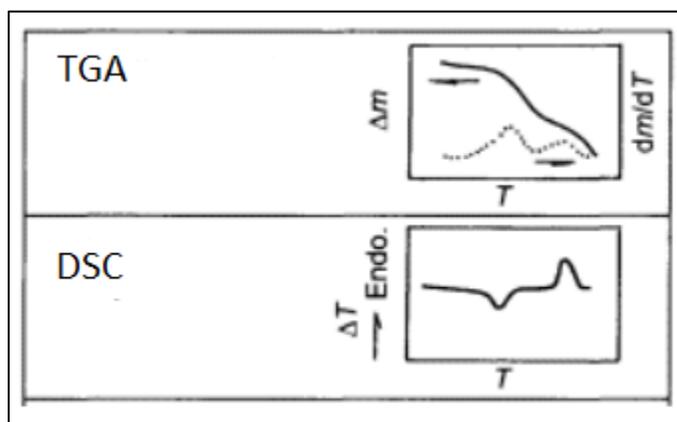


Figura 3.6. Curvas representativas de un análisis térmico.

3.2.6 Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) acoplado a Espectroscopia de energía dispersiva (EDS Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica útil en el momento de examinar y analizar las características microestructurales de los materiales. Las imágenes son obtenidas a alta resolución espacial y un voltaje bajo de aceleración, además el SEM presenta una excelente profundidad de campo que permite un acceso a mayor información de la muestra. El SEM emplea electrones en lugar de luz para formar una imagen.

El haz de electrones es producido en la parte superior del microscopio por un cañón de electrones. En vacío este haz de electrones sigue un camino vertical a través del microscopio, el rayo pasa a través de los campos electromagnéticos y las lentes del equipo que lo enfocan hasta chocar con la muestra produciendo varias señales como rayos X, electrones retrodispersados y electrones secundarios que luego son medidos por el detector para finalmente convertirlas en una señal que se envía a una pantalla donde se puede observar la imagen (71). Los electrones secundarios dan información acerca de la morfología integral, debido a que estos son emitidos desde los átomos que se encuentran en la superficie. Los electrones retrodispersados permiten conocer algunas características del interior de la muestra, en este caso el contraste de la imagen es producido por el número atómico de los elementos en el material.

Finalmente la interacción de la materia con el haz de electrones conlleva a la emisión de una placa de rayos X. Los rayos X emitidos tienen una energía característica y la detección y medición de esta energía permite el análisis elemental (espectroscopia de energía dispersiva o EDS por sus siglas en inglés). El análisis EDS puede dar información semicuantitativa de una manera rápida. Las señales EDS son específicas de cada elemento presente en la muestra, estas señales son recolectadas por un detector especial que tiene la capacidad de cambiar cada señal en un pulso específico que es comparado con la base de datos que contiene los elementos de la tabla periódica. Los análisis SEM/EDS de los catalizadores se realizaron en un equipo JEOL modelo 7600F acoplado a un detector Oxford X-MAX 20 mm² de ventana para el microanálisis de espectroscopia de energía dispersiva operado a 30 KV.

3.2.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM por siglas en inglés transmission electron microscopy)

Una de las principales virtudes de la microscopia electrónica de transmisión para la caracterización de la estructura de los materiales, es que presenta alta resolución proporcionada por los haces de electrones acelerados a alto voltaje con una longitud de onda eficaz. A diferencia de la microscopia electrónica de barrido el haz de electrones en el TEM atraviesa la muestra.

Los microscopios electrónicos de transmisión constan de un sistema de iluminación, un sistema de lente objetivo, el sistema de magnificación, el sistema de recolección de datos y un sistema de análisis químico. Un cañón de electrones sirve como sistema de iluminación, este generalmente emplea LaB_6 o un filamento de tungsteno como una fuente de emisión termoiónica o utiliza una fuente de emisión de campo que presenta una alta densidad de corriente y una buena coherencia del haz (72). Una vez el haz de electrones formado a partir del cañón pasa por la muestra se puede obtener dos tipos de imágenes. Una de ellas es si la imagen se forma a partir del haz transmitido y este haz no ha sufrido dispersión, en este caso la imagen de la muestra es oscura sobre un fondo brillante. La otra se forma a partir de los electrones dispersados, de la que se obtiene una imagen clara del material sobre un fondo oscuro. Estas técnicas son denominadas de campo claro y de campo oscuro respectivamente, siendo el campo claro el más ampliamente utilizado.

Las lentes o sistemas de lente objetivo son necesarias debido a que crean un campo magnético que dirige y enfoca el haz de electrones hacia la muestra, además dentro del microscopio electrónico existe un sistema de vacío que evita que los electrones puedan ser desviados y así una vez hayan interactuado con la muestra se pueda hacer el registro de la imagen por medio de un ordenador. Un TEM contiene 3 tipos de lentes: las lentes condensadoras que son las encargadas de la formación inicial del haz, las lentes objetivo que enfocan el haz sobre la muestra y por último las lentes de proyección que se centran en expandir el haz reflejado hacia la pantalla. Para realizar el análisis de microscopia electrónica de transmisión se empleó un equipo JEOL JEM – 2100F equipado con un cañón de emisión de campo, que opera a 200 KV.

3.2.8 Fluorescencia

La fluorescencia es un proceso en que la molécula susceptible emite luz a partir de los estados electrónicos excitados originados por mecanismos físicos, químicos o mecánicos. La generación de luminiscencia de la molécula que se origina a partir de la excitación con luz UV o Visible se denomina fotoluminiscencia. La fotoluminiscencia puede dividirse en dos categorías denominadas fluorescencia y fosforescencia, que dependen de la trayectoria de la emisión y de la configuración electrónica de los estados excitados. La fluorescencia es una propiedad que tienen algunos átomos o moléculas para absorber luz a una longitud de onda particular, para luego emitirla a una longitud de onda más larga en un tiempo corto que es denominado tiempo de vida de la fluorescencia. En el caso de la fosforescencia esta presenta un proceso muy parecido pero tiene un tiempo de vida útil mayor de los estados excitados.

La fluorescencia contempla tres eventos importantes: la excitación de la molécula por un fotón incidente (1×10^{-15} segundos), la relajación de la vibración de los electrones en estado excitado que es más lenta (1×10^{-12} segundos) y finalmente la emisión del fotón con una longitud de onda más larga y el retorno de la molécula al estado basal con una velocidad de 10^{-9} segundos. El estudio de la fluorescencia ofrece una posibilidad para determinar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), debido a que esta técnica muestra una alta selectividad y sensibilidad. Existen dos métodos por los cuales se puede lograr la detección de radicales hidroxilo uno de ellos implica la hidroxilación de un sustrato aromático que forma un cromóforo fluorescente y otro se basa en el fenómeno de transferencia de energía de la resonancia de fluorescencia. Siendo el primero el más ampliamente empleado debido a la facilidad del análisis (73).

Para poder realizar la medición de radicales hidroxilo utilizando un sustrato aromático, se ha empleado ácido tereftálico que sirve como captador de OH ya que no reacciona con otro tipo de radicales como O_2^- , HO_2 y H_2O_2 . El ácido tereftálico reacciona con los radicales hidroxilo formando ácido 2-hidroxitereftálico que presenta fluorescencia. En este caso las moléculas de ácido tereftálico son irradiadas con luz UV generando ácido hidroxitereftálico que emiten luz a $\lambda=425$ nm (74). En el análisis los espectros del ácido fueron medidos en un espectrómetro de fluorescencia SCINCO FS-2. La reacción se realizó con ácido tereftálico (5×10^{-4} M) que se disolvió en una solución $H_2O/NaOH$ (2×10^{-3} M), posterior a esto se adicionaron 100 mg de fotocatalizador, la suspensión obtenida fue mantenida en agitación bajo condiciones oscuras durante 30 min. Después se procedió a irradiar la suspensión con una lámpara Pen-Ray de luz UV (254 nm; 4.4 mW cm^{-2}) durante 30 min, tomando alícuotas cada 5 min. La reacción sin presencia de fotocatalizador (fotólisis) se llevó a cabo bajo las mismas condiciones. Los espectros de emisión de la solución irradiada fueron analizados por PL (315 nm de excitación).

3.3 Actividad fotocatalítica

3.3.1 Sistema de degradación

La actividad fotocatalítica de los sólidos MgAlSn se evaluó en la degradación de fenol y con el material MgAlSn 15% se realizó la descomposición de naproxeno. Las reacciones de actividad a temperatura ambiente de los sólidos sintetizados se realizaron en un reactor de vidrio con chaqueta de enfriamiento, en el que 0.1 g de los catalizadores MgAl y MgAlSn (5, 10, 15 y 20%) se suspendieron en 200 mL de una solución acuosa de fenol 40 ppm y para el sólido MgAlSn 15% en naproxeno 20 ppm. El material suspendido se dejó en agitación durante 120 min hasta asegurar el equilibrio adsorción – desorción. Durante la reacción se mantuvo constante el burbujeo de aire de 1 L/min y la agitación a 700 rpm como se muestra en la Figura 3.7.

Una lámpara Pen-Ray con luz UV (254nm) se puso en contacto con la solución después de haberse realizado la prueba de adsorción. El reactor está diseñado de tal manera que la lámpara UV queda completamente sumergida en la solución. Usando un filtro se tomaron alícuotas de 4 ml cada 30 minutos para realizar un seguimiento del proceso de degradación de la molécula de fenol y naproxeno hasta culminar en 3 horas de exposición con la lámpara. La evolución de la concentración de la molécula en función del tiempo se monitoreó mediante espectroscopia UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro Cary 100 siguiendo la banda de absorción a 268nm para fenol. Las reacciones de evaluación fotocatalítica de los sólidos sintetizados fueron comparadas con la del óxido de titanio comercial Degussa P-25 (D-P25) usando las mismas condiciones experimentales.

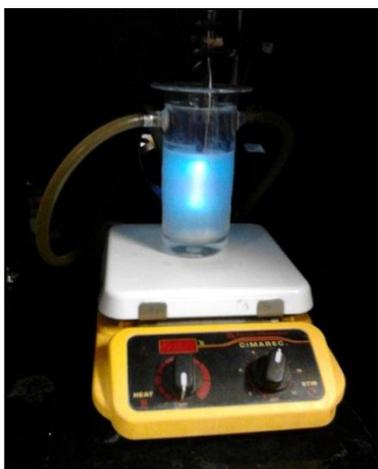


Figura 3.7. Sistema de reacción para la degradación de contaminantes orgánicos.

3.3.2 Determinación de carbón orgánico total (TOC por sus siglas en inglés)

Las muestras evaluadas en la degradación de fenol y naproxeno fueron medidas por el análisis de carbón orgánico total (TOC) con el fin de verificar la degradación de las moléculas antes mencionadas. Esta técnica proporciona una medida rápida, cuidadosa y directa del contenido orgánico. El método se basa en una oxidación catalítica a 680°C que como producto de la combustión genera agua que se vaporiza y elimina por medio de la condensación, el otro producto de interés es el carbón (orgánico e inorgánico) que se oxida a CO₂. El CO₂ producido es transportado mediante una corriente de aire y es medido por un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR). Para este caso particular el carbón inorgánico o carbón purgable es eliminado mediante la acidificación de la muestra y una posterior agitación dejando como resultado la medición del carbón orgánico o carbón orgánico no purgable (NPOC). De esta manera la muestra acidificada y agitada se introduce en el tubo de combustión sin remanentes de carbón inorgánico para así poder generar la oxidación y próxima formación de CO₂ proveniente del carbón orgánico (75).



Figura 3.8. Equipo para la medición de carbón orgánico total.

Las mediciones de las alícuotas de la reacción se realizaron en un equipo Shimadzu TOCV CSH con detector de infrarrojo no dispersivo Figura 3.8.

3.3.3 Sistema de producción de hidrógeno

La reacción de producción de hidrógeno para los sólidos CdS/MgAl se llevó a cabo empleando un reactor de vidrio cerrado herméticamente en el que se adicionaron 200 mL de una solución metanol-agua con una relación de volumen 1:1 y 25 mg de fotocatalizador como se muestra en la Figura 3.9. Una lámpara Pen-Ray con luz UV (254 nm) encapsulada en un tubo de cuarzo se introdujo dentro de la solución para proporcionar la radiación. La reacción se mantuvo en agitación durante todo el tiempo de reacción.

La cantidad de hidrógeno que se iba produciendo con el tiempo de reacción se midió en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8A equipado con un detector de conductividad térmica y con una columna mg 5A 2.25 empleando N₂ como gas de arrastre. El gas producido dentro del sistema cerrado de reacción se monitoreo dentro del cromatógrafo de gases a intervalos de tiempo de 1 hora hasta alcanzar 7 horas de reacción de producción de hidrógeno. Se realizó una prueba de fotólisis para saber qué tan eficiente eran los catalizadores con respecto al empleo de simplemente la lámpara en la solución de metanol-agua.

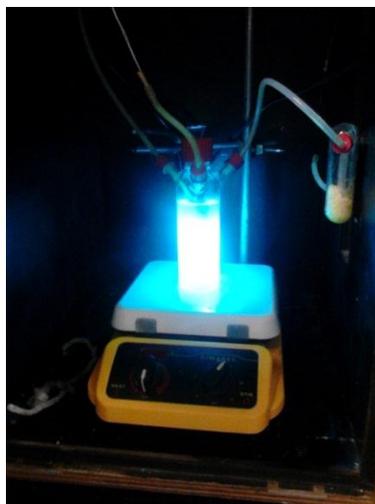


Figura 3.9. Sistema de reacción para la producción de hidrógeno.

3.3.4 Sistema de reducción de 4-Nitrofenol

Las reacciones a temperatura ambiente de actividad fotocatalítica de los sólidos sintetizados en la reducción de 4-Nitrofenol se realizaron en un reactor de vidrio con chaqueta de enfriamiento adicionando 200 mL de la solución de 10 ppm de 4-Nitrofenol, 200 mg de sulfito de sodio (Na_2SO_3) y 50 mg del fotocatalizador (MgAl, CdS/MgAl y CdS) como se observa en la Figura 3.10.

En primera instancia se tomaron muestras de la mezcla del 4-Nitrofenol con el sulfito de sodio y de la mezcla de 4NF, Na_2SO_3 y del sólido en suspensión en condiciones oscuras para medir la adsorción del catalizador en la solución. La lámpara con luz UV (254 nm – 4.4 mW) se puso en contacto con la solución después de haberse realizado la prueba de adsorción y usando un filtro se tomaron alícuotas de 4 mL cada 30 minutos para realizar un seguimiento del proceso de reducción de la molécula de 4-Nitrofenol hasta culminar en 4 horas de exposición con la lámpara. La evolución de la cantidad de 4-NF reducido fue estimada analizando las muestras tomadas mediante espectroscopia UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro Cary 100 siguiendo la desaparición de la banda de absorción a 400 nm y la aparición de una nueva banda alrededor de 300 nm.



Figura 3.10. Sistema de reducción de 4-Nitrofenol.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados y Discusión MgAlSn

4.1.1 Caracterización de materiales MgAlSn

4.1.1.1 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras MgAl y MgAlSn (5, 10, 15 y 20%) se muestran en la Figura 4.1.1a. Como se puede observar en los difractogramas los materiales presentan picos característicos de los hidróxidos dobles laminares de acuerdo a la carta JCPDS 22-0700 que se obtuvo para compuestos tipo hidrotalcita (76). Los picos de difracción se ajustan a una red hexagonal con simetría romboédrica R-3m (77,78). Las reflexiones características (003) y (110) presentes en ángulos 2θ a 11.6° y 60.7° corresponden al espaciado basal y la distancia entre cationes respectivamente. Los parámetros de red se calcularon a partir de la posición del primer pico que se encuentra alrededor de $2\theta = 11^\circ$ como $c = 3d_{(003)}$ y del primer pico del doblete que aparece alrededor de $2\theta = 60^\circ$ como $a = 2d_{(110)}$ (79). El parámetro de red c está estrechamente relacionados con la distancia del espaciado interlaminar que puede estar definido por el tamaño del anión y el grado de hidratación del material laminar, mientras que el parámetro de red a se refiere a la distancia entre cationes en la red. Además de la formación de la hidrotalcita en el difractograma se puede apreciar la formación de segregados de estaño (SnO_2) que incrementa con el aumento del contenido de estaño en la lámina.

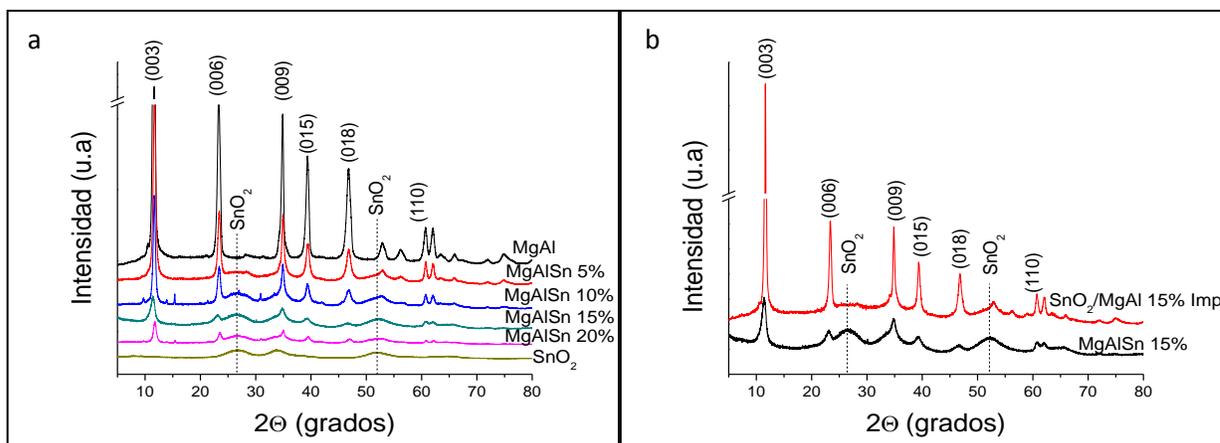


Figura 4.1.1. a) Patrones de difracción de Rayos X de MgAl, MgAlSn y SnO_2 , b) comparación de los patrones de difracción de rayos X para MgAlSn 15% y SnO_2/MgAl 15% Impregnación.

Las bandas alrededor de 26.5° y 52° puede ser debido a la formación de segregados de SnO_2 sobre los cristalitas de la estructura laminar y a la amorfización del material, es decir a su desorden estructural, generando una reorganización que hace que las propiedades del material compuesto sean diferentes a los componentes individuales de SnO_2 y MgAl (80).

En la Figura 4.1.1b se hace una comparación del material MgAlSn 15% sintetizado *in situ* y el sólido SnO_2/MgAl 15% impregnado. Como se puede observar en el material *in situ* existe una disminución de la cristalinidad en comparación a la muestra impregnada. Esta disminución de la cristalinidad en el material preparado *in situ* puede estar asociada a un mejor contacto entre las fases de MgAl y SnO_2 ocasionando una modificación de la superficie del material laminar por la presencia de los segregados de SnO_2 , además puede deberse a que los cristalitas de SnO_2 obstaculizan el crecimiento de las partículas de MgAl (81). En la

impregnación el SnO₂ no ocasiona la modificación de la superficie de MgAl manteniendo la cristalinidad y obteniendo tamaños de cristalito más grande en comparación a los materiales compuestos MgAlSn.

Los valores calculados para los parámetros de red están reportados en la Tabla 4.1.1. En la tabla se puede observar que hay un pequeño aumento en el parámetro de red *a* con el incremento del contenido de SnO₂ en los sólidos MgAlSn sintetizados, sin que este aumento sea tan significativo para suponer que exista incorporación del metal Sn⁴⁺ en la red en los materiales MgAlSn al 5, 10, 15 y 20% sintetizados *in situ*.

Tabla 4.1.1. Propiedades estructurales, texturales y actividad fotocatalítica en la degradación de fenol de los sólidos MgAlSn.

Catalizador	Parámetros de red		Tamaño de cristalito* (Å)	S _{BET} (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Porcentaje de Sn (wt%)	Energía de Banda Prohibida (eV)	Degradación de Fenol después de 3 horas (%)
	a (Å)	c (Å)						
MgAl	3.046	22.771	267.3	33	18	-	5.25	-
MgAlSn 5%	3.046	22.762	195.3	87	35	5.11	4.23	48
MgAlSn 10%	3.047	22.754	183.2	99	61	10.8	4.09	60
MgAlSn 15%	3.049	22.744	130.0	111	24	18.4	4.06	80
MgAlSn 20%	3.049	22.754	131.4	149	34	--	3.92	75
SnO ₂ /MgAl 15%	3.046	22.779	276.3	60	62	--	4.45	57
D-P25			210 ^a	50 ^b	--	--	3.2 ^b	36

* Tamaño de cristalito medido para el plano (003)

^{a,b} valores tomados desde la literatura (82,83).

En el caso del parámetro de red *c* no existe variación del valor lo que aseguraría que no hay una modificación en la distancia interlaminar del material tipo hidrotalcita. El sólido impregnado SnO₂/MgAl presenta parámetros de red similares a los mostrados para el material base MgAl teniendo en cuenta que la impregnación de SnO₂ en el HDL no ocasiona una modificación superficial de MgAl. En la Tabla 4.1.1 también se reporta el tamaño de cristalito medido mediante la ecuación de Scherrer. En esta se puede apreciar que existe una disminución en el tamaño de cristalito a medida que aumenta el contenido de SnO₂ en el material laminar sugiriendo una mejor dispersión de las partículas del óxido metálico en el material tipo hidrotalcita (84).

4.1.1.2 Análisis textural

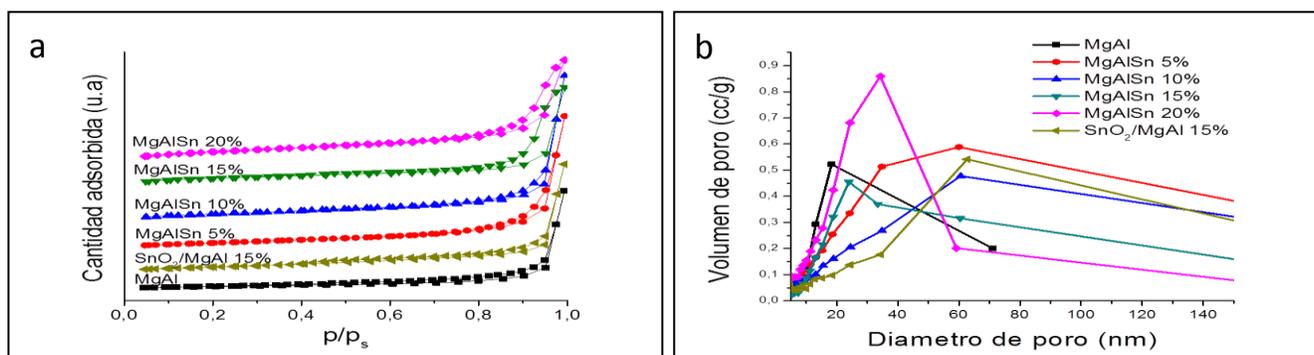


Figura 4.1.2. a) Isothermas de adsorción para MgAl, MgAlSn y SnO₂/MgAl 15%. b) distribución tamaño promedio de poro de los materiales sintetizados.

La Figura 4.1.2a muestra las isothermas de adsorción de los materiales MgAl, MgAlSn (5, 10, 15 y 20%) y el sólido impregnado SnO₂/MgAl 15%. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC las muestras indican la presencia de isothermas tipo IV que corresponden a materiales mesoporosos con ciclo de histéresis H3 (85) asociada a partículas similares a placas que generan poros en forma de rendija. La microporosidad en estas muestras es pequeña como se puede apreciar por una curva plana y ligeramente cóncava a presiones relativas bajas (80).

En la Figura 4.1.2b se puede apreciar la distribución de tamaño de poro medido para los materiales MgAl, MgAlSn y SnO₂/MgAl 15%. En esta gráfica se ve que el diámetro de poro de los sólidos MgAl, MgAlSn 5%, MgAlSn 15% y MgAlSn 20% es de 18, 35, 24 y 34 nm respectivamente, encontrándose dentro de la clasificación de mesoporos (2-50 nm). Sin embargo los materiales MgAlSn 10% y SnO₂/MgAl 15% presentan diámetros de 61 y 62 nm que podrían entrar dentro de la clasificación de macroporos (> 50 nm), lo que sugeriría que estos dos últimos sólidos se encuentran en la región macro/mesoporoso (86) y que podría corresponder a los materiales de forma separada o a la región interfacial entre la hidrotalcita y el óxido de estaño.

En la Tabla 4.1.1 se reportan los valores de área superficial específica de los materiales sintetizados. Se puede observar que con el incremento del contenido de SnO₂ existe un incremento en el área superficial S_{BET}; esto probablemente puede ser originado por las perturbaciones causadas por el estaño durante el proceso de síntesis del material laminar, además por la presencia de óxidos amorfos en la superficie del HDL (87). El sólido impregnado SnO₂/MgAl 15% muestra un área superficial superior al material base MgAl; sin embargo este no es lo suficientemente alto en comparación a MgAlSn 15% posiblemente debido a una mejor dispersión de la fase activa en el material laminar durante el proceso de síntesis *in situ* (88). Además la presencia de tamaños de cristalito más grande en el sólido impregnado provocaría una disminución en el área superficial del material.

4.1.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

En la Figura 4.1.3 se muestran los espectros FTIR de los materiales MgAl, SnO₂ y de los sólidos MgAlSn con 5, 10, 15 y 20% de semiconductor.

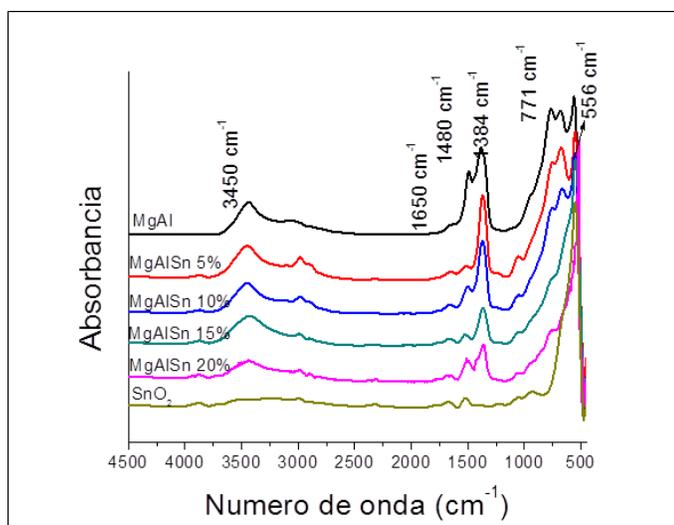


Figura 4.1.3. Espectros FTIR de los sólidos MgAl, MgAlSn y SnO₂ secos a 100°C.

En los espectros FTIR mostrados en la Figura 4.1.3 se puede observar que en el intervalo de $1200 - 500 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran vibraciones características de Metal-Oxígeno M-O y Metal - Hidroxilo M-OH en la lámina, específicamente a un número de onda de 771 cm^{-1} se encuentran modos vibracionales Al-OH (89). A medida que se adiciona estaño a las muestras se puede apreciar una disminución de la intensidad de las bandas que puede ser causada por una pérdida en la cristalinidad como sugiere el análisis de DRX. Además con el aumento del contenido de estaño en las muestras MgAlSn la banda alrededor de 556 cm^{-1} que corresponde a vibraciones Sn-O se hace cada vez más intensa (90).

Una banda de absorción intensa a 1384 cm^{-1} es atribuida a modos vibracionales ν_3 de iones CO_3^{2-} (estiramiento asimétrico) localizados en la región interlamina (91). Esta banda se hace menos intensa con la presencia de SnO_2 en la lámina. Por tanto una disminución en esta banda por efecto del óxido de estaño puede estar asociada a la pérdida en la cristalinidad en los materiales. Cerca de la banda de absorción a 1384 cm^{-1} , se puede ver un pequeño hombro a 1480 cm^{-1} que puede ser asignado a una disminución en la simetría del anión carbonato (sitio de división de grupo) (92), debida a la interacción de iones CO_3^{2-} mono o bidentados con la lámina. Para el sólido MgAl se observa un pequeño pico a 1650 cm^{-1} asociado a las moléculas de agua adsorbidas (93). Además un hombro cercano a 3000 cm^{-1} puede estar relacionado con enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los aniones carbonato en la región interlamina (94).

Alrededor de 3450 cm^{-1} se pueden apreciar vibraciones atribuidas al estiramiento y deformación de grupos hidroxilo presentes en las láminas tipo brucita (95). Vale la pena señalar que estos grupos OH se encuentran triplemente coordinados cuando no se están en el borde de los cristales (96).

4.1.1.4 Reflectancia Difusa

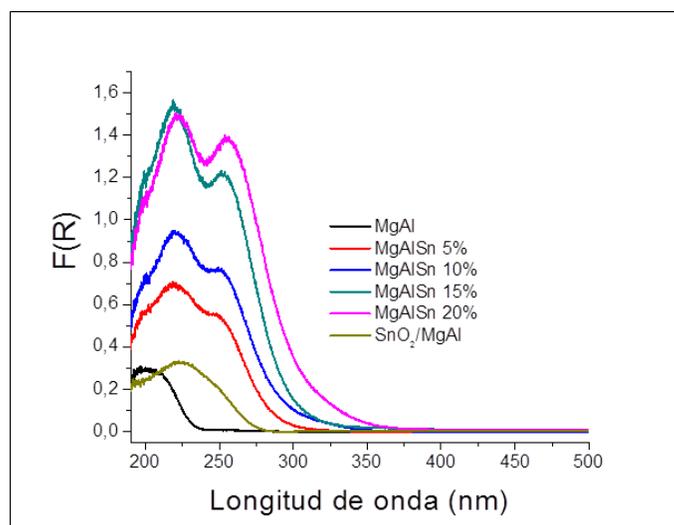


Figura 4.1.4. Espectro de Reflectancia Difusa UV-Vis de los materiales MgAl, MgAlSn 5%, MgAlSn 10%, MgAlSn 15%, MgAlSn 20% y SnO₂/MgAl 15%.

El estudio de los espectros UV-Vis son una excelente herramienta que proporciona información acerca de las propiedades ópticas de los fotocatalizadores. Los valores de energía de banda prohibida de los HDL calculados a partir de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (Figura 4.1.4) se muestran en la Tabla 4.1.1. Se puede observar que con un alto contenido de SnO₂ la energía de banda prohibida disminuye desde 5.25 eV para MgAl a 3.92 eV para MgAlSn 20%. En los materiales que contienen óxido de estaño y que fueron

sintetizados *in situ* se puede apreciar un aumento en la intensidad con el incremento del contenido de SnO₂ en el material compuesto, que puede ser ocasionado por una mayor absorción de fotones de luz (97).

En los espectros de los materiales MgAlSn se observan dos picos. Alrededor de 220 nm un pico que puede ser asignado a transiciones de transferencia de carga O²⁻ → Sn⁴⁺ de los iones de estaño en una coordinación tetraédrica (98) como parte de regiones amorfas de los cristalitas de SnO₂ (99) y el segundo pico que se encuentra cercano a 252 nm puede estar relacionado con especies hexacoordinadas de estaño (posiblemente enlaces Sn-O-Sn) en el material laminar (78). Estos resultados pueden ser correlacionados con los patrones de DRX que muestran la presencia de SnO₂. El material impregnado presenta un corrimiento hacia el rojo con respecto al material base MgAl. En SnO₂/MgAl 15% se puede observar la presencia del pico alrededor de 220 nm pero no es evidente la banda a 252 nm, esto podría sugerir que existen transiciones de transferencia de carga de oxígeno a los iones de estaño asociada a óxido de estaño amorfo, sin embargo como no hay presencia de la señal a 252 nm se asume que se inhibe la hexacoordinación de las especies Sn-O-Sn en el material SnO₂/MgAl 15%. Además el valor de energía de banda prohibida en el material impregnado es mayor que el que presenta MgAlSn 15%, haciendo del sólido sintetizado *in situ* un catalizador más eficiente en la reacción de degradación.

4.1.1.5 Análisis termogravimétrico

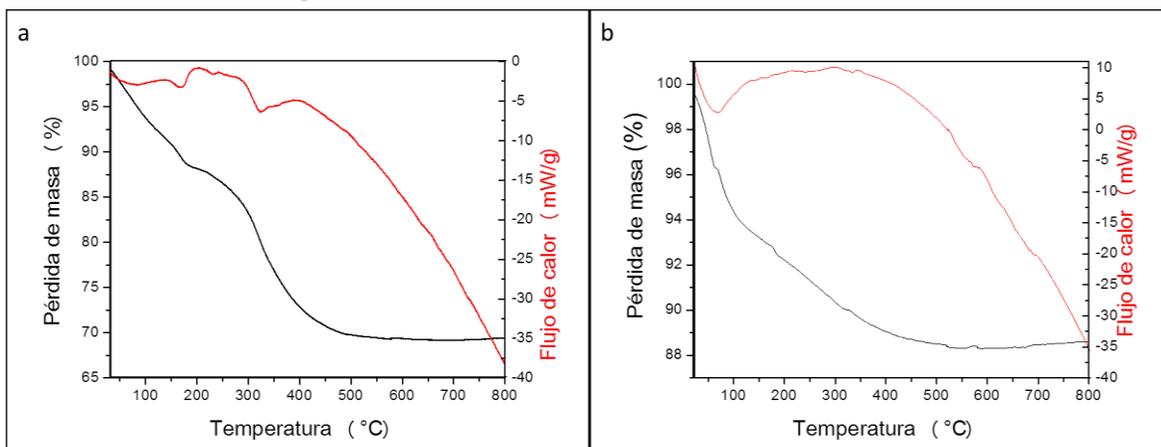


Figura 4.1.5. Análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial (TG-DSC) de a) MgAlSn 15% y b) SnO₂.

El análisis termogravimétrico de las muestras se realizó bajo una atmosfera de aire con un flujo de 5 ml/min en el intervalo de temperatura de 30°C a 800°C como se muestra en la Figura 4.1.5. En la Figura 4.1.5a se puede apreciar la pérdida de peso alrededor del 15% y 30% en una temperatura de 100°C a 190°C y de 200°C a 400°C respectivamente. La primera pérdida de peso está relacionada con una liberación del agua débilmente adsorbida y a la que está presente en la región interlaminar de la hidrotalcita (100). En el segundo intervalo de 200°C a 400°C se asume un proceso de descarbonatación, además simultáneamente ocurre una deshidroxilación y deshidratación desde la red del HDL (101). El análisis calorimétrico diferencial también mostrado en rojo en la Figura 4.1.5a respalda el análisis termogravimétrico al exponer dos picos endotérmicos que corresponden a la pérdida de agua débilmente adsorbida y a la descarbonatación y deshidroxilación de la lámina (102).

A una temperatura superior de 400°C ocurre un colapso de la estructura laminar generado por la pérdida simultanea de grupos hidroxilos y los iones carbonatos (103), sin embargo a esta temperatura de calcinación es posible generar de nuevo las hojas en el HDL por rehidratación. A temperaturas mayores a los 600°C se

genera un proceso irreversible debido a la formación de una fase espinela $MgAl_2O_4$ en que las láminas ya no pueden ser recuperadas (104). El análisis termogravimétrico para SnO_2 (Figura 4.1.5b) tiene una pérdida de peso del 20% en el intervalo de temperatura de $30^\circ C$ a $350^\circ C$ con un pico endotérmico alrededor de $62^\circ C$ relacionada con la pérdida de agua y agentes surfactantes presentes en la síntesis del sólido.

4.1.1.6 Análisis SEM/EDS

En la Tabla 4.1.1 se reportan los contenidos de Sn en los materiales sintetizados obtenidos por EDS. Se puede ver que el contenido de estaño de los materiales compuestos MgAlSn fueron 5.11, 10.8 y 18.4 por ciento en peso para MgAlSn 5%, MgAlSn 10% y MgAlSn 15% respectivamente.

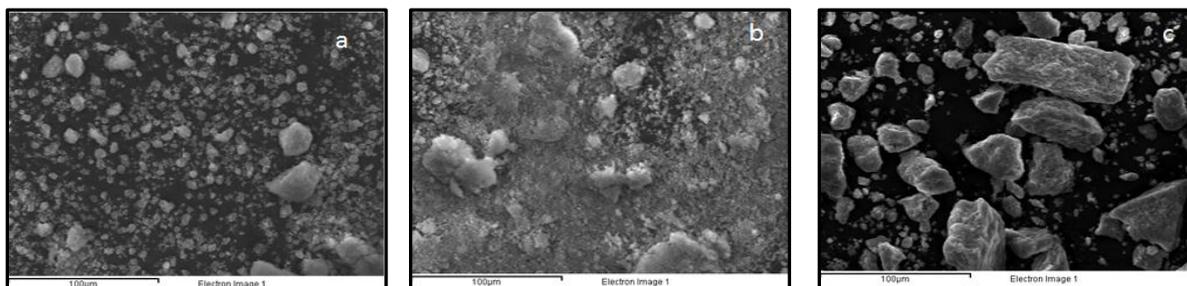


Figura 4.1.6. Imagen SEM de los catalizadores a) MgAlSn 5%, b) MgAlSn 10%, c) MgAlSn 15%.

La Microscopia electrónica de barrido fue usada para estudiar la morfología de los materiales como se ve en la Figura 4.1.6. Las imágenes muestran la formación de SnO_2 amorfo en las partículas del hidróxido doble laminar a medida que incrementa el contenido de estaño. Según lo reportado por Dvininov y colaboradores esta alta porosidad en SnO_2 se mezcla íntimamente con el material tipo hidrotalcita (78). Además, se podría decir que las diferentes cantidades de SnO_2 en el HDL es el responsable del incremento en el área superficial específica de los sólidos (105) generado por una alta dispersión del semiconductor y por tanto una disminución en el tamaño de cristalito (medido mediante la ecuación de Scherrer) con el aumento del contenido de óxido de estaño.

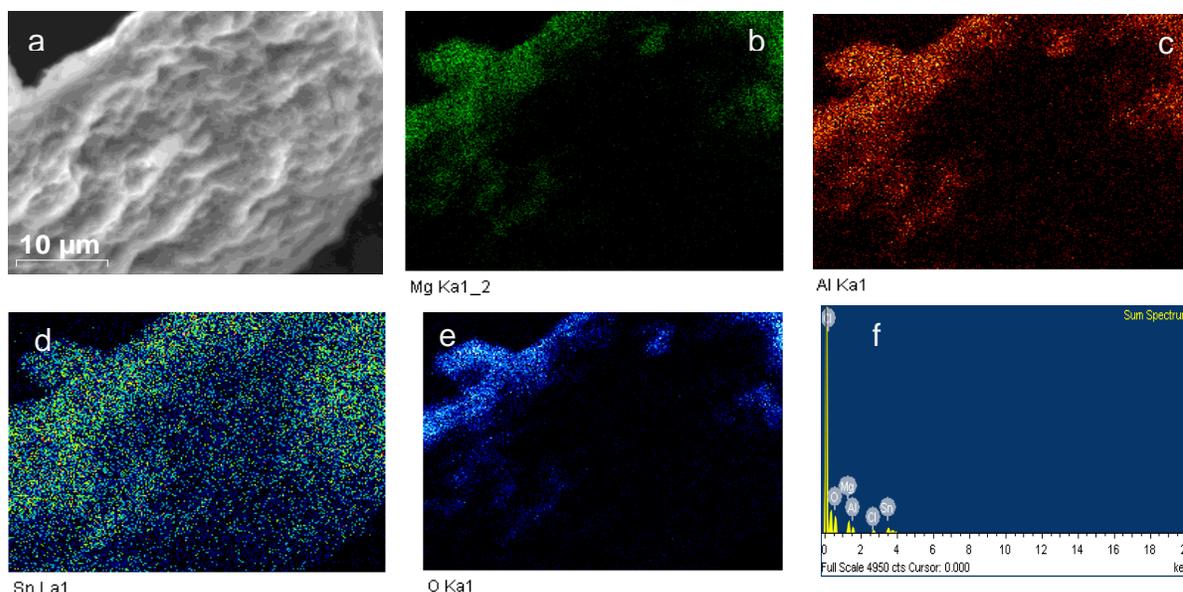


Figura 4.1.7. Imagen SEM/EDS: a) imagen SEM de MgAlSn 15%, b) Mapeo elemental de Mg, c) Mapeo elemental de Al, d) Mapeo elemental de Sn, e) Mapeo elemental de O y f) Espectro EDS correspondiente.

Para verificar que tan disperso se encuentran las partículas de SnO₂ en el material laminar se llevó a cabo un análisis SEM/EDS con mapeo elemental del sólido MgAlSn 15% como se puede observar en la Figura 4.1.7. En la Figura 4.1.7d se observa que el estaño presente en la región en que se tomó la imagen SEM se encuentra disperso homogéneamente y no muestra presencia de aglomerados de estos en la estructura laminar (106, 107). La composición química para Mg y Al mostrada en la Figura 4.1.7b-c también indica una uniformidad en la distribución de estos metales, así como en la Figura 7f el espectro EDS confirma la presencia de los metales Mg, Al y Sn.

4.1.1.7 Análisis TEM

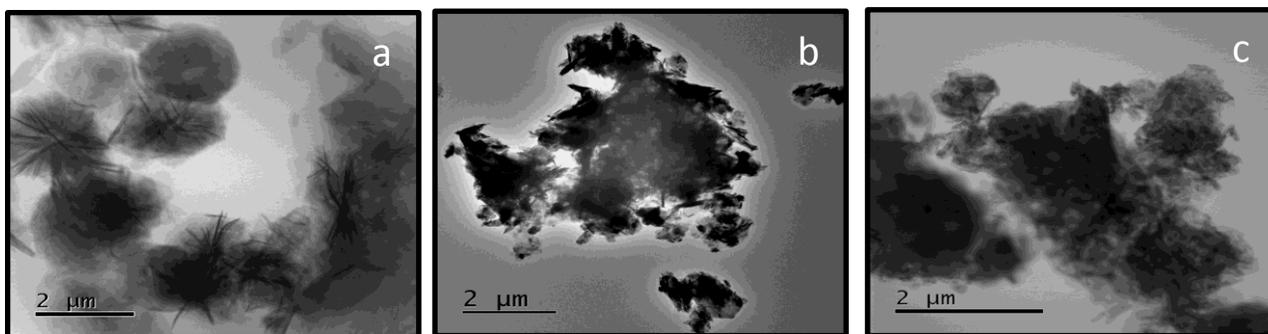
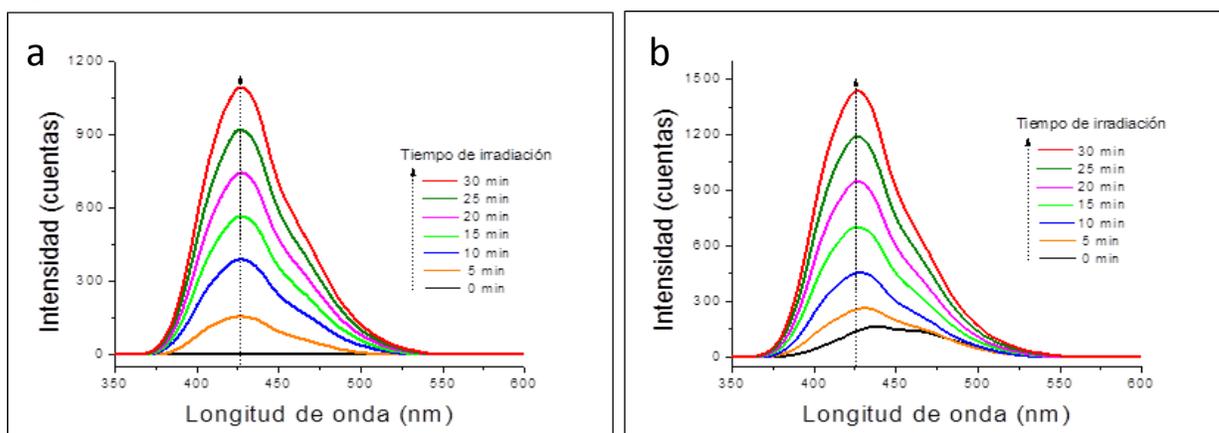


Figura 4.1.8. Imágenes TEM de a) MgAl, b) MgAl 10% y c) MgAl 15%.

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de las muestras MgAl, MgAlSn 10% y MgAlSn 15% se presentan en la Figura 4.1.8. En el caso del material MgAl puede verse una interacción de borde a cara de la estructura de HDL que resulta en un “castillo de naipes”, que aparece como un agregado esférico altamente poroso (108) o como en forma similar a una aguja debida a la débil atracción entre las capas laminares (109). En los materiales que tienen 10 y 15% de SnO₂ también se observa la formación de agujas.

4.1.1.8 Fluorescencia

El análisis para poder determinar la presencia y generación de radicales hidroxilo (·OH) en la superficie del material más activo MgAlSn 15% y del material base MgAl fue desarrollado empleando la técnica de fluorescencia. El catalizador fue suspendido en una solución de ácido tereftálico (5×10^{-4} M) manteniendo la agitación durante todo el proceso de reacción. El sólido suspendido en la solución fue iluminado con una lámpara Pen-Ray de luz UV (254 nm) durante 30 min tomando una alícuota cada 5 minutos durante el periodo de iluminación. La fluorescencia se realizó para llevar a cabo un espectro de emisión excitado a 315 nm.



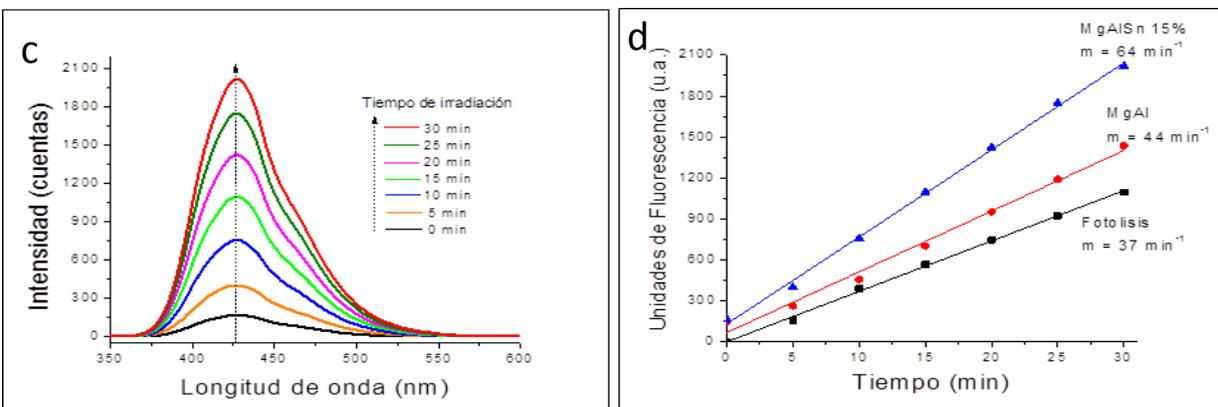


Figura 4.1.9. Seguimiento por espectroscopia de fluorescencia ($\lambda=315$ nm) para cuantificar la presencia de radicales hidroxilo (OH^\cdot) en a) fotólisis, b) MgAl, c) MgAlSn 15% y d) seguimiento de la banda a 425 nm.

Como se muestra en la Figura 4.1.9a-c existe un incremento gradual en la fluorescencia a medida que aumenta el tiempo de exposición a la lámpara, indicando un máximo de intensidad en el pico alrededor de 425 nm. Esto podría sugerir que con el tiempo de iluminación se van formando más radicales hidroxilo que reaccionan con el ácido tereftálico generando ácido 2-hidroxitereftálico. Como es bien sabido los compuestos aromáticos son oxidados por la presencia de radicales hidroxilo y por tanto este tipo de materiales son promisorios para ser empleados en la degradación de materia orgánica.

La absorción de fotones por parte del fotocatalizador conduce a la formación del par electrón-hueco. Los radicales hidroxilo pueden ser formados por la reacción de los huecos fotogenerados (h^+) con las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del material o por la reacción de los h^+ con los iones hidroxilo (OH^-). Mientras que los electrones fotogenerados (e^-) reaccionan con el O_2 formando en radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que puede llegar hasta la formación de $\cdot\text{OH}$ (110). Estos radicales hidroxilo generados desde la superficie de los fotocatalizadores son los responsables del incremento de la fotoactividad en la degradación de fenol y naproxeno.

La relación lineal entre la intensidad de la fluorescencia y el tiempo de irradiación mostrada en la Figura 4.1.9d indica que la cantidad de radicales hidroxilo generados es proporcional al tiempo de exposición a la lámpara durante el proceso fotocatalítico. La velocidad de formación de radicales $\cdot\text{OH}$ que puede expresarse desde la pendiente de las líneas mostradas en la Figura 4.1.9d indican que MgAlSn 15% es dos veces más activo que la fotólisis y una vez más activo que el material base MgAl. Además de lo mencionado anteriormente también se podría inferir que el área superficial en los fotocatalizadores tiene un papel importante en la actividad fotocatalítica debido a la gran cantidad de sitios activos superficiales.

4.1.2 Actividad fotocatalítica de los sólidos MgAlSn

4.1.2.1 Degradación de fenol

La actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada en la degradación de fenol un compuesto altamente tóxico que es empleado como materia prima en la industria química, farmacéutica y petroquímica (111). La degradación del contaminante fue seguida a través de espectrofotometría UV-Vis tomando alícuotas durante el tiempo de reacción hasta alcanzar una irradiación de 240 min.

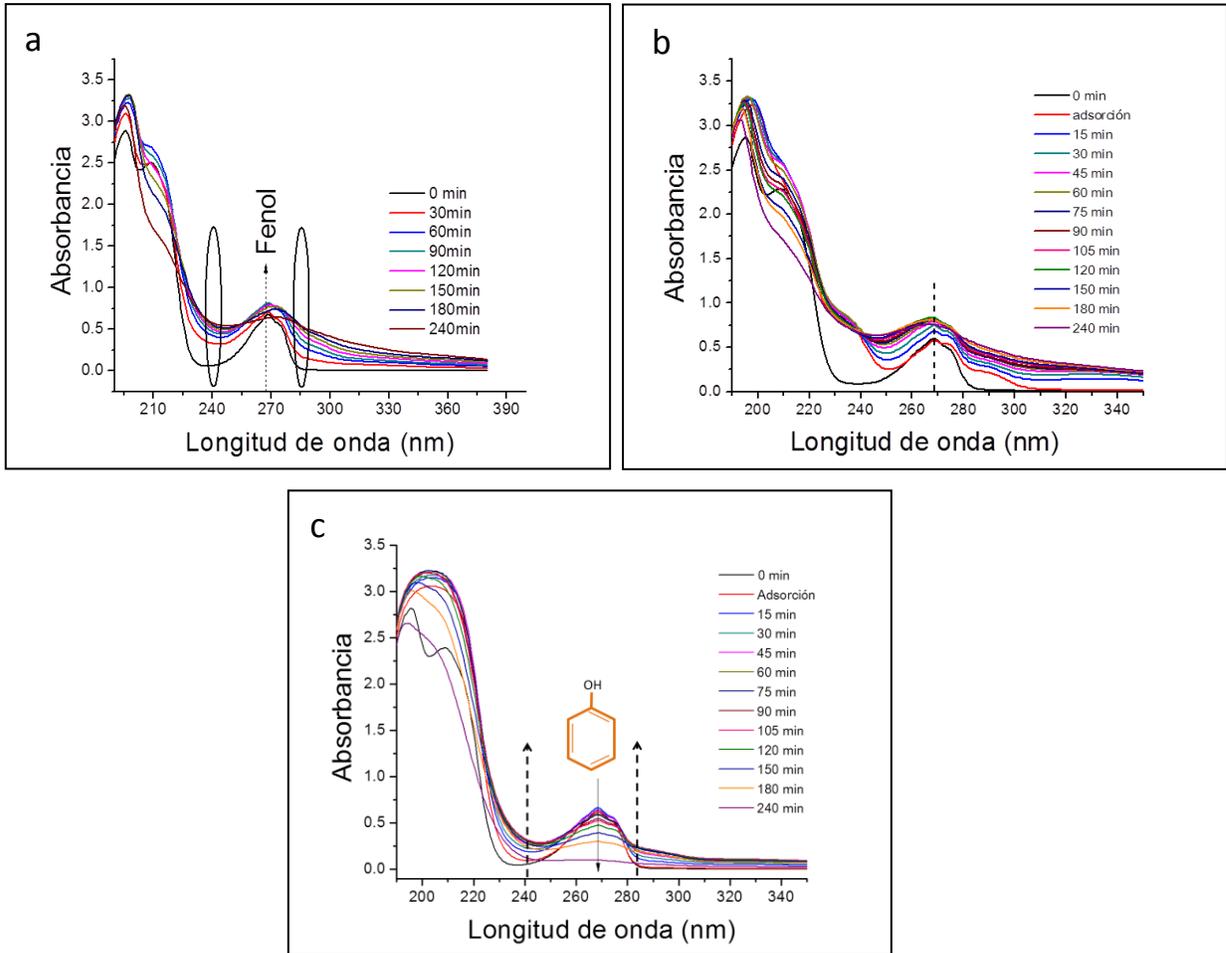


Figura 4.1.10. Espectro UV-Vis de la degradación de fenol en función del tiempo en a) foto-oxidación (fotólisis) y empleando los sólidos b) MgAl y c) MgAlSn 15%.

En la Figura 4.1.10b que corresponde al espectro UV-Vis de la degradación de fenol empleando MgAl como fotocatalizador se puede apreciar un aumento en las bandas de absorción alrededor de 245 y 290 nm correspondientes a la benzoquinona (112) e hidroquinona (113) respectivamente, el aumento de estas bandas generaría un falso incremento en la concentración relativa como se observa en la Figura 4.1.12 mostrando una degradación nula de la molécula contaminante. La baja actividad en MgAl puede ser debida a que el sólido no es un material semiconductor y por tanto la generación del par electrón-hueco no es tan eficiente en comparación a los sólidos que contienen SnO_2 .

Por otra parte en la Figura 4.1.10c se muestra el espectro de degradación de fenol empleando MgAlSn 15%, en este espectro se puede apreciar que a medida que aumenta el tiempo de irradiación es evidente un decremento en la banda de absorción alrededor de 268 nm. Además, se puede ver que durante el tiempo de adsorción y los primeros 15 minutos de irradiación el contaminante sufre una modificación ocasionada por un cambio batocrómico e hipsocrómico. Estos cambios resultan en un aumento de la concentración que es explicado a partir de la presencia de las bandas alrededor de 245 y 290 nm, que indican la formación de moléculas intermediarias con un grupo cromóforo distinto (114). Este tiempo, en el que aparentemente existe un aumento de la concentración es llamado periodo de fotoinducción. Sin embargo, luego de transcurrir este periodo, la degradación del compuesto fenólico se lleva a cabo y puede ser probado a partir de la disminución de las bandas de absorción.

Para realizar una comparación de la eficiencia de la fotocatalisis se llevó a cabo una reacción de fenol 40 ppm en ausencia de catalizador para evaluar la descomposición del contaminante por efecto de la radiación UV como se muestra en la Figura 4.1.10a. En esta Figura se puede apreciar que no hay una disminución de la banda correspondiente a la absorción de fenol con el tiempo de irradiación y si por el contrario un incremento de esta, adicionalmente un aumento de las bandas a 245 y 290 nm dando una idea de que no existe una degradación de fenol y si la formación de productos intermediarios.

Alrededor de 190-230 nm se encuentra bandas de energía más alta que son asignadas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos aromáticos. En la fotólisis la absorbancia en esta banda incrementa con el tiempo de reacción, esto probablemente puede ser originado por la formación de otros subproductos. En presencia de fotocatalizador esta banda aumenta y luego permanece constante para finalmente a los 180 y 240 min empezar a disminuir con el tiempo de irradiación UV, teniendo en cuenta que los iones CO_3^{2-} absorben aproximadamente a 200 nm el aumento alrededor de esta banda estaría asociado a la liberación de iones carbonatos presentes en la hidrotalcita durante la exposición a la luz (115).

La cantidad adecuada de fotocatalizador para ser empleado en la degradación del compuesto contaminante fue evaluada y el resultado se muestra en la Figura 4.1.11.

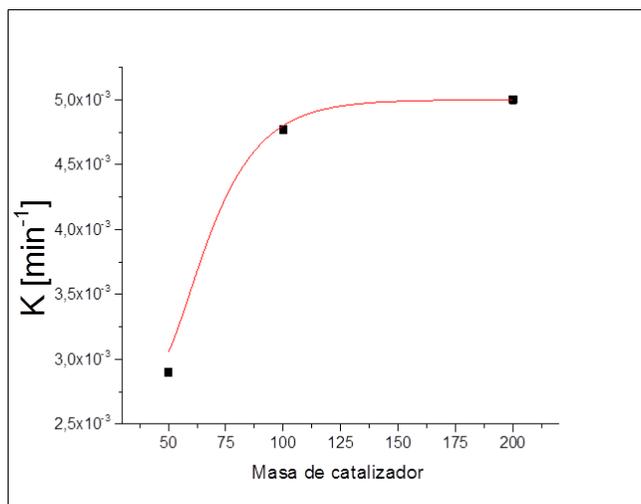


Figura 4.1.11. Gráfica de la constante de velocidad en función de la masa de catalizador utilizado para evaluar la cantidad de masa óptima de catalizador en la degradación de fenol.

El sólido necesario para llevar a cabo la degradación de fenol se evaluó empleado el material MgAlSn 15%. A medida que hay un aumento en la masa existe un incremento en la actividad fotocatalítica hasta obtener un valor casi invariable, siendo las constantes de velocidad $2,9 \times 10^{-3}$, $4,7 \times 10^{-3}$ y $5,0 \times 10^{-3}$ para 50, 100 y 200 mg respectivamente. Empleando una masa de catalizador de 100 mg se obtiene una actividad 1.72 veces mayor que utilizando 50 mg; sin embargo para 100 y 200 mg la actividad es muy similar por tanto con 100 mg del sólido sería suficiente para obtener una buena degradación de la materia orgánica que en este caso en particular sería la degradación de fenol 40 ppm.

Cuando la cantidad de catalizador es muy alta, la turbidez impide una buena penetración de la luz en el reactor, por tanto el estudio de una masa óptima necesaria del sólido puede prevenir el uso de masa de catalizador en exceso y además asegura la absorción total de fotones provenientes de la radiación UV (116).

Una vez se obtuvo la masa óptima de fotocatalizador se realizó la evaluación en la degradación de fenol 40 ppm con todos los sólidos sintetizados, además se hizo una comparación con TiO_2 D-P25, MgO y la adsorción con el material MgAlSn 15%.

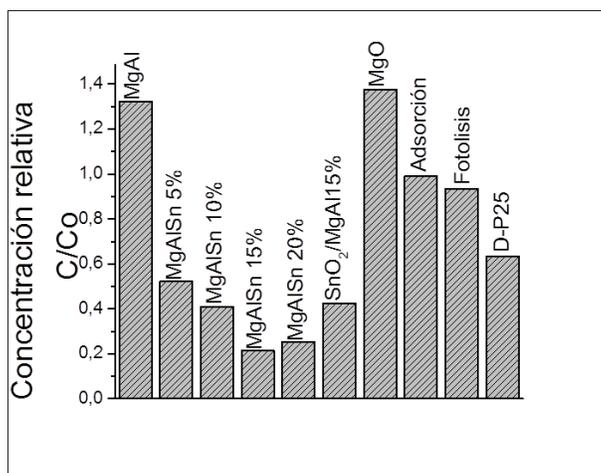


Figura 4.1.12. Concentración relativa de fenol sometido a degradación fotocatalítica usando MgAl, MgAlSn, SnO_2/MgAl 15%, D-P25 y MgO bajo irradiación UV durante 3 horas.

La actividad fotocatalítica de todos los materiales es reportada en la Figura 4.1.12. Los sólidos con alto contenido de SnO_2 presentan la mejor actividad en la degradación del contaminante evidenciando una valiosa disminución en la concentración relativa hasta alcanzar porcentajes de degradación del 80 y 75% para los sólidos MgAlSn 15% y MgAlSn 20% respectivamente como se muestra en la Tabla 4.1.1. Además se observó que el material base MgAl y el sólido MgO no tienen buena actividad presentando un falso aumento de la concentración relativa. Este incremento indica la formación de productos intermedios como la benzoquinona e hidroquinona pero no la degradación de los mismos.

Como se pudo observar por medio de los patrones de Difracción de Rayos X con el aumento del contenido de estaño durante el proceso de síntesis *in situ* existe un incremento de la señal de SnO_2 , lo que sugiere un efecto de segregación de las partículas del óxido metálico en el hidróxido doble laminar. Además del efecto de segregación se puede confirmar mediante los análisis EDS que hay una buena dispersión de las partículas metálicas sobre la hidrotalcita lo que favorece la actividad fotocatalítica. Es de esperar que con el aumento en el contenido de estaño aumente la concentración de segregados de SnO_2 que evitan que después de la irradiación UV ocurra la recombinación de los portadores de carga.

Por otra parte se puede apreciar que con el aumento en el área superficial específica existe un incremento en la actividad fotocatalítica de los sólidos MgAl, MgAlSn 5%, MgAlSn 10% y MgAlSn 15%, siendo MgAlSn 15% el material más eficiente en la degradación de fenol. Sin embargo, el sólido con el 20% de semiconductor muestra una mayor área superficial en comparación a los demás fotocatalizadores, pero este sólido no supera la actividad del catalizador MgAlSn 15% probablemente debido a una saturación de la superficie ocasionada por la aglomeración de partículas. En todos los materiales sintetizados por el método de co-precipitación se evidenció que no existe un proceso de adsorción, lo que se pudo comprobar a través de la adsorción realizada en el material MgAlSn 15% en donde se mostró que no hay una disminución de la concentración relativa después de 3 horas sin exposición a la lámpara UV. Este comportamiento es originado

por la presencia de aniones en la región interlamilar que no permiten que la molécula de fenol sea adsorbida.

La degradación de compuestos fenólicos pueden conducir a la formación de diferentes intermediarios como: compuestos dihidricos, benzoquinonas (117) y otros derivados cíclicos. Dependiendo de las reacciones intermedias se produciría ácido maleico (118) y ácido oxálico (119) que llevan a la formación de hidrocarburos y finalmente a ácidos orgánicos de cadena más corta para generar la mineralización del contaminante obteniendo CO_2 y H_2O (111). Como puede apreciarse en los espectros UV-Vis de la Figura 4.1.10 la aparición de las dos bandas pueden corresponder a la formación de los intermediarios Benzoquinona (245 nm) e hidroquinona (290 nm) (120) como ya se mencionó anteriormente. Sin embargo la concentración de estos intermediarios es baja y pueden ser degradados rápidamente empleando un buen fotocatalizador.

El contenido de Carbón Orgánico Total (TOC) en la solución irradiada fue determinado y los resultados son presentados en la Figura 4.1.13. Cuando los sólidos son comparados, la mayor actividad en la degradación de fenol corresponde al material MgAlSn 15% y la menor actividad la presenta TiO_2 D-P25 con un 36% de degradación. Los fotocatalizadores MgAlSn al 5, 10, 15 y 20 por ciento en peso muestran una degradación de 48, 60, 80 y 75% respectivamente, indicando que la mayor degradación pudo ser alcanzada para el sólido con 15% de semiconductor. Aunque SnO_2/MgAl 15% tiene el mismo porcentaje de SnO_2 que el sólido MgAlSn 15%, la muestra impregnada es menos eficiente en la degradación del contaminante. Este comportamiento puede ser ocasionado por un mejor contacto y una excelente interacción entre las fases de SnO_2 y MgAl en el material sintetizado *in situ*; adicionalmente en estos materiales se puede promover la formación de un efecto sinérgico que favorece la fotoactividad (81,121).

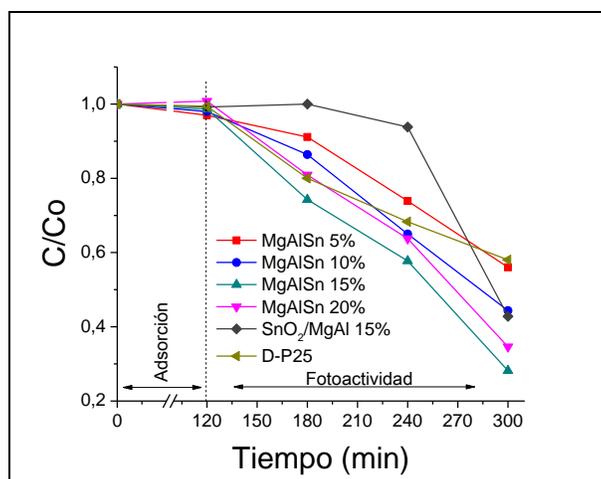


Figura 4.1.13. Degradación de fenol medida por TOC usando catalizadores MgAlSn, D-P25 y SnO_2/MgAl 15%.

La evaluación de reproducibilidad de los fotocatalizadores se llevó a cabo bajo las mismas condiciones en las que se realizó la primera reacción de degradación del compuesto contaminante. En la Figura 4.1.14 se puede ver que a medida que se incrementan los reciclajes o ciclos de uso del material MgAlSn 15% en el análisis TOC hay una disminución de la actividad. Con el aumento en los ciclos se podría esperar un incremento de la concentración de la molécula orgánica debida a los remanentes que pueden quedar presentes en el sólido reusado después de ser secado a 100°C , de este modo los sitios activos en el fotocatalizador estarán

ocupados por moléculas del mismo compuesto contaminante formando una monocapa que dará como resultado una disminución en la degradación de fenol.

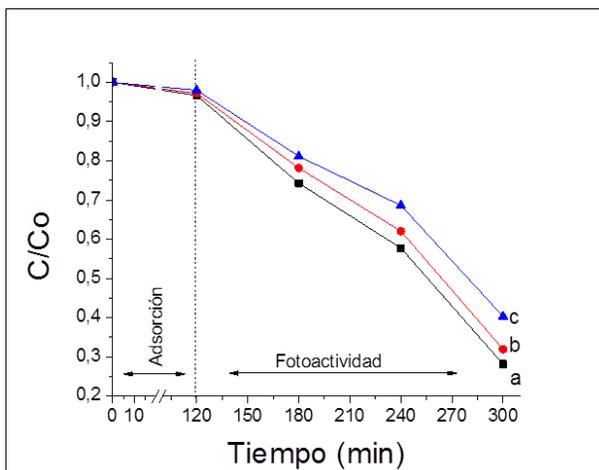


Figura 4.1.14. Reciclaje del sólido MgAlSn 15% medido por TOC para la degradación de fenol 40 ppm. a) Primera reacción, b) primer ciclo y c) segundo ciclo.

El modelo Langmuir – Hinshelwood es ampliamente usado para describir la fotodegradación de compuestos contaminantes en solución acuosa. Este modelo relaciona la velocidad de degradación (r) con la concentración de contaminante (C) (122) por medio de la ecuación:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r k_{ad} C}{1 + k_{ad} C} \quad (1)$$

En el que K_r es la constante de velocidad intrínseca y K_{ad} es la constante de adsorción en equilibrio, si el proceso de adsorción es relativamente bajo como puede apreciarse en la Figura 4.1.12, el término ($k_{ad}C$) sería insignificante y por otra parte $k_r k_{ad}$ sería una constante aparente de reacción, k_{ap} . De esta manera la ecuación (1) puede ser simplificada como:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{ap} C \quad \text{ó} \quad r = -\frac{dC}{C} = k_{ap} dt \quad (2)$$

Después de la integración en la ecuación (2) se obtiene una cinética de pseudo- primer orden, como se puede apreciar en la ecuación (3). Al graficar $\ln(C_0/C)$ vs el tiempo (t) la constante de velocidad puede ser medida a partir de la pendiente de la línea recta (123).

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{ap} t \quad (3)$$

En la ecuación (3), k es la constante aparente de velocidad, C , es la concentración de fenol a un cierto tiempo y C_0 es la concentración inicial de fenol. Esta ecuación para aplicar la cinética de reacción se llevó a cabo en la degradación de fenol empleando TiO_2 D-P25 y los fotocatalizadores sintetizados por el método de co-precipitación como se presenta en la Figura 4.1.15.

En la Tabla 4.1.2 se puede apreciar que los valores de la constante de velocidad incrementan con el incremento del contenido de óxido de estaño de modo que el fotocatalizador MgAlSn 15% muestra la constante de velocidad más alta con un valor de $4.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, mientras que los sólidos MgAlSn 5%,

MgAlSn 10% y MgAlSn 20% tienen constantes de velocidad más bajas que el material con el 15% de semiconductor.

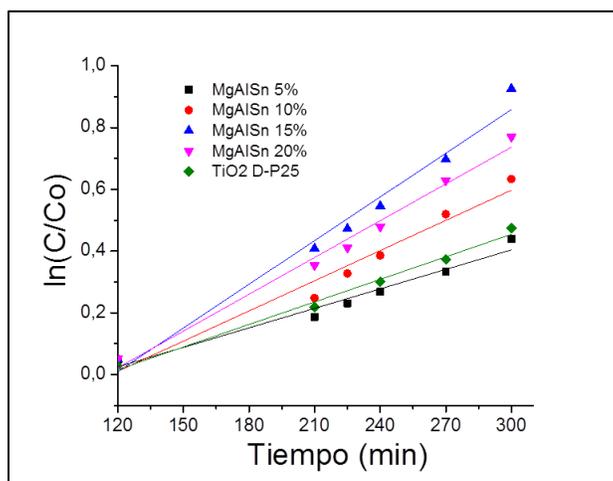


Figura 4.1.15. Cinética de pseudo primer orden de los sólidos MgAlSn y TiO₂ D-P25.

El tiempo de vida media de la reacción que es el periodo de tiempo que se requiere para reducir los reactantes a la mitad del valor inicial fue calculado mediante la ecuación (4):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (4)$$

El resultado obtenido se muestra en la Tabla 4.1.2, en la que se puede apreciar que el tiempo de vida media más bajo lo presenta MgAlSn 15% en comparación a TiO₂ D-P25 que tiene el $t_{1/2}$ más alto. A través de la evaluación cinética se confirma que el material más activo en la degradación de fenol es el sólido que tiene un 15% de SnO₂ en la fase laminar. El tiempo de vida media es independiente de la concentración inicial o el punto de partida, lo que quiere decir que en cualquier instante una fracción constante de moléculas de reactivo de reacción tiene la energía necesaria para superar la barrera cinética y así poder obtener moléculas de producto.

Tabla 4.1.2. Parámetros cinéticos de la degradación de fenol usando los materiales que contienen SnO₂ a diferente concentración.

Fotocatalizador	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
MgAlSn 5%	2.1 x 10 ⁻³	330	0.95
MgAlSn 10%	3.2 x 10 ⁻³	216	0.95
MgAlSn 15%	4.7 x 10 ⁻³	147	0.98
MgAlSn 20%	3.9 x 10 ⁻³	177	0.99
D-P25	2.4 x 10 ⁻³	288	0.98

Para poder comprender el funcionamiento durante el proceso de degradación de fenol, en la Figura 4.1.16 se presenta un esquema que muestra la posible interacción entre el material laminar y el SnO₂.

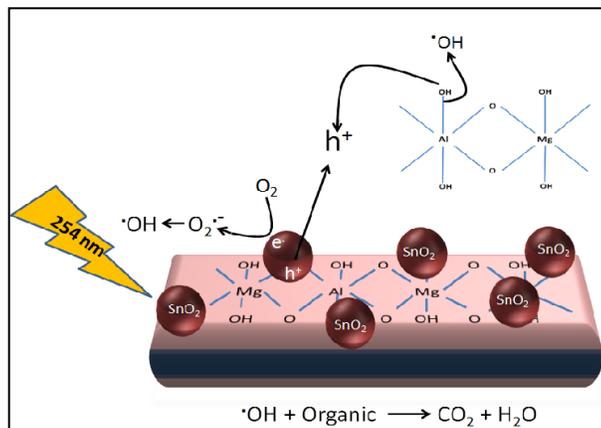


Figura 4.1.16. Esquema de interacción de la hidrotalcita MgAl con SnO₂.

En este caso cuando el fotocatalizador es irradiado con luz UV ($\lambda=254$ nm) ocurre la formación del par electrón-hueco (e^-h^+). Estos huecos fotogenerados presentes en la banda de valencia de SnO₂ promueven la degradación de la molécula orgánica ya que son capaces de llevar a cabo procesos de oxidación por medio de la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Los radicales hidroxilo pueden formarse a partir de la descomposición de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del material, esta descomposición conlleva a la formación de H^+ y OH^- siendo los iones hidroxilo OH^- los que interactúan con los h^+ para formar los radicales hidroxilo o bien por la interacción de los huecos fotogenerados con los OH presentes en la estructura laminar de la hidrotalcita MgAl.

Por otro parte, los electrones fotogenerados presentes en la banda de conducción del material SnO₂ pueden reducir moléculas de oxígeno generando el radical súper óxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que reacciona con moléculas de agua presentes en la solución para formar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que como ya se mencionó anteriormente favorecen la degradación de fenol. Zhao et al reporta que una alta dispersión del semiconductor facilita la transferencia electrónica (124). La estructura laminar puede mejorar la eficiencia de la fotoactividad evitando la aglomeración de partículas y previniendo la recombinación de los portadores de carga (125, 126). La formación de este compuesto permite un contacto físico eficaz y un fuerte acoplamiento electrónico entre SnO₂ y MgAl proporcionando un efecto sinérgico en el sistema catalítico (127).

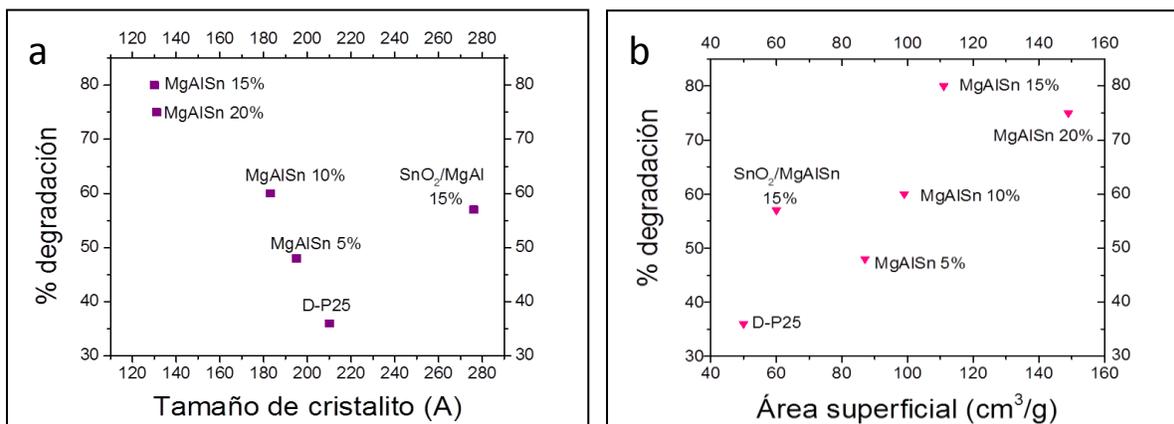


Figura 4.1.17. Comparación actividad fotocatalítica en porcentaje de degradación de la molécula de fenol con a) tamaño de cristalito y b) área superficial.

En la Figura 4.1.17 se puede apreciar una comparación del porcentaje de degradación de la molécula de fenol con el tamaño de cristalito y el área superficial. La Figura 4.1.17a muestra que existe un incremento en la descomposición del compuesto orgánico a medida que hay una disminución en el tamaño de cristalito; sin embargo los sólidos con el 15% y 20% de semiconductor presentan tamaños de cristalito similares siendo el material MgAlSn 15% un poco más activo, esto puede ser debido a una posible aglomeración o saturación del sólido a partir del 20% generando una disminución en la actividad fotocatalítica. Además se puede apreciar que el sólido con 15% de fase activa sintetizado *in situ* es más activo que el sintetizado por impregnación lo que podría sugerir una mejor interacción entre las fases de MgAl y SnO₂ en la síntesis *in situ* logrando una mejor dispersión de SnO₂ en la hidrotalcita. Por otra parte en la Figura 4.1.17b se analiza que a medida que en los materiales MgAlSn 5, 10 y 15% aumenta el área superficial específica hay un aumento en la degradación de fenol debida a una buena dispersión de SnO₂ en MgAl, aunque el material MgAlSn 20% tiene una mayor área superficial este no supera la degradación de fenol en comparación al sólido MgAlSn 15% debido a como ya se mencionó anteriormente una posible saturación superficial o por bloqueo de sitios catalíticos más eficientes, lo que estaría ocasionando la recombinación de los portadores de carga que son los encargados de favorecer la actividad fotocatalítica.

4.1.2.2 Degradación de naproxeno

Aunque la materia orgánica como fenol ocasiona grandes problemas en las aguas residuales provenientes de la industria existen otro tipo de compuestos como los fármacos que de igual manera causan efectos nocivos en el medio ambiente. Para poder realizar una verificación de la efectividad de los materiales sintetizados se realizó una prueba con el sólido más activo en la degradación de fenol usándolo en la degradación de naproxeno.

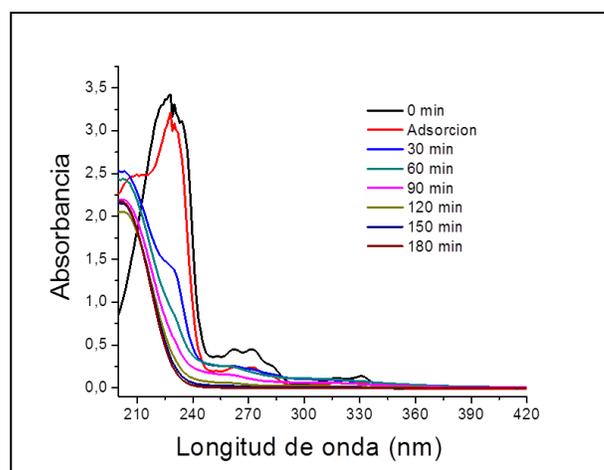


Figura 4.1.18. Espectro UV-Vis de la degradación de Naproxeno 20 ppm en función del tiempo empleando en sólido MgAlSn 15%.

El espectro de absorción UV-Vis de la reacción de degradación de naproxeno (NPX) 20 ppm en presencia de 100 mg del sólido MgAlSn 15% se muestra en la Figura 4.1.18. El espectro UV-Vis de naproxeno presenta 3 bandas características de absorción una centrada a 230 nm, una segunda banda centrada a 270 nm y la tercera de baja intensidad alrededor de 320 nm. La banda fuerte de absorción a 230 nm está asociada con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del sistema aromático, mientras que la banda de absorción menos intensa a 320 nm

está relacionada con transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del grupo $C = O$ (8). Como se puede ver con el paso del tiempo hay una disminución de las bandas mencionadas sugiriendo que efectivamente hay un proceso de degradación de la molécula. En las últimas décadas se ha estudiado que la presencia de fármacos como el naproxeno que es medicamento antiinflamatorio no esterooidal en sistemas acuáticos son un grupo de sustancias peligrosas que se encuentran como residuos tóxicos persistentes en el medio ambiente haciéndolos productos muy peligrosos debido a que son ampliamente usados en el mundo (56).

Según el trabajo reportado por Jallouli y colaboradores (128) el pH de la solución juega un papel importante en la degradación de naproxeno, en el estudio que realizó demostró que a un valor de pH 6.5 existe una mejora en la disminución de la concentración de la molécula orgánica, en comparación a pH ácido; por tanto se podría suponer que el compuesto MgAlSn 15% ocasiona una mejor actividad fotocatalítica.

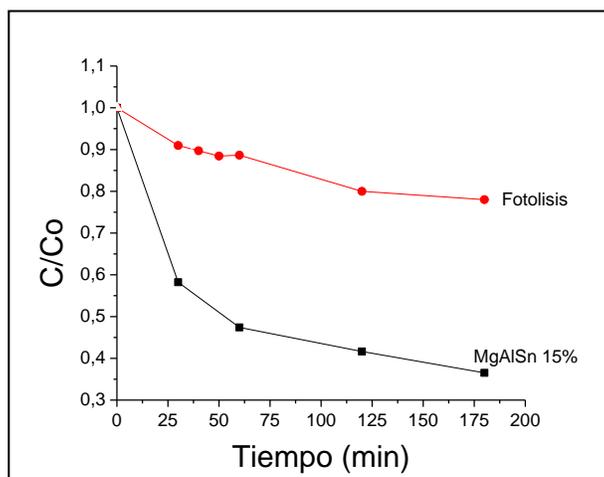


Figura 4.1.19. Análisis TOC de la degradación de naproxeno 20 ppm utilizando 100 mg del fotocatalizador MgAlSn 15% y en la fotólisis.

La Figura 4.1.19 muestra la disminución de carbono orgánico total en presencia de catalizador y sin el empleo de este en el transcurso del tiempo. Como se observa en presencia de MgAlSn 15% hay una mejor actividad con un 64% en la disminución en la concentración de NPX, mientras la fotólisis alcanza solamente un 22%, siendo el catalizador 3 veces más activo que la foto-oxidación (fotólisis).

También se puede observar que durante los primeros 30 min de reacción fotocatalítica hay una disminución del 41% en la concentración relativa en MgAlSn 15% mostrada por medio del análisis TOC mientras que la fotólisis no llega ni al 10%. Por otra parte en la Figura 4.1.18 se observa un pequeño aumento en la banda menos intensa a 320 nm que podría ser ocasionada por la formación de los posibles intermediarios, sin embargo estos no logran ocasionar un aumento en el análisis de TOC debido a su baja concentración y rápida degradación empleando el material compuesto.

4.2 Resultados y discusión CdS/MgAl

4.2.1 Caracterización de materiales CdS/MgAl

4.2.1.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X fueron registrados para determinar la fase cristalina de CdS en el material compuesto. En la Figura 4.2.1a se pueden observar los patrones de difracción de CdS y CdS/MgAl

con diferente contenido de SC, medidos en un rango 2θ de 5° a 80° y un incremento de paso de 0.01° . Alrededor de 11.6° y 60.7° con índices de Miller (003) y (110) respectivamente se encuentran reflexiones características de materiales tipo hidrotalcita en una red hexagonal con simetría romboédrica R-3m (78).

Los parámetros de red a y c medidos a partir de los índices de Miller (110) y (003), dan información acerca de la distancia entre cationes y el espaciado interlaminar en el HDL respectivamente (129). La reflexión (003) indica la formación de materiales altamente cristalinos, además confirma la presencia del anión carbonato con un valor del espaciado basal $d_{(003)}$ de 0.75 nm, también cabe resaltar que dentro del espaciado basal están presentes las moléculas de agua (130). Por tanto una reducción de la cristalinidad puede estar relacionada con la disminución en la intensidad de la reflexión a 11.6° en el ángulo 2θ a medida que aumenta el contenido de CdS. Esta disminución de la cristalinidad puede ser ocasionada por una modificación de la superficie de la hidrotalcita por partículas de CdS (131). Igualmente, la presencia de una cantidad elevada de CdS durante el proceso de síntesis resulta en un apilamiento de las láminas menos ordenadas y por tanto se refleja una menor cristalinidad de los materiales (132).

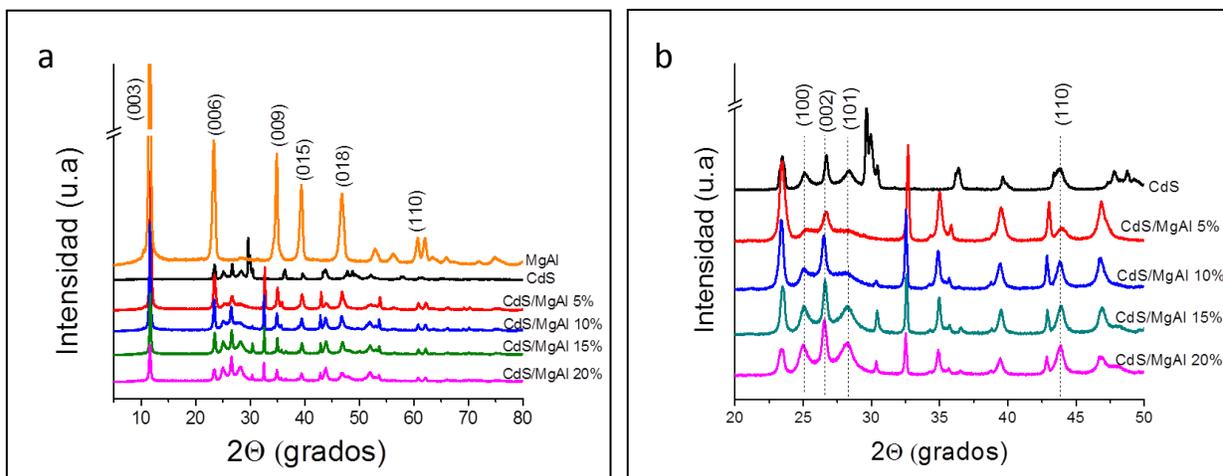


Figura 4.2.1. a) Patrones de difracción de rayos X de los sólidos sintetizados, b) ampliación en el ángulo 2θ de 20 - 50° para los sólidos CdS y CdS/MgAl 5, 10, 15 y 20%.

La Figura 4.2.1b muestra una ampliación en 2θ de 20° a 50° de los materiales CdS y CdS/MgAl. En los difractogramas se pueden observar los principales picos de difracción (100), (002), (101) y (110) que son característicos de una estructura hexagonal tipo wurtzita (tarjera JCPDS No 41-1049) con parámetros de red $a = 4.1$ y $c = 6.7$ cercanos a los valores de la carta para el CdS (133), siendo la estructura hexagonal más eficiente como fotocatalizador que una estructura cristalina cubica según lo reportado por Matsumura y colaboradores (134). Una alta intensidad en el plano (002) a medida que aumenta el contenido de CdS en el material es indicativo de un crecimiento preferencial en el eje c de la fase hexagonal (135). Además, alrededor de 32° se puede apreciar un pico en los materiales CdS/MgAl que puede ser asignado a una estructura hexagonal de CdCO_3 .

En la tabla 4.2.1 se muestran los parámetros de red medidos para los catalizadores sintetizados. Se puede observar que no existe un cambio en los parámetros de red a y c tanto para MgAl como para los sólidos CdS/MgAl. Esto puede dar idea de que la estructura laminar no sufre ninguna modificación en la red intra/inter capas debido a que estos parámetros dan información sobre la distancia interlaminar y la distancia entre cationes en la lámina.

Tabla 4.2.1. Propiedades estructurales CdS y CdS/MgAl con diferente contenido de CdS.

Catalizador	Parámetros de red		Tamaño de cristalito nm*		Energía de banda prohibida (eV)	S _{BET} (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
	a (Å)	c (Å)	CdS (002)	HT (003)			
CdS	4.120	6.715	37.8	--	2.26	4	56
MgAl	3.045	22.809	--	26	5.28	33	18
CdS/MgAl 5%	3.044	22.790	21	30	2.31	23	61
CdS/MgAl 10%	3.044	22.809	26	34	2.30	29	60
CdS/MgAl 15%	3.043	22.809	27	34	2.30	29	61
CdS/MgAl 20%	3.041	22.809	28	33	2.31	35	59

* Tamaño de cristalito medido mediante la ecuación de Scherrer.

El tamaño de cristalito medido para CdS en el plano (002) característico del semiconductor se tomó a partir de la ecuación de Scherrer. Como se ve en la Tabla 4.2.1 existe una disminución en el tamaño de cristalito en los sólidos de CdS/MgAl con respecto al CdS. Esta disminución puede ser debida a que el material laminar evita la aglomeración del semiconductor. Además, la basicidad superficial de MgAl puede ser considerada como un promotor para mejorar la dispersión de CdS y también puede hacer posible un contacto íntimo entre el soporte en este caso MgAl y el SC (136). En el material CdS/MgAl 5% este presenta el menor tamaño de cristalito por tanto se podría suponer que el sólido tiene una mejor dispersión. En los sólidos CdS/MgAl el tamaño en CdS incrementa de 21 a 28 nm, esto puede ser debido a que a medida que se incrementa el contenido de CdS este tiende a nuclearse y la estructura laminar solo puede cristalizar las partículas semiconductoras hasta cierto punto (59).

En la Tabla 4.2.1 se puede apreciar que el tamaño de cristalito medido para la hidrotalcita en el plano (003) se incrementa con el aumento del contenido de CdS lo que sugeriría de igual manera una disminución en la cristalinidad, este comportamiento es normalmente encontrado en la formación de hidróxidos dobles laminares por métodos convencionales como la co-precipitación (137). Este aumento puede ser debido a la formación de materiales con capas de hidróxidos de metal de forma más ordenada.

4.2.1.2 Fisisorción de N₂

La Figura 4.2.2a muestra la isoterma adsorción para MgAl evidenciando la formación de una isoterma tipo IV característica de materiales mesoporosos. Los materiales CdS y CdS/MgAl presentan isotermas tipo II en la que la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es débil, este tipo de isotermas corresponden a sólidos no porosos o macroporosos (138) como se muestra en la Figura 4.2.2b.

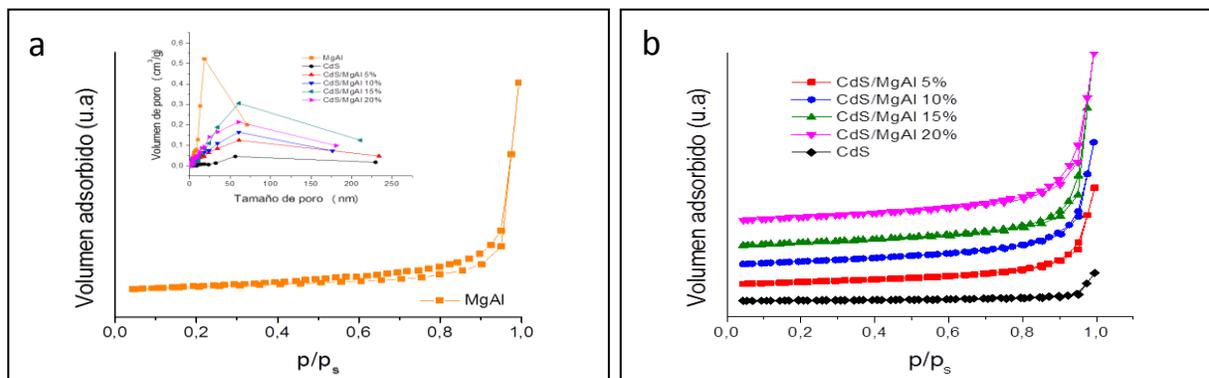


Figura 4.2.2. Isothermas de adsorción a) MgAl a 100°C, b) CdS y CdS/MgAl.

El material MgAl presentan un bucle de histéresis H3 que se obtiene al trabajar con aglomerados de poros en forma de placa o partículas laminares como la hidrotalcita. Además se pudo probar por medio de la distribución de tamaño de poro que se muestra en la Figura 4.2.2a que MgAl tiene tamaño promedio de poro de 18 nm que se encuentra dentro del intervalo de la clasificación para mesoporos, mientras que los materiales CdS y CdS/MgAl 5, 10, 15 y 20% tienen valores de 56, 61, 60, 61 y 59 nm respectivamente, característicos de macroporos, confirmando de esta manera el tipo de isoterma al que corresponde cada catalizador.

Los valores de área superficial se muestran en la Tabla 4.2.1. Como se puede apreciar la mayor área superficial corresponde al sólido CdS/MgAl 20% con un valor de $35 \text{ m}^2/\text{g}$ y la menor al material CdS con $4 \text{ m}^2/\text{g}$. Existe una disminución en el área superficial en los sólidos CdS/MgAl al 5, 10 y 15% con respecto a MgAl que puede ser debido a que partículas de CdS tapan los poros del material laminar, ocasionando la disminución en el área superficial BET.

También se puede ver que los fotocatalizadores de CdS/MgAl 5, 10, 15 y 20% presentan una mayor área superficial con respecto a CdS, valores que se confirman teniendo en cuenta que el tamaño de cristalito de CdS medido en el plano (002) es mayor para el sustrato que para el material híbrido. Este incremento en el área superficial también puede ser ocasionado por la facilidad que tiene el material laminar para prevenir la formación de aglomerados del semiconductor, mientras que CdS si puede generar partículas de tamaño más grandes (139).

4.2.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

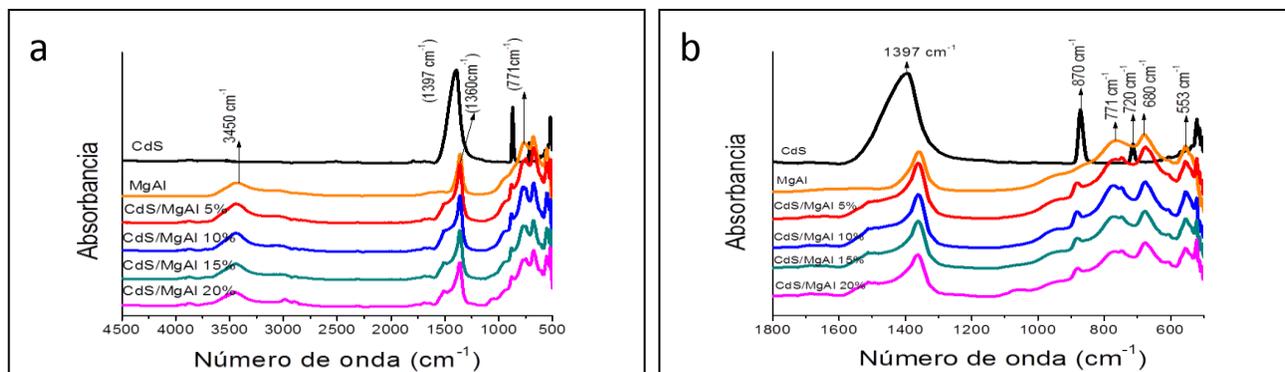


Figura 4.2.3. a) Espectro FTIR de MgAl, CdS y CdS/MgAl (5, 10, 15, 20%) y b) ampliación de 1800 a 500 cm^{-1} .

La Figura 4.2.3a muestra los espectros FTIR de los materiales. Entre valores de 1200 a 500 cm^{-1} pueden evidenciarse bandas adscritas a vibraciones Metal-Oxígeno (M-O) y Metal-Hidroxilo (M-OH); específicamente a 771 cm^{-1} modos vibracionales que corresponden a la vibración Al-OH.

Alrededor de 1360 cm^{-1} se puede observar una banda intensa característica de vibraciones ν_3 (estiramiento asimétrico) de iones CO_3^{2-} localizados en la región interlamina. Como se puede apreciar esta vibración permanece constante en los catalizadores CdS/MgAl. La banda de absorción a 3450 cm^{-1} de los sólidos MgAl y CdS/MgAl en el espectro infrarrojo es asignada a vibraciones de estiramiento del grupo OH presentes en la lámina tipo brucita. En el espectro FTIR mostrado en la Figura 4.2.3b con un ampliación de 1800 – 500 cm^{-1} se observa una banda a 680 cm^{-1} que corresponde a la flexión ν_4 de iones CO_3^{2-} , a 553 cm^{-1} un pico característico de los modos de translación de los grupos hidroxilo influenciados por el metal trivalente. Además, un pico agudo a 1397 cm^{-1} puede ser atribuido a los enlaces Cd-S, bandas cercanas a 600 cm^{-1} sería asignado a vibraciones de CdS (140). Por debajo de 1000 cm^{-1} en CdS se encuentran modos vibracionales con metales como Cd-S (141).

4.2.1.4 Reflectancia Difusa

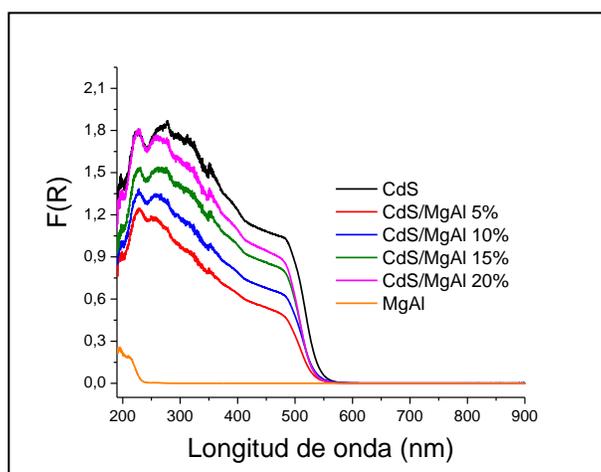


Figura 4.2.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de MgAl, CdS y CdS/MgAl (5, 10, 15 y 20%).

Los espectros de reflectancia difusa se emplearon para caracterizar los estados electrónicos de los sólidos preparados. La Figura 4.2.4 muestra los espectros de absorción de CdS, MgAl y los materiales CdS/MgAl con diferente contenido de CdS. Los fotocatalizadores CdS/MgAl y CdS exhiben un amplio espectro de absorción de 200 a 550 nm indicando que estos presentan propiedades de fotoabsorción eficaces. Además, los materiales CdS/MgAl exhiben un borde de absorción alrededor de 500 nm mostrando la formación de nanocristalitos de CdS embebidos en MgAl (142). El sólido CdS tiene un borde de absorción alrededor de 550 nm para una $E_g = 2.6$ eV que podría deberse a transiciones electrónicas del borde de la banda de conducción a estados de superficie de cristalito grande (143).

En comparación con el material base MgAl existe un corrimiento al rojo en el borde de absorción de los sólidos que tienen CdS, mientras MgAl permanece en la región UV del espectro electromagnético. Además, se puede observar que los fotocatalizadores CdS/MgAl tienen un perfil espectral similar y no hay un efecto evidente por la presencia de MgAl o por la variación de CdS en el material compuesto. Este comportamiento puede ser debido a un posible recubrimiento total de la superficie de MgAl por CdS que actúa como un filtro óptico (144).

Los valores de banda prohibida (E_g) de los materiales se resumen en la Tabla 4.2.1. Este valor se calculó a partir de la extrapolación al eje X para $Y=0$. Como se puede observar mediante los datos obtenidos existe un efecto de CdS en MgAl en los materiales compuestos mostrando una disminución en el valor de energía de banda prohibida de 5.28 eV para la hidrotalcita a 2.3 eV para los sólidos CdS/MgAl con 5, 10, 15 y 20% de semiconductor. Los materiales CdS/MgAl permanecen constantes entre ellos posiblemente debido al recubrimiento de la superficie de MgAl con CdS.

4.2.1.5 Análisis Termogravimétrico

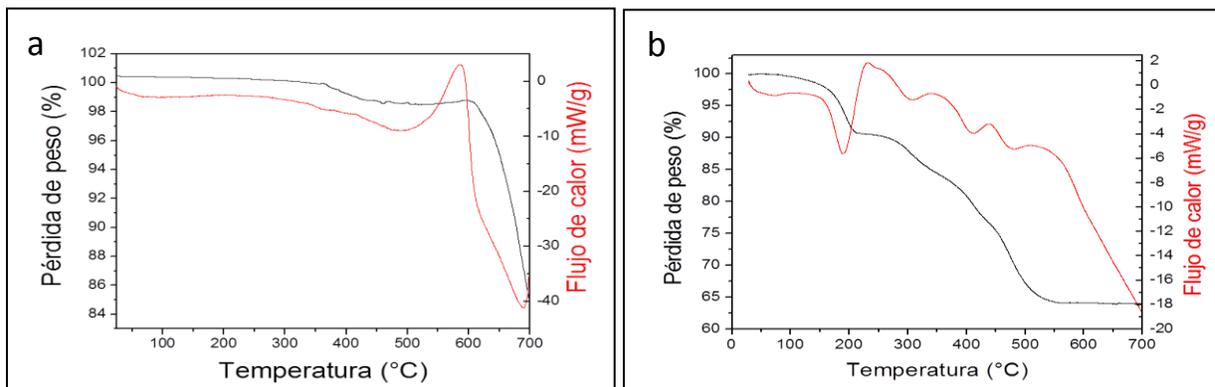


Figura 4.2.5. Análisis TG/DSC de a) CdS y b) CdS/MgAl 5%.

La pérdida de peso en el material CdS se presenta en dos etapas como se muestra en la Figura 4.2.5a, la primera a una temperatura de 250°C y un pequeño pico endotérmico a 100°C con una disminución del 0.1% del peso estaría relacionada con la pérdida de agua adsorbida físicamente en la muestra. La segunda que toma lugar alrededor de 600°C y un pico exotérmico a 580°C con el 20% de pérdida en peso podría deberse a la sinterización de las nanopartículas de CdS (145). Por otra parte, en una atmosfera de aire a aproximadamente 650°C puede iniciarse la descomposición de CdS, con un proceso ligeramente endotérmico, debida a la sublimación parcial de sulfuro de cadmio (146).

La Figura 4.2.5b muestra el análisis termogravimétrico y calorimétrico diferencial del sólido CdS/MgAl 5%. La disminución del 10% de peso de la muestra alrededor de 200°C y un pico endotérmico cercano a 190°C corresponde a la pérdida del agua adsorbida en la superficie de los cristallitos y del agua interlaminar presente en el hidróxido doble laminar (147). Esta pérdida de masa no conlleva a un colapso de la estructura pero si puede generar una disminución en el espaciado basal.

En el intervalo de temperatura de 200°C – 400°C con un pico endotérmico a 304°C en el termograma se observa una pérdida de peso que puede ser ocasionada por una descarbonatación del material, además de una deshidroxilación de los grupos –OH en las capas octaédricas (148). Estos iones CO_3^{2-} presentes en la capa interlaminar son eliminados como dióxido de carbono. Hasta una temperatura de 400°C puede existir un proceso reversible, es decir se puede retomar la estructura laminar tipo hidrotalcita a lo que se le conoce como efecto memoria. A temperaturas superiores de 550°C – 600°C se producen transformaciones estructurales del material sin pérdidas de masa como la formación de la fase cristalina espinela característica de la hidrotalcita. A partir de esta temperatura ya no es posible volver a obtener las capas.

Se ha reportado que la hidrotalcita presenta una descomposición térmica alrededor de 450°C que conduce a la generación de una fase de MgO no cristalina, la formación de esta fase puede estar representada en el pico endotérmico alrededor de 410°C. En un rango de temperatura de 500 – 700°C existe la formación de una fase mixta de CdO y CdS sin pérdida de masa (149).

4.2.1.6 Análisis SEM/EDS

El análisis SEM/EDS para el sólido CdS/MgAl 10% se llevó a cabo para poder evaluar el grado de dispersión de los materiales a través de esta muestra representativa.

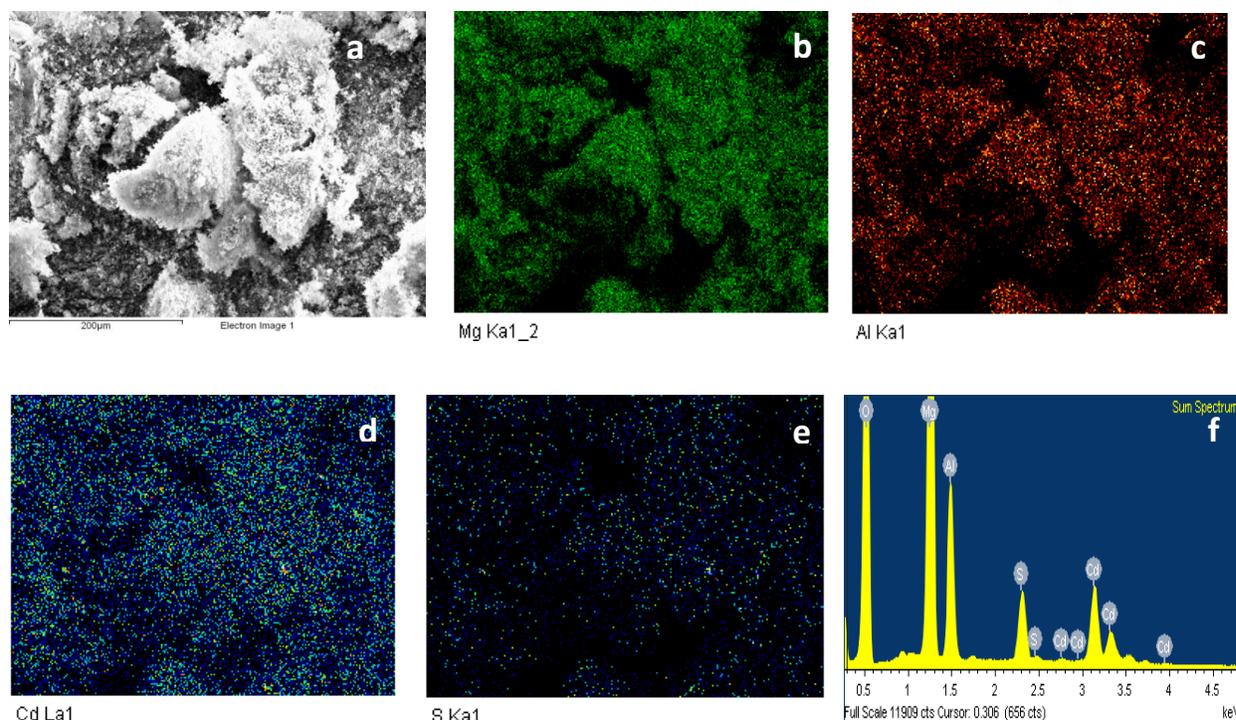


Figura 4.2.6. Imagen SEM/EDS: a) Imagen SEM sólido CdS/MgAl 10%, b) Mapeo elemental de Mg, c) Mapeo elemental de Al, d) Mapeo elemental de Cd, e) Mapeo elemental de S y f) Espectro correspondiente para CdS/MgAl 10%.

La caracterización microestructural del material compuesto se realizó mediante análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy). En la figura 4.2.6a y 4.2.6f se puede observar la imagen SEM y el espectro EDS de CdS/MgAl 10%. La imagen SEM consiste principalmente de agregados de menor tamaño en el material laminar (150). El mapeo elemental medido por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se muestra en la Figura 4.2.6b-e. En estas imágenes se puede apreciar la distribución elemental de Mg, Al, Cd y S tomadas para la imagen SEM. En general se observa que los elementos metálicos y el azufre se encuentran altamente dispersos y no hay presencia de aglomeración de partículas.

Para realizar un análisis más detallado se tomaron varios espectros EDS en diferentes puntos de la imagen SEM. En la Tabla 4.2.2 que corresponde al análisis elemental se confirma la presencia del 10% en peso del metal de Cd con una desviación estándar de 0.20 para las cuatro mediciones realizadas. Además por medio del análisis EDS se puede confirmar que la relación molar de Mg:Al es de 2.7:1 como se puede apreciar en la Tabla 4.2.2.

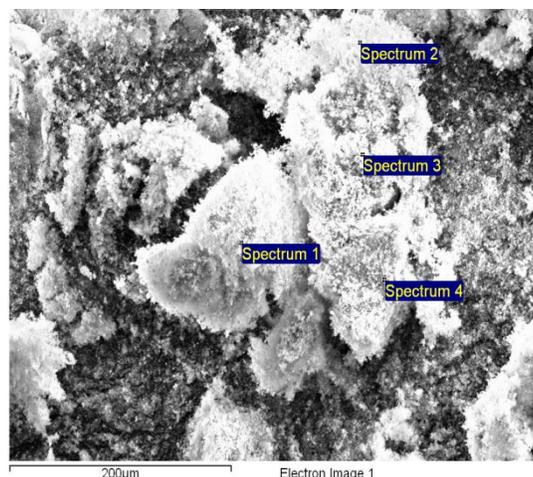


Figura 4.2.7. Imagen SEM del material CdS/MgAl 10%.

De igual manera en la Tabla 4.2.2 se puede encontrar la relación molar Cd/S mostrando la formación de las partículas de CdS con relación 1:1.

Tabla 4.2.2. Análisis elemental EDS en diferentes puntos para el sólido CdS/MgAl 10%.

Spectrum	O wt%	Mg wt%	Al wt%	S wt%	Cd wt%	S mol	Cd mol	Relación molar Cd/S
Spectrum 1	57.41	21.51	8.02	2.97	10.10	0.092	0.089	0.967
Spectrum 2	57.81	21.22	8.20	2.77	10.00	0.086	0.088	1.023
Spectrum 3	58.83	20.90	7.73	2.79	9.75	0.087	0.086	0.988
Spectrum 4	59.71	19.88	7.41	2.78	10.22	0.086	0.090	1.046
Promedio	58.44	20.88	7.84	2.83	10.02	0.087	0.088	1.006
Desviación Estándar	1.03	0.71	0.35	0.09	0.20	0.03	0.02	0.03
Max.	59.71	21.51	8.20	2.97	10.22	0.086	0.086	0.967
Min.	57.41	19.88	7.41	2.77	9.75	0.092	0.090	1.046

4.2.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los sólidos CdS/MgAl

4.2.2.1 Producción de Hidrógeno

En la Figura 4.2.8 se presenta el comportamiento en barras de la producción de hidrógeno en función de la cantidad de masa de CdS/MgAl 15%, mostrando un efecto de la cantidad de catalizador en la reacción. Se observa que a medida que hay un incremento en la masa de fotocatalizador la producción de hidrógeno se disminuye considerablemente, siendo 25 mg 2 y 43 veces más activo que las masas de 50 y 100 mg, respectivamente. La disminución en la actividad con el incremento de catalizador puede ser debida a que la intensidad de la luz no es suficiente para iluminar la mayor cantidad de masa y por lo tanto se puede generar un fenómeno conocido como turbidez (151). Empleando 25 mg de material se favorece un mejor uso de la radiación por parte del catalizador.

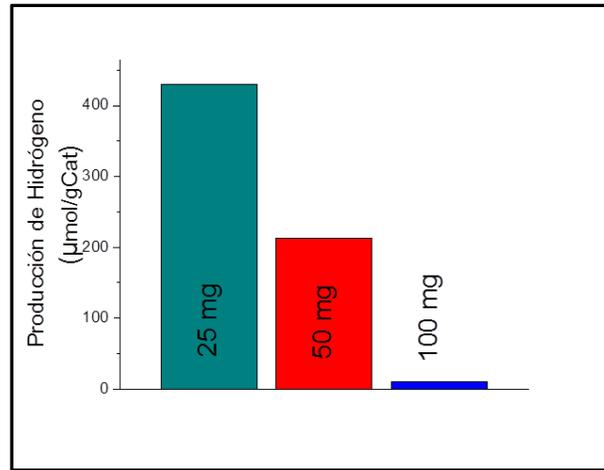


Figura 4.2.8. Evaluación masa de catalizador sólido CdS/MgAl 15%.

La actividad fotocatalítica mostrada como μmoles producidos de hidrógeno por gramo de CdS para los sólidos que contienen el SC se muestra en la Figura 4.2.9. Se puede observar en la gráfica que el material CdS/MgAl con 5% de semiconductor exhibe una actividad superior (1148 μmol) en comparación con los demás fotocatalizadores. Además en general se observa que bajo las mismas condiciones los catalizadores CdS/MgAl muestran mejor actividad que CdS, lo que puede ser debido a la facilidad de la dispersión del semiconductor en la estructura laminar evitando la aglomeración de partículas y la posible recombinación del par electrón-hueco.

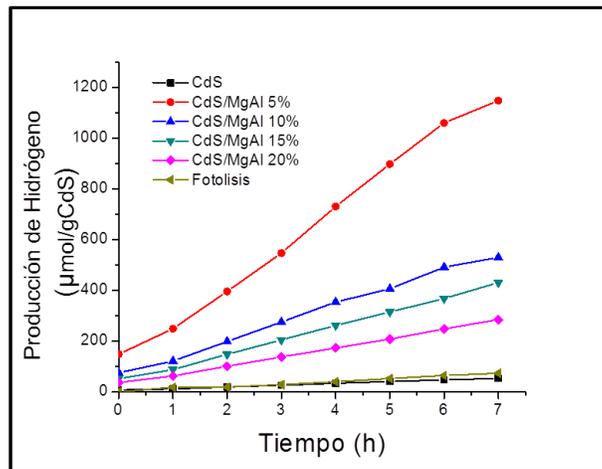


Figura 4.2.9. Producción fotocatalítica de H_2 para los sólidos CdS y CdS/MgAl empleando 25 mg de fotocatalizador.

En la Figura 4.2.9 se observa que CdS/MgAl 5% es 20 veces más activo que CdS. El mejoramiento de la actividad fotocatalítica para la producción de H_2 en el material CdS/MgAl 5% puede ser debido al efecto del tamaño de cristalito, la dispersión del SC en la hidrotalcita y la inhibición de la recombinación del par electrón-hueco (152). Además, según lo reportado por Arora y colaboradores la clave para la mayor producción de hidrógeno radica en la mayor superficie de contacto en los materiales compuestos (136). Incluso comparando el sólido al 20% del semiconductor (285 μmol) este presenta 5 veces mejor actividad que CdS (53 μmol); esto reafirma el hecho de que la hidrotalcita facilita una mejor dispersión y eficazmente evita la recombinación de los electrones y huecos fotoinducidos. Para un mayor análisis del comportamiento

de los sólidos preparados se evaluó la producción de hidrógeno en ausencia de fotocatalizador mostrando que la presencia de los materiales compuestos de CdS/MgAl favorece la actividad fotocatalítica, mientras que CdS tiene un comportamiento similar al presentado en la fotólisis.

Para evaluar la reproducibilidad de las mediciones se llevaron a cabo 3 reacciones del material más activo por evaporación de la solución de metanol-agua desde la primera reacción hasta el segundo ciclo o repetición como se muestra en la Figura 4.2.10. En esta gráfica se puede apreciar que las medidas están muy cercanas entre ellas.

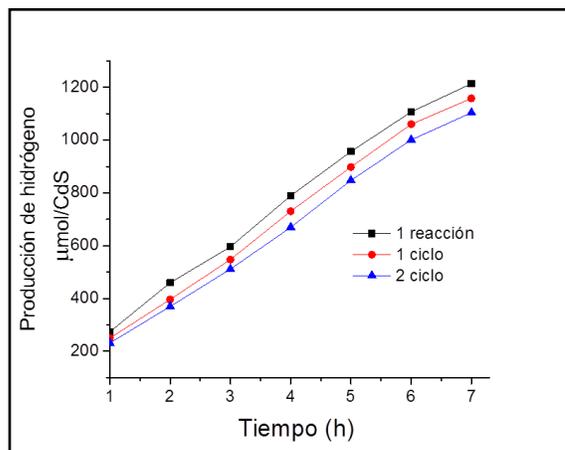


Figura 4.2.10. Reproducibilidad para el sólido CdS/MgAl 5% en la producción de H₂ empleando 25 mg del material.

Las repeticiones realizadas para el material tienen una desviación estándar relativa de las mediciones del 4.27%. Se podría entonces asumir que este material tiene una buena reproducibilidad como fotocatalizador y además presenta una buena estabilidad. Para el caso de los sólidos capaces de generar hidrógeno es necesario que estos tengan un potencial termodinámico apropiado, una energía de banda prohibida lo suficientemente estrecha para poder transferir los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y finalmente una buena estabilidad a la fotocorrosión (153). Debido a estos estrictos requisitos, el número de catalizadores fiables y reproducibles es limitado, por tanto de la Figura 4.2.10 también se podría inferir que el material CdS/MgAl al 5% presenta una buena estabilidad y buena prevención a la fotocorrosión haciendo que el catalizador sea eficiente en la reacción fotocatalítica.

4.2.2.2 Reducción 4 Nitrofenol

Las propiedades catalíticas de los sólidos CdS y CdS/MgAl con diferente contenido de semiconductor se examinaron bajo la reducción fotocatalítica de 4-Nitrofenol (4-NF) a 4-Aminofenol (4-AF). En la reacción de reducción el pH de la solución tiene un papel importante ya que en medio ácido es estable el 4-NF que absorbe a una longitud de onda de 317 nm y en medio básico se forma el ion 4-Nitrofenolato (4-NFT) que absorbe a 400 nm (60). La formación del 4-NFT es debida a una desprotonación de 4-Nitrofenol (154). Además de la absorción ocasionada por el pH a la longitud de onda a 400 nm este viene acompañado de un cambio de color en la solución de amarillo claro a amarillo brillante, ocasionado por la formación del ion nitrofenolato en condiciones alcalinas (14). La banda de absorción que se siguió en el transcurso de la reacción fue a 400 nm teniendo en cuenta que la reducción se realizó en presencia del agente de sacrificio Na₂SO₃. La solución en ausencia de sulfito de sodio se muestra en la Figura 4.2.11a como una línea punteada que exhibe dos bandas de absorción a 315 y 400 nm que corresponde a la especie 4-NF y 4-NFT en equilibrio (155), solución que se ve influenciada por el pH como ya se mencionó anteriormente.

En la Figura 4.2.11a se puede observar en el espectro que la banda de absorción a 400 nm decrece gradualmente con el incremento del tiempo de reacción indicando la reducción del 4-NF. Esta disminución en la banda está acompañada por la aparición de un nuevo pico alrededor de 300 nm que evidencia la presencia de 4-AF producto de la reducción de 4-NF (156).

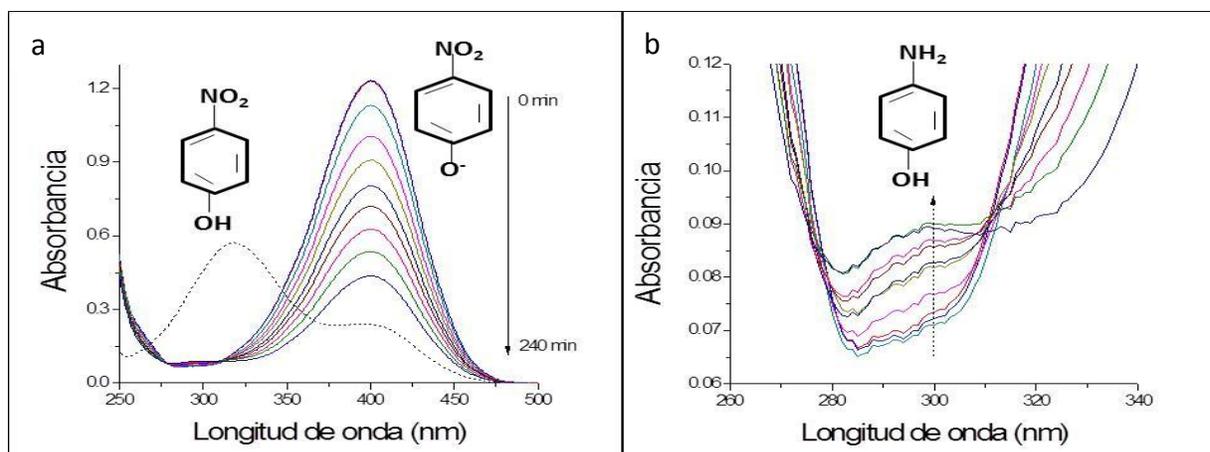


Figura 4.2.11. a) Espectro de fotoreducción de 4-NF 10 ppm, 200 mg de Na_2SO_3 y 50 mg de CdS/MgAl 20%.
b) Ampliación del espectro para la verificación de la formación de 4-AF.

En la Figura 4.2.11b se observa una ampliación de 260 a 340 nm en el espectro de reducción de 4-NF 10 ppm, 200 mg de Na_2SO_3 y 50 mg de material CdS/MgAl 20%. En este espectro se puede ver que hay un pequeño aumento en la banda de absorción alrededor de 300 nm (banda perteneciente a la producción de 4-AF) con el tiempo de reacción. Además, en la Figura se puede apreciar la formación de dos puntos isobésticos alrededor 280 nm y 313 nm que indican la generación de 4-Aminofenol como un único producto dejando de lado la formación de otros subproductos (157).

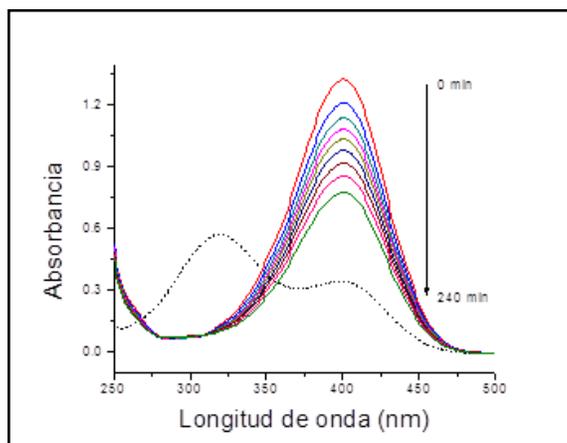


Figura 4.2.12. Actividad fotocatalítica reducción 4-Nitrofenol 10 ppm sin presencia de catalizador.

Para realizar una comparación y asegurar que si es necesario el uso del fotocatalizador se llevó a cabo un ensayo de la reacción sin presencia del material semiconductor como se presenta en la Figura 4.2.12. En este caso se observó que hubo poca disminución de la banda de absorción a 400 nm en comparación al presentado en la Figura 4.2.11a que corresponde a la reducción de 4-NF empleando un catalizador lo que conduce a suponer que no se produjo la reducción catalítica de 4-NF y por tanto no hay una aparición del

pico alrededor de 300 nm. Teniendo en cuenta lo anterior es indispensable el uso del catalizador para poder realizar la reacción fotocatalítica en la reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol.

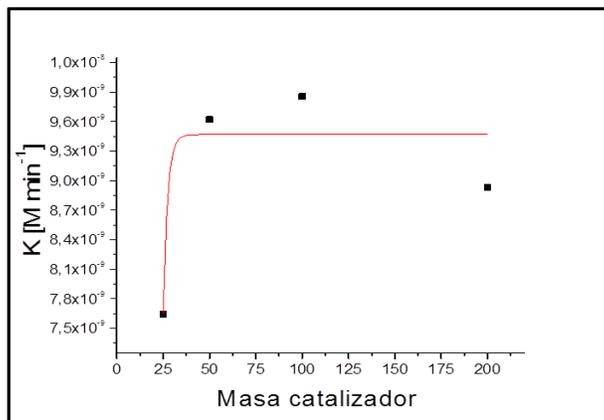


Figura 4.2.13. Evaluación de la cantidad de masa de catalizador para el sólido CdS/MgAl 20%

La masa adecuada de catalizador para realizar la reducción de 4- Nitrofenol a 4-Aminofenol se evaluó usando el material CdS/MgAl 20%. La Figura 4.2.13 muestra que existe un aumento en la constante de velocidad con el aumento del contenido de fotocatalizador hasta aproximarse a un valor máximo a una concentración de 200 mg en el que la actividad disminuye. Este valor límite puede ser producido por la formación de partículas agregadas que ocasiona una disminución de sitios activos superficiales (158); también puede ocurrir que una elevada masa de catalizador no favorezca la reacción de reducción debido a un aumento en la turbidez de la suspensión y por tanto una posible disminución de la penetración de la luz UV a través de la muestra (159). Ahora, teniendo en cuenta que el sólido presenta una constante de velocidad similar para 50 y 100 mg, se concluye que la cantidad necesaria requerida de fotocatalizador para llevar a cabo la reducción de 4-NF a 4-AF es de 50 mg asumiendo que con una menor cantidad de catalizador se obtiene un resultado favorable para la reacción.

Una vez obtenida la cantidad adecuada de masa de catalizador para realizar la reacción fotocatalítica se procedió a evaluar la actividad con cada uno de los sólidos sintetizados como se muestra en la Figura 4.2.14.

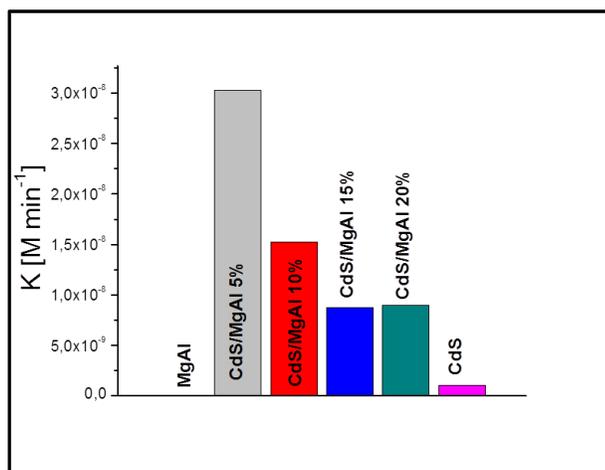


Figura 4.2.14. Comportamiento catalítico para CdS, CdS/MgAl 5%, CdS/MgAl 10%, CdS/MgAl 15% y CdS/MgAl 20% en la reducción de 4-Nitrofenol empleando 50 mg de fotocatalizador.

En la gráfica 4.2.14 se ve que el catalizador CdS/MgAl con 5% de semiconductor presenta la mayor fotoactividad en comparación a los demás sólidos sintetizados. Con respecto al material CdS/MgAl 10% este es dos veces más activo, mientras que en comparación a los sólidos que tienen el 15 y 20% de semiconductor es 3 veces más eficaz y finalmente es 29 veces más activo que CdS. De igual manera se pudo apreciar que sulfuro de cadmio es el sólido menos activo de todos los fotocatalizadores, esto teniendo en cuenta que este material tiende a agregarse y favorecer la recombinación del par electrón-hueco. Además, la morfología y tamaño de los agregados formados pueden afectar las propiedades de dispersión de la luz en el catalizador (160).

Otro factor que puede favorecer la eficiencia de la actividad fotocatalítica de los sólidos CdS/MgAl es el hecho de que al estar soportados sobre un material laminar la fase activa se dispersa mejor, así los sitios activos de CdS tienen un buen contacto con la estructura laminar de la hidrotalcita para de esta manera evitar que las partículas de CdS se aglomeren y se facilite la separación del par electrón-hueco evitando que se generen fácilmente sitios de recombinación de los portadores de carga (124). Los hidróxidos dobles laminares son excelentes candidatos para realizar la inmovilización de nanopartículas semiconductoras debido a que estos materiales proporcionan una estructura porosa adecuada y previenen la agregación de partículas como se mencionó anteriormente. Los HDL juegan un papel importante en la estabilización de las partículas gracias a la composición, morfología y densidad de carga superficial que presentan (127).

Por otra parte, teniendo en cuenta que el tamaño de cristalito es un parámetro importante en la eficiencia fotocatalítica (161) y según lo reportado en la Tabla 4.2.1 el tamaño de cristalito más pequeño medido mediante la ecuación de Scherrer corresponde al sólido CdS/MgAl 5%. Por tanto se podría asumir que el material con el 5% de semiconductor tiene un tamaño óptimo para hacer eficiente la reacción de reducción de 4-Nitrofenol. Un aumento de la actividad con la disminución en el tamaño de cristalito del SC puede ser debido a que la distancia entre los electrones y huecos fotogenerados tiende a difundirse antes de llegar a la interface (162). Por otro lado, en la Figura 4.2.14 se observa que el sólido base MgAl no es un catalizador eficiente en la reducción de 4-NF y es necesario el uso de un material semiconductor que favorezca la reacción.

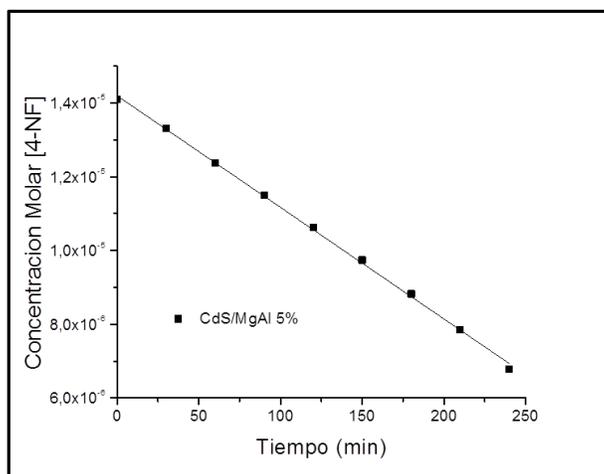


Figura 4.2.15. Ajuste cinético de la desaparición del ion 4-Nitrofenolato con el tiempo usando el sólido CdS/MgAl 5%.

En la Figura 4.2.15 se muestra el comportamiento cinético para el sólido CdS/MgAl 5% en la reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol. En la cinética de orden cero para la reacción fotocatalítica, la desaparición del compuesto orgánico se mantiene a medida que el tiempo de reacción transcurre sugiriendo que la constante de velocidad es independiente de la concentración de 4-Nitrofenolato (163).

Normalmente, en una cinética de orden cero se observa una saturación de la superficie. En las reacciones de este orden la velocidad no varía con la concentración, en otras palabras un cambio en la concentración no da lugar a ningún cambio en la velocidad de la reacción (164, 165). En este caso la ley de velocidad diferencial de la desaparición de cualquier molécula reactiva está dada por:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k$$

Entonces

$$d[A] = -k dt$$

Después de la integración entre los límites de concentración y tiempo se obtiene:

$$[A]_t - [A]_0 = -kt \quad \text{ó} \quad [A]_t = [A]_0 - kt$$

En donde $[A]_t$ es la concentración en el tiempo t , $[A]_0$ es la concentración inicial y k es la constante de velocidad de la reacción. La gráfica de orden cero se realizó mediante la adopción de concentración frente al tiempo, mostrando una línea recta con pendiente negativa que corresponde a la constante de velocidad de la reacción. Este orden de reacción es aplicable durante un periodo de tiempo, si hay un incremento mayor de tiempo la concentración alcanzaría un punto cero e incluso tomaría valores negativos de concentración.

Tabla 4.2.3. Parámetros cinéticos para la evaluación fotocatalítica en la reducción de 4-Nitrofenol.

Catalizador	K [Mol min ⁻¹]	Coefficiente de correlación R ²
CdS/MgAl 5%	3.026 x 10 ⁻⁸	0.998
CdS/MgAl 10%	1.522 x 10 ⁻⁸	0.999
CdS/MgAl 15%	8.787 x 10 ⁻⁹	0.998
CdS/MgAl 20%	9.621 x 10 ⁻⁹	0.996
CdS	1.046 x 10 ⁻⁹	0.990

La Tabla 4.2.3 muestra los valores de la constante cinética y el coeficiente de correlación para la reacción fotocatalítica de reducción de 4-NF. El coeficiente de correlación R² para la cinética de orden cero es alto mostrando un buen ajuste para este modelo. Según lo reportado en la Tabla 4.2.3 se podría concluir que empleando el sólido CdS/MgAl 5% se obtiene una mejor actividad fotocatalítica con una constante de velocidad de 3.026 x 10⁻⁸, mientras una menor reducción del reactivo se vio en los demás fotocatalizadores sintetizados. Como era de esperarse la constante cinética más baja corresponde al material CdS que es menos efectivo en la reacción como ya se ha mencionado anteriormente.

Los catalizadores CdS/MgAl 15 y 20% presentan valores de constante de velocidades cercanas además de una actividad fotocatalítica similar, este comportamiento puede ser ocasionado por un tamaño de cristalito parecido. En este caso estos sólidos pueden presentar una tasa de recombinación más rápida del par

electrón-hueco debido al tamaño de cristalito mayor en comparación al sólido activo que tiene el 5% de semiconductor. Sin embargo estos sólidos aun muestran una mejor constante de velocidad (8.787×10^{-9} y 9.621×10^{-9} respectivamente) con respecto al material base de CdS, demostrando nuevamente que se favorece la actividad con el empleo de materiales laminares.

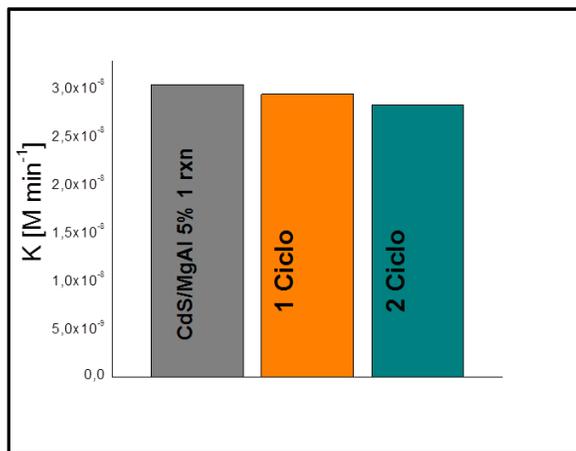


Figura 4.2.16. Reutilización del sólido CdS/MgAl 5% en la reducción de 4-Nitrofenol.

Un análisis de la reutilización del material CdS/MgAl 5% en la reducción de 4-Nitrofenol bajo las mismas condiciones de reacción se muestra en la Figura 4.2.16. El mantenimiento de una alta actividad fotocatalítica es un tema de interés ya que sugiere el empleo de catalizadores a largo plazo en aplicaciones fotocatalíticas.

En la Figura 4.2.16 se observa que la constante de velocidad en la primera reacción es un poco mayor a la del primer reciclaje. Sin embargo, durante el primer ciclo el sólido aún es eficiente en la reducción fotocatalítica de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol. Aunque el material CdS/MgAl 5% puede ser reciclado y reusado para la reducción de 4-NF, la velocidad de reducción decrece con el incremento del número de ciclos como se ve desde la primera reacción a el segundo ciclo en el que la constante de velocidad disminuye de 3.026×10^{-8} para la primera reacción a 2.814×10^{-8} para el segundo ciclo.

Se podría decir que no existe una pérdida significativa de actividad durante las dos pruebas de reciclaje en la reducción catalítica de 4-NF, por lo tanto se ratificaría que efectivamente el material laminar y la presencia de Na_2SO_3 en la reacción previene la fotocorrosión o fotodisolución de CdS en la superficie del material (155, 166). La eficiencia del material semiconductor como fotocatalizador se atribuye a la excelente fuerza conductora para la transferencia de electrones desde la nanoestructura de CdS al grupo nitro del 4-Nitrofenol. Teniendo en cuenta lo reportado por Park y colaboradores así como de Eskandari y colaboradores el potencial de reducción de compuestos nitroaromáticos se encuentra entre -0.59 y -0.25 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), mientras la nanoestructura de CdS presenta un potencial de excitación en la banda de conducción mucho más negativo de -0.75 eV vs ENH (167, 168), por tanto los electrones de la BC de CdS pueden transferirse fácilmente al grupo nitro del 4-NF facilitando la reducción del compuesto hasta obtener 4-AF.

El mecanismo que se lleva a cabo para las reacciones de reducción por parte de la hidrotalcita no puede ser comparado directamente con otro tipo de materiales. En este caso en particular ocurre una excitación del electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción en CdS dejando un hueco fotogenerado en la BV cuando el material compuesto es irradiado con luz UV. Como ya se ha mencionado anteriormente el material laminar permite una buena dispersión del semiconductor previendo la formación de partículas

aglomeradas que puedan evitar la fácil recombinación de los portadores de carga. Además de esto el mejoramiento en la actividad fotocatalítica puede ser originada por la presencia de iones carbonato en la región interlaminar de la hidrotalcita MgAl que actúan como una trampa de huecos junto con Na_2SO_3 o metanol según la reacción de reducción que se lleve a cabo. Los iones carbonatos liberados durante la exposición a la luz UV reaccionan con los huecos generando radicales carbonato (169). Este proceso reduce la posibilidad de que los huecos y electrones fotogenerados se recombinen en la superficie del material SC (Figura 4.2.17).

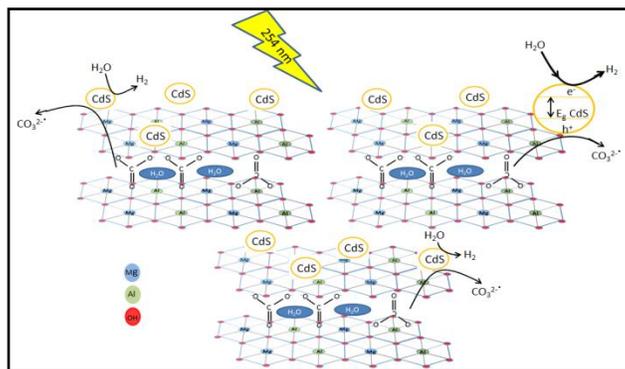


Figura 4.2.17. Mecanismo fotocatalítico de reducción bajo irradiación UV-Vis.

Para concluir el análisis en las reacciones de reducción se realizó una comparación de la actividad fotocatalítica tanto en la reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol y en la producción de hidrógeno con el tamaño de cristalito. Como se puede observar en la Figura 4.2.18a y b hay un aumento en la actividad fotocatalítica con la disminución del tamaño de cristalito, siendo el material CdS/MgAl 5% el mejor fotocatalizador tanto para la producción de hidrógeno como para la reducción de 4-Nitrofenol. Este comportamiento puede ser debido a que el menor tamaño de cristalito previene la recombinación de los portadores de carga quienes son los encargados de realizar las reacciones de óxido-reducción, además con el aumento del contenido de CdS en la hidrotalcita en los sólidos CdS/MgAl se podrían generar partículas aglomeradas que no favorecen la reacción fotocatalítica. Para el caso específico de CdS este muestra la menor actividad debido a que este SC tiende a agregarse y a presentar fotocorrosión en solución, por eso una buena solución para prevenir estos inconvenientes es tratar de inmovilizar partículas semiconductoras en materiales laminares como la hidrotalcita.

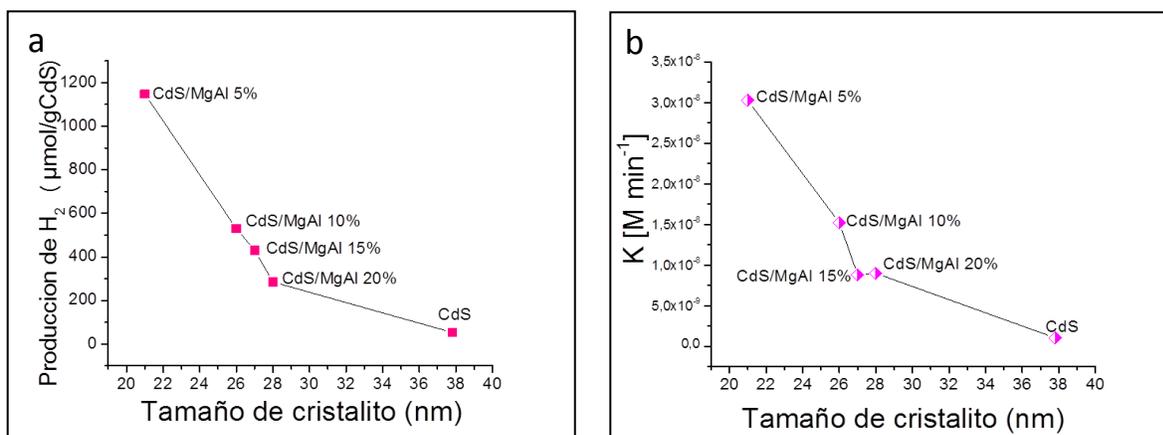


Figura 4.2.18. Comparación de la actividad fotocatalítica vs el tamaño de cristalito en a) producción de hidrógeno y b) reducción de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 Conclusiones

- Empleando el método de co-precipitación fue posible obtener la estructura de los hidróxidos dobles laminares con una buena cristalización como es el caso del sólido MgAl con relación molar de 3.
- Por medio de la caracterización de DRX se confirmó en los materiales tipo hidrotalcita un ajuste en una red hexagonal con simetría romboédrica R-3m. Además se evidenció la presencia de las reflexiones características en los planos (003) y (110) que corresponden al espaciado basal y la distancia entre cationes respectivamente. Para el caso de los sólidos MgAlSn se confirmó la formación de segregados de SnO₂ en la hidrotalcita y para los fotocatalizadores que contienen sulfuro de cadmio se pudieron observar los picos de difracción (100), (002), (101) y (110) característicos de una estructura hexagonal tipo wurtzita para CdS.
- A través de la medición de las áreas superficiales BET se pudo concluir que los sólidos MgAlSn corresponden a isothermas tipo IV características de materiales mesoporosos, mientras que para el caso de los fotocatalizadores CdS/MgAl las isothermas son tipo II correspondientes a sólidos no porosos o macroporosos en las que la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es débil.
- Los espectros FTIR de los materiales tanto para MgAlSn como para CdS/MgAl presentaron bandas alrededor de 3450 cm⁻¹ características de modos vibracionales de los iones hidroxilo en la lámina y vibraciones alrededor de 1360-1384 cm⁻¹ característico de vibraciones ν₃ de los iones CO₃²⁻, así como las vibraciones Al-OH alrededor de 771 cm⁻¹.
- En los espectros de reflectancia difusa se pudo apreciar que los sólidos CdS/MgAl exhiben un amplio espectro de absorción de 200 a 550 nm, mientras que el material MgAl absorbe en la región UV del espectro electromagnético. En los catalizadores MgAlSn es evidente la formación de dos picos uno alrededor de 220 nm que puede ser asignado a transiciones de carga O²⁻ → Sn⁴⁺ de los iones de estaño en una coordinación tetraédrica y el otro alrededor de 252 nm asignado a especies hexacoordinadas en el material laminar.
- En el análisis termogravimétrico se apreció la deshidroxilación y descarbonatación en la hidrotalcita, confirmando que la temperatura de calcinación podría dar lugar a la construcción de óxidos laminares a temperaturas de alrededor de 400°C o a temperaturas superiores de 600°C la formación de fases cristalinas espinela en las que ya no es posible volver a obtener la estructura laminar.
- Los análisis SEM/EDS para los sólidos MgAlSn y CdS/MgAl ayudaron a determinar la morfología de los materiales y la dispersión de las partículas metálicas en la matriz laminar, además permitiéndonos hacer un estimado de la cantidad de material semiconductor que está presente en el catalizador.
- En el análisis TEM de MgAl se pudo ver una interacción de borde a cara de la estructura de HDL que resulta en una forma similar a una aguja, además se aprecia que se forman agregados esféricos altamente porosos.
- La generación de radicales hidroxilo es una etapa determinante en el momento de llevar a cabo reacciones de oxidación de moléculas contaminantes como fenol y naproxeno, por medio de la fluorescencia de MgAl y MgAlSn 15% se pudo determinar que existe un incremento en la banda alrededor de 425 nm sugiriendo que con el tiempo de iluminación se van formando más radicales hidroxilo que favorecen la degradación de los compuestos contaminantes especialmente en el material con el 15% de semiconductor.

- La actividad fotocatalítica en la degradación de fenol 40 ppm empleando MgAlSn mostró que el mejor fotocatalizador de oxidación fue MgAlSn 15% alcanzando un 80% de degradación después de 3 horas de irradiación con la lámpara UV, este mismo sólido se probó en la mineralización de naproxeno 20 ppm mostrando buena actividad de degradación. La eficiencia de la degradación de fenol y naproxeno con el material MgAlSn 15% está relacionada con una buena área superficial y con la presencia de los grupos hidroxilos en el sólido que ayudaron a generar los radicales hidroxilo que fueron los encargados de realizar el ataque fotocatalítico.
- Las reacciones de reducción usando CdS/MgAl tanto para la reducción fotocatalítica de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol como para la producción de H₂ mostraron que el material con 5% de semiconductor presenta la mejor actividad fotocatalítica. Además se confirmó que los sólidos CdS/MgAl son mucho más activos que el CdS, lo que puede sugerir que la dispersión de materiales semiconductores en matrices laminares es una buena alternativa para la fotocatálisis heterogénea.

5.2 Perspectivas

Trabajos posteriores que sean capaces de mejorar la actividad fotocatalítica ayudando a solucionar problemas medioambientales o favoreciendo la generación de energía renovable podrían abarcar:

- El estudio de temperaturas de calcinación de los materiales tipo hidrotalcita para ser empleados en reacciones de óxido-reducción. Los hidróxidos dobles laminares presentan una estructura en capas que puede ser modificada con la temperatura; estos materiales laminares presentan características diferentes después de la calcinación en comparación a los sólidos secos a 100°C.
- Diferentes métodos de síntesis (sol-gel, intercambio aniónico, hidrólisis de urea o métodos hidrotermales) de los compuestos tipo hidrotalcita para obtener estructuras altamente cristalinas o tamaños de cristalito más pequeño.
- El empleo de diferentes precursores de estaño y cadmio durante la síntesis para comprobar cuál de ellos es la mejor opción en la obtención de hidróxidos dobles laminares más activos.
- Diferentes métodos de sulfuración en los sólidos CdS/MgAl, además otro tipo de solventes aparte del agua que ayuden a obtener materiales noestructurados.

REFERENCIAS

1. Choi H, Sofranko AC, Dionysiou DD. Nanocrystalline TiO₂ Photocatalytic Membranes with a Hierarchical Mesoporous Multilayer Structure: Synthesis, Characterization, and Multifunction. *Adv. Funct. Mater.* 2006;16(8):1067-74.
2. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 1995;95(3):735-58.
3. Kato H, Kudo A. Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO₂ and SrTiO₃ Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium. *J. Phys. Chem. B.* 2002;106(19):5029-34.
4. Zhou S, Qian Z, Sun T, Xu J, Xia C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite. *Appl Clay Sci.* 2011;53(4):627-33.
5. Ahmed S, Rasul MG, Brown R, Hashib MA. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J Environ Manage.* 2011;92(3):311-30.
6. Bayarri B, Giménez J, Maldonado MI, Malato S, Esplugas S. 2,4-Dichlorophenol degradation by means of heterogeneous photocatalysis. Comparison between laboratory and pilot plant performance. *Chem Eng J.* 2013;232(1):405-17.
7. Ma D, Liu G, Lv W, Yao K, Zhang X, Xiao H. Photodegradation of naproxen in water under simulated solar radiation: mechanism, kinetics, and toxicity variation. *Environ Sci Pollut Res.* 2014;21(13):7797-804.
8. Kanakaraju D, Motti CA, Glass BD, Oelgemöler M. TiO₂ photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. *Chemosphere.* 2015;139(1):579-88.
9. Marais E, Nyokong T. Adsorption of 4-nitrophenol onto Amberlite IRA-900 modified with metallophthalocyanines. *J Hazard Mater.* 2008;152(1):293-301.
10. Nezamzadeh-Ejhih A, Khorsandi S. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. *J Ind Eng Chem.* 2014;20(3):937-46.
11. Bo LL, Zhang YB, Quan X, Zhao B. Microwave assisted catalytic oxidation of p-nitrophenol in aqueous solution using carbon-supported copper catalyst. *J Hazard Mater.* 2008;153(3):1201-6.
12. Cañizares P, Sáez C, Lobato J, Rodrigo MA. Electrochemical Treatment of 4-Nitrophenol-Containing Aqueous Wastes Using Boron-Doped Diamond Anodes. *Ind Eng Chem Res.* 2004;43(9):1944-51.
13. Vaidya MJ, Kulkarni SM, Chaudhari RV. Synthesis of p-Aminophenol by Catalytic Hydrogenation of p-Nitrophenol. *Org Process Res Dev.* 2003;7(2):202-8.
14. Zhang P, Shao C, Li X, Zhang M, Zhang X, Sun Y, et al. In situ assembly of well-dispersed Au nanoparticles on TiO₂/ZnO nanofibers: A three-way synergistic heterostructure with enhanced photocatalytic activity. *J Hazard Mater.* 2012;237-238(1):331-8.
15. Hallett-Tapley GL, Crites C-OL, González-Béjar M, McGilvray KL, Netto-Ferreira JC, Scaiano JC. Dry photochemical synthesis of hydrotalcite, γ -Al₂O₃ and TiO₂ supported gold nanoparticle catalysts. *J Photochem Photobiol A.* 2011;224(1):8-15.
16. Orhan MF, Dincer I, Rosen MA, Kanoglu M. Integrated hydrogen production options based on renewable and nuclear energy sources. *Renew Sust Energy Rev.* 2012;16(8):6059-82.
17. Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production. *Renew Sust Energy Rev.* 2007;11(3):401-25.
18. Wu N-L, Lee M-S, Pon Z-J, Hsu J-Z. Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution. *J. Photochem. Photobiol.* 2004;163(1-2):277-280.
19. Cuauhtémoc GL, Vargas A, Gutierrez R, Ramirez R, Duran A. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-Clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. *Rev Int Contam Ambie.* 2011;27:75-84.
20. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* 2008;63(12):515-82.
21. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today.* 1999;53(1):51-9.
22. Sawyer DT, Martell AE. Industrial Environmental Chemistry waste mineralization in industrial processes and remediation of hazardous waste. Texas Springer Science + Business Media, LLC; 1992.
23. Litter MI. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environmental Photochemistry Part II.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 325-66.
24. von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 2003;37(7):1443-67.

25. Lee C, Yoon J, Von Gunten U. Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide. *Water Res.* 2007;41(3):581-90.
26. Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater.* 2003;98(1-3):33-50.
27. Fenton HJH. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J Chem Soc, Trans.* 1894;65(1):899-910.
28. Badawy MI, Ghaly MY, Gad-Allah TA. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination.* 2006;194(1-3):166-75.
29. Mierzwa JC, Subtil EL, Hespanhol I. UV/H₂O₂ process performance improvement by ultrafiltration and physicochemical clarification systems for industrial effluent pretreatment. *Rev. Ambient. Água.* 2012;7(3):31-40.
30. Lewinsky AA. Hazardous materials and wastewater : treatment, removal and analysis. New York Nova Science Publishers; 2007.
31. Zayas Pérez T, Geissler G, Hernandez F. Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes. *J Environ Sci* 2007;19(3):300-5.
32. Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature.* 1972;238(5358):37-8.
33. Fox MA, Dulay MT. Heterogeneous photocatalysis. *Chem Rev.* 1993;93(1):341-57.
34. Colmenares JC, Xu Y-J. Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications. Springer; 2016.
35. Bhatkhande DS, Pangarkar VG, Beenackers AA. Photocatalytic degradation for environmental applications-a review. *J Chem Technol Biotechnol.* 2002;77(1):102-16.
36. Ibhaddon A, Fitzpatrick P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts.* 2013;3(1):189-218.
37. Bravo-Suárez JJ, Páez-Mozo EA, Oyama ST. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. *Quim Nova.* 2004;27(4):601-14.
38. Basile F, Fornasari G, Gazzano M, Vaccari A. Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals. *Appl Clay Sci.* 2000;16(3-4): 185-200.
39. Perioli L, Posati T, Nocchetti M, Bellezza F, Costantino U, Cipiciani A. Intercalation and release of antiinflammatory drug diclofenac into nanosized ZnAl hydrotalcite-like compound. *Appl Clay Sci.* 2011;53(3):374-8.
40. Palmer SJ, Soisonard A, Frost RL. Determination of the mechanism(s) for the inclusion of arsenate, vanadate, or molybdate anions into hydrotalcites with variable cationic ratio. *J Colloid Interface Sci.* 2009;329(2):404-9.
41. Bi X, Zhang H, Dou L. Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery. *Pharmaceutics.* 2014;6(2):298-332.
42. Shao M, Han J, Wei M, Evans DG, Duan X. The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. *Chem Eng J.* 2011;168(2):519-24.
43. Li D, Cai Y, Ding Y, Li R, Lu M, Jiang L. Layered double hydroxides as precursors of Cu catalysts for hydrogen production by water-gas shift reaction. *Int J Hydrogen Energy.* 2015;40(32):10016-25.
44. Rives V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Mater Chem Phys.* 2002;75(1-3):19-25.
45. Pérez-Ramírez J, Abelló S, van der Pers NM. Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Chem Eur J.* 2007;13(3):870-8.
46. Rives V. Layered double hydroxides: present and future. New York: Nova Publishers; 2001.
47. He J, Wei M, Li B, Kang Y, Evans DG, Duan X. Preparation of Layered Double Hydroxides. *Layered Double Hydroxides.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2006. p. 89-119.
48. Oh J-M, Hwang S-H, Choy J-H. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ion.* 2002;151(1-4):285-91.
49. Crepaldi EL, Pavan PC, Valim JB. Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation. *J Mater Chem.* 2000;10(6):1337-43.
50. Benício LPF, Silva RA, Lopes JA, Euláilio D, Santos RMMd, Aquino LAd, et al. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture. *R Bras Ci Solo.* 2015;39(1):1-13.
51. Hernández-Ramírez A, Medina-Ramírez I. Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications. Springer; 2014.
52. Wu W, Jiang C, Roy VAL. Recent progress in magnetic iron oxide-semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. *Nanoscale.* 2015;7(1):38-58.

53. Solís-Casados D, Viguera-Santiago E, Hernández-López S, Camacho-López MA. Characterization and photocatalytic performance of tin oxide. *Ind Eng Chem Res.* 2009;48(3):1249-52.
54. Batzill M, Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog Surf Sci.* 2005;79(2-4):47-154.
55. Choquette-Labbé M, Shewa W, Lalman J, Shanmugam S. Photocatalytic Degradation of Phenol and Phenol Derivatives Using a Nano-TiO₂ Catalyst: Integrating Quantitative and Qualitative Factors Using Response Surface Methodology. *Water.* 2014;6(6):1785.
56. Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Giménez J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. *Water Res.* 2008;42(3):585-94.
57. Ashokkumar M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *Int J Hydrogen Energ.* 1998;23(6):427-38.
58. Silva LA, Ryu SY, Choi J, Choi W, Hoffmann MR. Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS. *J Phys Chem C.* 2008;112(32):12069-73.
59. Li Q, Guo B, Yu J, Ran J, Zhang B, Yan H, et al. Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. *J Am Chem Soc.* 2011;133(28):10878-84.
60. Zheng Y, Shu J, Wang Z. AgCl@Ag composites with rough surfaces as bifunctional catalyst for the photooxidation and catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Mater Lett.* 2015;158(1):339-42.
61. Uvarov V, Popov I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Materials Characterization.* 2013;85(1):111-23.
62. Condon JB. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory.* Amsterdam Elsevier; 2006.
63. Sing KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry;* 1985. p. 603.
64. Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today.* 1998;41(1-3):207-19.
65. Smith BC. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy.* Boca Raton: CRC Press; 2011.
66. Stuart B. *Analytical Techniques in the science.:* Wiley; 2005.
67. Preetha. B, Janardanan C. UV-Visible Diffuse Reflectance spectroscopic studies on Mn and Cu ion exchange of newly synthesized cerium zirconium antimonate and its application in dye degradation. *Res J Recent Sci.* 2012;1(1):85-92.
68. Dang Y, Meng X, Jiang K, Zhong C, Chen X, Qin J. A promising nonlinear optical material in the Mid-IR region: new results on synthesis, crystal structure and properties of noncentrosymmetric β-HgBrCl. *Dalton Trans.* 2013;42(27):9893-7.
69. Hatakeyama T., Quinn FX. *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science.* Wiley; 1999.
70. Gill P, Moghadam TT, Ranjbar B. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *J Biomol Tech.* 2010;21(4):167-93.
71. Tokyo Hideo Todokoro, Katsuta Tadashi Otaka, inventors; *Scanning electron microscope.* 1995.
72. Wang ZL. *Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies.* J Phys Chem B. 2000;104(6):1153-75.
73. Newton GL, Milligan JR. Fluorescence detection of hydroxyl radicals. *Radiat Phys Chem.* 2006;75(4):473-8.
74. Kanazawa S, Furuki T, Nakaji T, Akamine S, Ichiki R. Measurement of OH radicals in aqueous solution produced by atmospheric-pressure LF plasma jet. *Department of electrical and electronic engineering.* 2012.
75. Schumacher BA. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. *Ecological Risk Assessment Support Center.* 2002;2002:1-23.
76. Mokhtar M, Inayat A, Ofili J, Schwieger W. Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study. *Appl Clay Sci.* 2010;50(2):176-81.
77. Palomares AE, Uzcategui A, Corma A. NO_x storage/reduction catalysts based in cobalt/copper hydrotalcites. *Catal Today.* 2008;137(2-4):261-6.
78. Dvininov E, Ignat M, Barvinschi P, Smithers MA, Popovici E. New SnO₂/MgAl-layered double hydroxide composites as photocatalysts for cationic dyes bleaching. *J Hazard Mater.* 2010;177(1-3):150-8.
79. Kishore D, Rodrigues AE. Catalytic oxidation of isophorone to ketoisophorone over ruthenium supported MgAl-hydrotalcite. *Catal Commun.* 2007;8(7):1156-60.

80. Intissar M, Malherbe F, Prévot V, Leroux F. Evidences of segregated SnO₂ type nanoparticles coating layered double hydroxide at moderate temperature. *J Colloid Interface Sci.* 2006;299(2):747-53.
81. Mendoza-Damián G, Tzompantzi F, Mantilla A, Pérez-Hernández R, Hernández-Gordillo A. Improved photocatalytic activity of SnO₂-ZnAl LDH prepared by one step Sn⁴⁺ incorporation. *Appl Clay Sci.* 2016;121-122(1):127-36.
82. Zhang X, Yang H, Zhang F, Chan K-Y. Preparation and characterization of Pt-TiO₂-SiO₂ mesoporous materials and visible-light photocatalytic performance. *Mater Lett.* 2007;61(11-12):2231-4.
83. Raj KJA, Viswanathan B. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. *Indian J Chem A.* 2009;48(1):1378-82.
84. Seftel EM, Popovici E, Mertens M, Stefaniak EA, Van Grieken R, Cool P, et al. Sn^{IV}-containing layered double hydroxides as precursors for nano-sized ZnO/SnO₂ photocatalysts. *Appl Catal, B.* 2008;84(3-4):699-705.
85. Qi Y, Cheng Z, Zhou Z. Steam reforming of methane over Ni catalysts prepared from hydrotalcite-type precursors: Catalytic activity and reaction kinetics. *Chin J Chem Eng.* 2014;23(1):76-85.
86. Yu J, Zhang L, Cheng B, Su Y. Hydrothermal Preparation and Photocatalytic Activity of Hierarchically Sponge-like Macro-/Mesoporous Titania. *J Phys Chem C.* 2007;111(28):10582-9.
87. Costantino U, Curini M, Montanari F, Nocchetti M, Rosati O. Hydrotalcite-like compounds as heterogeneous catalysts in liquid phase organic synthesis. II. Preparation of 4H-chromenes promoted by hydrotalcite doped with hydrous tin(IV) oxide. *Microporous Mesoporous Mater.* 2008;107(1-2):16-22.
88. Suttiponpanit K, Jiang J, Sahu M, Suvachittanont S, Charinpanitkul T, Biswas P. Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties. *Nanoscale Res Lett.* 2011;6(1):27-.
89. Kustrowski P, Rafalska-Lasocha A, Majda D, Tomaszewska D, Dziembaj R. Preparation and characterization of new Mg-A-Fe oxide catalyst precursors for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of carbon dioxide. *Solid State Ionics* 2001;141-142(1):237-42.
90. Amalric-Popescu D, Bozon-Verduraz F. Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂. *Catal Today.* 2001;70(1-3):139-54.
91. Shen Y, Liu D, Fan L, Li S, Gao L. Simultaneous incorporation of palladium and zirconium ions in Mg-Al layered double hydroxides by co-precipitation. *Appl Clay Sci.* 2011;54(2):179-83.
92. Hernandez-Moreno M, Ulibarri M, Rendon JL, Serna C. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Phys Chem Miner.* 1985;12(1):34-8.
93. Wan D, Liu Y, Xiao S, Chen J, Zhang J. Uptake fluoride from water by caclined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property. *Colloids Surf, A.* 2015;469(1):307-14.
94. Seftel E-M, Popovici E, Pode V, Bandur G. Synthesis, Characterization and thermal behavior of hydrotalcite-type Mg₃Zn₂Al. *Rev Roum Chim.* 2007;52(11):1033-7.
95. Prasad AN, Srinivas R, Reddy BM. Cu^{II}-hydrotalcite catalyzed one-pot three component synthesis of 2H-indazoles by consecutive condensation, C-N and N-N bond formations. *Catal Sci Tech.* 2013;3(3):654-8.
96. Kloprogge JT, Hickey L, Frost RL. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* 2004;35(11):967-74.
97. Mendoza-Damián G, Tzompantzi F, Mantilla A, Barrera A, Lartundo-Rojas L. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides. *J Hazard Mater.* 2013;263(0):67-72.
98. Liu ZC, Chen HR, Huang WM, Gu JL, Bu WB, Hua ZL, et al. Synthesis of a new SnO₂/mesoporous silica composite with room-temperature photoluminescence. *Micropor Mesopor Mat.* 2006;89(1-3):270-5.
99. Seftel EM, Popovici E, Mertens M, Cool P, Vansant EF. Infrared and Raman spectroscopic study of Sn-containing Zn/Al-layered double hydroxides. *J Optoelectron Adv M.* 2008;10(12):3477-81.
100. Kannan S, Swamy CS. Synthesis and physicochemical characterization of cobalt aluminium hydrotalcite. *J Mater Sci.* 1992;11(23):1585-7.
101. Pérez-Ramírez J, Mul G, Moulijn JA. In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al and Ni-Al hydrotalcites. *Vib Spectrosc.* 2001;27(1):75-88.
102. Pérez-Ramírez J, Mul G, Kapteijn F, Moulijn JA. A spectroscopic study of the effect of the trivalent cation on the thermal decomposition behaviour of Co-based hydrotalcites. *J Mater Chem.* 2001;11(10):2529-36.
103. Kannan S, Narayanan A, Swamy CS. Effect of composition on the physicochemical properties of nickel aluminium hydrotalcites. *J Mater Sci.* 1996;31(9):2353-60.

104. Othman MR, Rasid NM, Fernando WJN. Mg-Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption. *Chem Eng Sci.* 2006;61(5):1555-60.
105. Velu S, Suzuki K, Kapoor MP, Tomura S, Ohashi F, Osaki T. Effect of Sn Incorporation on the Thermal Transformation and Reducibility of M(II)Al-Layered Double Hydroxides [M(II) = Ni or Co]. *Chem Mater.* 2000;12(1):719-30.
106. Wang L, Chen Y, Ma J, Chen L, Xu Z, Wang T. Hierarchical SnO₂ Nanospheres: Bio-inspired Mineralization, Vulcanization, Oxidation Techniques, and the Application for NO Sensors. *Scientific Reports.* 2013;3(1):3500.
107. Zou S, Ji Y, Wang G, Zhu Y, Liu H, Jia L, et al. Heterojunctions generated in SnO₂-CuO nanocatalysts for improved catalytic property in the Rochow reaction. *RSC Adv.* 2015;5(78):63355-62.
108. Zheng X, Cusack PA. Tin-containing layered double hydroxides: Synthesis and application in poly(vinyl chloride) cable formulations. *Fire Mater.* 2011;37(1):35-45.
109. Panda HS, Srivastava R, Bahadur D. Shape and size control of nano dispersed Mg/Al layered double hydroxide. *J Nanosci Nanotechnol.* 2008;8(8):4218-23.
110. Bubacz K, Kusiak-Nejman E, Tryba B, Morawski AW. Investigation of OH radicals formation on the surface of TiO₂/N photocatalyst at the presence of terephthalic acid solution. Estimation of optimal conditions. *J Photochem Photobiol A.* 2013;261(1):7-11.
111. Liotta LF, Gruttadauria M, Di Carlo G, Perrini G, Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J Hazard Mater.* 2009;162(2-3):588-606.
112. Seftel EM, Puscasu MC, Mertens M, Cool P, Carja G. Assemblies of nanoparticles of CeO₂-ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation. *Appl Catal, B.* 2014;150-151(1):157-66.
113. Ma J, Ma W, Song W, Chen C, Tang Y, Zhao J, et al. Fenton Degradation of Organic Pollutants in the Presence of Low-Molecular-Weight Organic Acids: Cooperative Effect of Quinone and Visible Light. *Environ Sci Technol.* 2006;40(2):618-24.
114. Valente JS, Tzompantzi F, Prince J. Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides. *Appl Catal, B.* 2011;102(1-2):276-85.
115. Liu C, Yan B. Luminescent zinc metal-organic framework (ZIF-90) for sensing metal ions, anions and small molecules. *Photochem Photobiol Sci.* 2015;14(9):1644-50.
116. Goswami DY. *Advances in Solar Energy. An Annual Review of Research and Development Ases*, editor. USA; 2007.
117. An G, Sun Y, Zhu T, Yan X. Degradation of phenol in mists by a non-thermal plasma reactor. *Chemosphere.* 2011;84(9):1296-300.
118. Jin P, Chang R, Liu D, Zhao K, Zhang L, Ouyang Y. Phenol degradation in an electrochemical system with TiO₂/activated carbon fiber as electrode. *J Environ Chem Eng.* 2014;2(2):1040-7.
119. Xiong P, Fu Y, Wang L, Wang X. Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols. *Chem Eng J.* 2012;195-196(1):149-57.
120. Soma A. *Electrochemical oxidation of Phenol-A Comparative Study Using Pulsed and Non-pulsed Techniques.* Cincinnati: University of Cincinnati; 2009.
121. Fan G, Li F, Evans DG, Duan X. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev.* 2014;43(20):7040-66.
122. Xiang X, Xie L, Li Z, Li F. Ternary MgO/ZnO/In₂O₃ heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity. *Chem Eng J.* 2013;221(1):222-9.
123. Barrera A, Tzompantzi F, Padilla JM, Casillas JE, Jácome-Acatitla G, Gómez R. Reusable PdO/Al₂O₃-Nd₂O₃ photocatalysts in the UV photodegradation of phenol. *Appl Catal, B.* 2014;144(1):362-8.
124. Zhao Y, Zhang S, Li B, Yan H, He S, Tian L, et al. A family of visible-light responsive photocatalysts obtained by dispersing CrO₆ octahedra into a hydrotalcite matrix. *Chemistry.* 2011;47(17):13175-81.
125. Paredes SP, Valenzuela MA, Fetter G, Flores SO. TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. *J. Phys. Chem. Solids.* 2011;72(8):914-9.
126. Seftel EM, Mertens M, Cool P. The influence of the Ti⁴⁺ location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO₂ and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties. *Appl Catal, B.* 2013;134-135(1):274-85.
127. Shao M, Wei M, Evans DG, Duan X. Layered Double Hydroxide Materials in Photocatalysis. In: Yan D, Wei M, editors. *Photofunctional Layered Materials.* Cham: Springer International Publishing; 2015. p. 105-36.

128. Jallouli N, Elghnji K, Hentati O, Ribeiro AR, Silva AnMT, Ksibi M. UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. *J Hazard Mater.* 2016;304(1):329-36
129. Chen G, Qian S, Tu X, Wei X, Zou J, Leng L, et al. Enhancement photocatalytic degradation of rhodamine B on nanoPt intercalated Zn-Ti layered double hydroxides. *Appl Surf Sci.* 2014;293(1):345-51.
130. Rao MM, Reddy BR, Jayalakshmi M, Jaya VS, Sridhar B. Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Mater Res Bull.* 2005;40(2):347-59.
131. Pandey G, Dixit S, Shrivastava AK. Effect of Gd³⁺ doping and reaction temperature on structural and optical properties of CdS nanoparticles. *Mater Sci Eng.* 2015;200(1):59-66.
132. Mohapatra L, Parida KM. Dramatic activities of vanadate intercalated bismuth doped LDH for solar light photocatalysis. *Phys Chem Chem Phys.* 2014;16(32):16985-96.
133. Ma L, Chen Y, Wei Z, Cai H, Zhang F, Wu X. Facile method to prepare CdS nanostructure based on the CdTe films. *Appl Surf Sci.* 2015;349(1):740-5.
134. Matsumura M, Furukawa S, Saho Y, Tsubomura H. Cadmium sulfide photocatalyzed hydrogen production from aqueous solutions of sulfite: effect of crystal structure and preparation method of the catalyst. *J Phys Chem Lett.* 1985;89(8):1327-9.
135. Hernandez-Gordillo A, Oros-Ruiz S, Gomez R. Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine (NH₂CH₂CH₂NH₂) as template. *J Colloid Interface Sci.* 2015;451:40-5.
136. Arora MK, Sahu N, Upadhyay SN, Sinha ASK. Activity of Cadmium Sulfide Photocatalysts for Hydrogen Production from Water: Role of Support. *Ind Eng Chem Res.* 1999;38(7):2659-65.
137. Ladewig K, Niebert M, Xu ZP, Gray PP, Lu GQ. Controlled preparation of layered double hydroxide nanoparticles and their application as gene delivery vehicles. *Appl Clay Sci.* 2010;48(1-2):280-9.
138. Zeng P, Zhang Q, Peng T, Zhang X. One-pot synthesis of reduced graphene oxide-cadmium sulfide nanocomposite and its photocatalytic hydrogen production. *Phys Chem Chem Phys.* 2011;13(48):21496-502.
139. Li Y, Hu Y, Peng S, Lu G, Li S. Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J Phys Chem C.* 2009;113(21):9352-8.
140. Jiang F, Yan T, Chen H, Sun A, Xu C, Wang X. A g-C₃N₄-CdS composite catalyst with high visible-light-driven catalytic activity and photostability for methylene blue degradation. *Appl. Surf. Sci.* 2014;295(1):164-72.
141. Preethi V, Kanmani S. Photocatalytic hydrogen production using Fe₂O₃-based core shell nano particles with ZnS and CdS. *Int J Hydrogen Energ.* 2014;39(4):1613-22.
142. Li G-S, Zhang D-Q, Yu JC. A New Visible-Light Photocatalyst: CdS Quantum Dots Embedded Mesoporous TiO₂. *Environ Sci Technol.* 2009;43(18):7079-85.
143. Martínez-Alonso C, Rodríguez C, Moreno P, Coria S. Cadmium Sulfide Nanoparticles Synthesized by Microwave Heating for Hybrid Solar Cell Applications. *Int. J. Photoenergy.* 2014;2014:11.
144. Bessekhouad Y, Robert D, Weber JV. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2004;163(3):569-80.
145. Kristl M, Ban I, Danč A, Danč V, Drogenik M. A sonochemical method for the preparation of cadmium sulfide and cadmium selenide nanoparticles in aqueous solutions. *Ultrason Sonochem.* 2010;17(1): 916-922.
146. Kumar A, Mandale AB, Sastry M. Phase Transfer of Aqueous CdS Nanoparticles by Coordination with Octadecanethiol Molecules Present in Nonpolar Organic Solvents. *Langmuir.* 2000; 16(1): 9299-9302.
147. Dhage SR, Colorado HA, Hahn HT. Photoluminescence properties of thermally stable highly crystalline CdS nanoparticles. *Mater Res.* 2013;16(2):504-7.
148. Chmielarz L, Jabłońska M, Strumiński A, Piwowarska Z, Węgrzyn A, Witkowski S, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Mg-Al, Cu-Mg-Al and Fe-Mg-Al mixed metal oxides doped with noble metals. *Appl Catal, B.* 2013;130(1):152-62.
149. Madhu C, Sundaresan A, Rao CNR. Room-temperature ferromagnetism in undoped GaN and CdS semiconductor nanoparticles. *Phys Rev B.* 2008;77(20):201306.
150. Daza CE, Gallego J, Mondragon F, Moreno S, Molina R. High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane. *Fuel.* 2010; 89(3): 592-603.
151. Lamba R, Umar A, Mehta SK, Kansal SK. ZnO doped SnO₂ nanoparticles heterojunction photo-catalyst for environmental remediation. *J Alloys Compd.* 2015;653:327-33.
152. Tawkaew S, Fujishiro Y, Yin S, Sato T. Synthesis of cadmium sulfide pillared layered compounds and photocatalytic reduction of nitrate under visible light irradiation. *Colloid Surface A.* 2001;179(2-3):139-44.
153. Maeda K, Domen K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J Phys Chem Lett.* 2010;1(18):2655-61.

154. Pandey S, Mishra SB. Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum. *Carbohydr Polym.* 2014;113(1):525-31.
155. Hernández-Gordillo A, Romero AG, Tzompantzi F, Oros-Ruiz S, Gómez R. Visible light photocatalytic reduction of 4-Nitrophenol using CdS in the presence of Na₂SO₃. *J Photochem Photobiol.* 2013;257(1):44-9.
156. Gazi S, Ananthakrishnan R. Metal-free-photocatalytic reduction of 4-nitrophenol by resin-supported dye under the visible irradiation. *Appl Catal B-Environ.* 2011;105(3-4):317-25.
157. Dutta S, Sarkar S, Ray C, Roy A, Sahoo R, Pal T. Mesoporous Gold and Palladium Nanoleaves from Liquid-Liquid Interface: Enhanced Catalytic Activity of the Palladium Analogue toward Hydrazine-Assisted Room-Temperature 4-Nitrophenol Reduction. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2014;6(12):9134-43.
158. Chen D, Ray AK. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Res.* 1998;32(11):3223-34.
159. Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazard Mater.* 2006;133(1-3):226-32.
160. Maira AJ, Yeung KL, Lee CY, Yue PL, Chan CK. Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO₂ Catalysts. *J Catal* 2000;192(1):185-96.
161. Kočí K, Matějka V, Kovář P, Lacný Z, Obalová L. Comparison of the pure TiO₂ and kaolinite/TiO₂ composite as catalyst for CO₂ photocatalytic reduction. *Catal Today* 2011;161(1):105-9.
162. Shangguan W, Yoshida A. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water on Nanocomposites Incorporating Cadmium Sulfide into the Interlayer. *J Phys Chem B.* 2002;106(47):12227-30.
163. Hernández-Gordillo A, Romero AG, Tzompantzi F, Gómez R. New nanostructured CdS fibers for the photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *Powder Technol.* 2013;250(1):97-102.
164. Gaya IU. Kinetic Concepts of Heterogeneous Photocatalysis. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids.* Dordrecht: Springer; 2013. p. 43-71.
165. Zhou L, Zhang G, Schurz M, Steffen K, Meyer B. Kinetic study on CO₂ gasification of brown coal and biomass chars: reaction order. *Fuel.* 2016;173:311-9.
166. Shangguan W, Yoshida A. Synthesis and photocatalytic properties of CdS-intercalated metal oxides. *Sol Energ Mat Sol C.* 2001;69(2):189-94.
167. Park H, Kim YK, Choi W. Reversing CdS Preparation Order and Its Effects on Photocatalytic Hydrogen Production of CdS/Pt-TiO₂ Hybrids Under Visible Light. *J Phys Chem C.* 2011;115(13):6141-8.
168. Eskandari P, Kazemi F, Zand Z. Photocatalytic reduction of aromatic nitro compounds using CdS nanostructure under blue LED irradiation. *J Photochem Photobiol A.* 2014;274(1):7-12.
169. Parida K, Mohapatra L. Recent progress in the development of carbonate-intercalated Zn/Cr LDH as a novel photocatalyst for hydrogen evolution aimed at the utilization of solar light. *Dalton Trans.* 2012;41(1):1173