



División de Ciencias Básicas e Ingenierías

1 Introducción..... 1

1.1 Marco teórico..... 2

“Estudio de los materiales Hidróxidos Doble Laminares (HDL) como fotocatalizadores para la degradación de compuestos fenólicos presentes en medio acuoso”

Hipótesis..... 11

2 Antecedentes..... 12

2.1 Los compuestos fenólicos..... 12

2.2 Los Hidróxidos Doble Laminares..... 15

2.3 Estructura y composición de los HDL..... 16

2.4 Síntesis de los HDL..... 20

2.5 Los HDL como fotocatalizadores..... 21

Referencias..... 29

3 Materiales y métodos..... 33

3.1 Síntesis y caracterización..... 33

3.1.1 Síntesis..... 33

3.1.2 Caracterización..... 34

3.2.1 Difracción de rayos X..... 34

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido..... 35

3.2.3 Análisis de Composición..... 36

3.2.4 Espectroscopia UV-Vis..... 37

3.2.5 Detección de radicales..... 41

3.2.6 Espectroscopia infrarroja..... 41

3.2.7 Espectroscopia fotoacústica..... 41

3.3 Fotoquímica..... 43

3.3.1 Sistema de reacción..... 43

3.3.2 Determinación de la actividad fotocatalítica..... 44

3.3.3 Carbono orgánico total..... 47

Referencias..... 50

Tesis que presenta

**Getsemani Morales Mendoza**

Para obtener el grado de

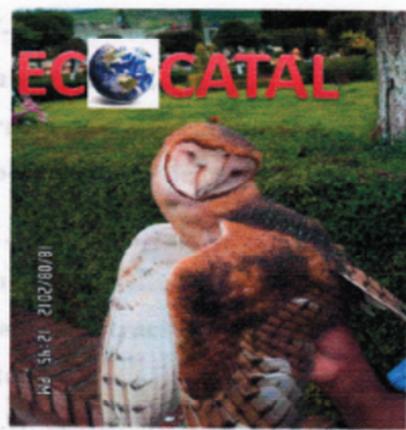
**Doctor en Ciencias (Química)**

**Posgrado en Química**

*Septiembre 18 / 2015*

**Dr. José Ricardo Gómez Romero**

Director de tesis



2015 México D.F.



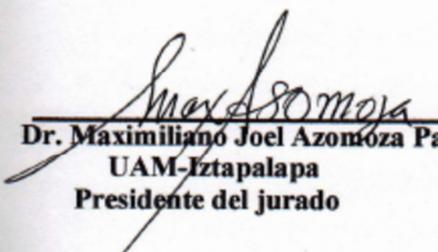
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

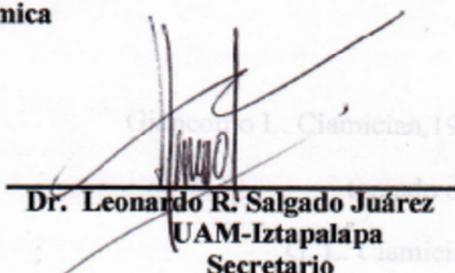
Unidad Iztapalapa

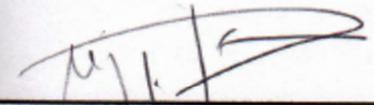
**División de Ciencias Básicas e Ingenierías**

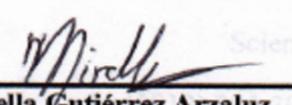
**“Estudio de los materiales Hidróxidos Doble Laminares (HDL) como fotocatalizadores para la degradación de compuestos fenólicos presentes en medio acuoso”**

Tesis que presenta  
**Getsemani Morales Mendoza**  
Para obtener el grado de  
**Doctor en Ciencias (Química)**  
**Posgrado en Química**

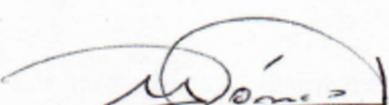
  
**Dr. Maximiliano Joel Azomoza Palacios**  
UAM-Iztapalapa  
Presidente del jurado

  
**Dr. Leonardo R. Salgado Juárez**  
UAM-Iztapalapa  
Secretario

  
**Dra. Margarita Sánchez Domínguez**  
CIMAV Monterrey  
vocal

  
**Dra. Mirella Gutiérrez Arsaluz**  
UAM-Azcapotzalco  
vocal

  
**Dr. Arturo Barrera Rodríguez**  
Universidad de Guadalajara  
Vocal

  
**Dr. José Ricardo Gómez Romero**  
UAM-Iztapalapa  
Director de tesis

Diciembre 2015, México D.F.

*“El desafío más apremiante de la naturaleza es lograr fijar la energía solar a través de reacciones fotoquímicas adecuadas, con nuevos compuestos que dominen los procesos fotoquímicos, los cuales hasta ahora, han sido el secreto mejor guardado de las plantas”*

Giancomo L. Ciamician, 1912

tomado de :

G. L. Ciamician,

*“The Photochemistry*

*of the future”*,

Science

36 (1912) 385-394.

---

## Agradecimientos

A los miembros del jurado

Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz (UAM-Azcapotzalco)

Dra. Margarita Sánchez Domínguez (CIMAV-Monterrey)

Dr. Maximiliano J. Asomoza Palacios (UAM-Iztapalapa)

Dr. R. Leonardo Salgado Juárez (UAM-Iztapalapa)

Dr. Arturo Barrera Rodríguez (Universidad de Guadalajara)

Por la atención y tiempo brindado en la revisión de esta tesis y sus observaciones.

Al CONACyT, por la Beca No. 47912, otorgada para la realización de los estudios de doctorado.

Al Dr. Francisco Tzompanzi y Dr. Rosendo López, por introducirme al mundo de la fotocatalisis, la fotosíntesis artificial y la síntesis de materiales.

A los nuevos doctores del grupo de investigación ECOCATAL, Dra. Socorro Oros, Dra Verónica de la Luz, Dra. Sandra Ramírez, Dr. Víctor Suarez, Dra. Elizabeth por su apoyo incondicional en una de las partes más difíciles de mi posgrado.

A profesores del departamento de química, que me enseñaron, educaron y mostraron el mundo tan divertido de la química.

A la dirección de CBI por los apoyos brindados para reforzar mis conocimientos visitando otras instituciones y centros de investigación y al profesor S.W. Lee de la Universidad Sun Moon de la República Corea por su apoyo durante mi estancia.

A todos cada uno de mis compañeros, y persona que conocí en ECOCATAL, Alejandro, Agileo, Lupita, Gaby Jácome, Juan Manuel, May, Gaby, Yanet, Cinthia, Tavo, Dr. Fortino, Dr. Vicente, Dr. Félix, Dra. Ángeles, Dra. Valverde, Cenit, Sandra, Celina, Marichuy, Monse, Sandra, Diana, Sonia, Claudia, Claudia Arias, Mary,

A mis padres Felipe, Irma, a mis hermanos Esaú y Ameyalli, mi abuela Elia, por su apoyo y amor incondicional.

A mis familiares del D.F. mi tío Noé, mi tía Luz, mi tío Osca, mi tía Irma, mi tía Lupita y a todos mis primos que gracias a su apoyo me brindaron la oportunidad de dedicarme plenamente en mis estudios.

Y finalmente muy en especial que agradecer al **Dr. Ricardo Gómez**, que ha fungido como mi asesor, mi maestro, en ocasiones hasta como un padre y consejero, pero sobre todo ha sido el mejor amigo que he conocido.

¡Gracias a Todos por su comprensión y por haberme soportado tanto tiempo!

---

## ÍNDICE

Sección	página
Resumen	IV
<b>1 Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Marco teórico.....</b>	<b>3</b>
Referencias.....	10
Objetivos.....	12
Hipótesis.....	13
<b>2 Antecedentes</b>	
<b>2.1 Los compuestos fenólicos.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Los Hidróxidos Doble Laminares.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Estructura y composición de los HDL.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4 Síntesis de los HDL.....</b>	<b>20</b>
<b>2.5 Los HDL como fotocatalizadores.....</b>	<b>22</b>
Referencias.....	28
<b>3 Materiales y métodos</b>	
<b>3.1 Síntesis y caracterización.....</b>	<b>32</b>
3.1.1 Síntesis.....	32
<b>3.2 Caracterización.....</b>	<b>35</b>
3.2.1 Difracción de rayos X.....	35
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	37
3.2.3 Análisis de Composición.....	38
3.2.4 Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa.....	38
3.3.5 Detección de radicales OH•.....	43
3.3.6 Espectroscopía infrarrojo de sólidos.....	44
3.3.7 Espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS).....	45
3.3.8 Fotoluminiscencia.....	46
<b>3.3 Fotocatálisis.....</b>	<b>48</b>
3.3.1 Sistema de reacción.....	48
3.3.2 Determinación de la concentración.....	50
3.3.3 Carbono orgánico total.....	54

---

Referencias.....	57
<b>4 Resultados y discusión</b>	
4.1 Selección del material de referencia HDL ZnAl y MgAl.....	58
4.1.1 Difracción de rayos X.....	63
4.1.2 Espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa.....	55
4.1.3 Análisis de composición.....	65
4.1.4 Evaluación fotocatalítica.....	66
4.2 Elección del material de estudio con Mn ZnAlMn (ZAMn) o MgAlMn .....	72
4.2.1 Difracción de rayos X.....	72
4.3 Estudio de los materiales ZnAlMn (ZAMn) como fotocatalizadores.....	77
4.3.1 Difracción de rayos X.....	77
4.3.2 Estudio de composición.....	78
4.3.3 Morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	79
4.3.4 Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa.....	80
4.3.4.1 Propuesta para la estimación de la $E_g$ .....	82
4.3.5 Espectroscopia de fluorescencia de sólidos.....	85
4.3.6 Detección de radicales $\text{OH}\bullet$ .....	87
4.3.7 Prueba fotocatalítica de los materiales ZAMn.....	89
4.3.8 Carbono orgánico total.....	93
4.3.9 Espectroscopia infrarroja de los sólidos empleados en la reacción.....	93
4.3.10 Mecanismo Propuesto.....	95
4.3.11 Análisis de los estados de oxidación de Mn .....	97
4.3.12 Análisis del material ZAMn1 en degradación fotocatalítica sin fuente de $\text{O}_2$ .....	98

---

<b>4.3.13 Evaluación fotocatalítica en la con 4clorofenol de los</b>	
<b>materiales ZAMn.....</b>	<b>106</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>111</b>
<b>5 Conclusiones y perspectiva</b>	
<b>Conclusiones.....</b>	<b>113</b>
<b>Perspectivas.....</b>	<b>115</b>
<b>6 Publicaciones.....</b>	<b>116</b>

---

## Resumen

Se sintetizaron los materiales hidróxidos doble laminares HDL a base de MgAl y ZnAl y fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopía ultravioleta-visible de sólidos por reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido y absorción atómica. Los materiales ZnAl presentaron las mejores características de estructura, composición y absorción de radiación UV, mientras que en los materiales MgAl solo obtuvieron buenas características estructurales. En ambas muestras la estructura de HDL fue obtenida empleando el método de coprecipitación asistida con urea como agente precipitante. Ambos materiales fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de fenol bajo las mismas condiciones. Los materiales de ZnAl presentaron la mejor capacidad de degradación de fenol. El mecanismo de activación de ambos materiales fue discutido y propuesto para cada material. Para los materiales ZnAl la excitación inicial sigue el mecanismo análogo al de una fotorreacción sensibilizada. En los materiales MgAl la excitación inicial es análoga a una fotorreacción catalizada. Se seleccionó como referencia el material de ZnAl que presentó las mejores características estructurales, de composición, de absorción fotónica y la mejor actividad fotocatalítica, para llevar a cabo el dopado con Mn. Los materiales ZnAl con Mn conservaron su estructura laminar y su cristalinidad cuando el Mn se incorporó a su estructura, mientras que los materiales con Mg perdieron significativamente cristalinidad al llevar a cabo el dopado. Los materiales ZnAl dopados con Mn fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de fenol. El contenido óptimo de Mn dentro del material se encontró alrededor del 1% molar con respecto al contenido de Zn. El papel del Mn como separador de cargas fue propuesto como el responsable del incremento de la actividad fotocatalítica, la presencia de Mn incrementó la generación de radicales  $\text{OH}\cdot$  y como resultados la degradación y mineralización de los fenoles.

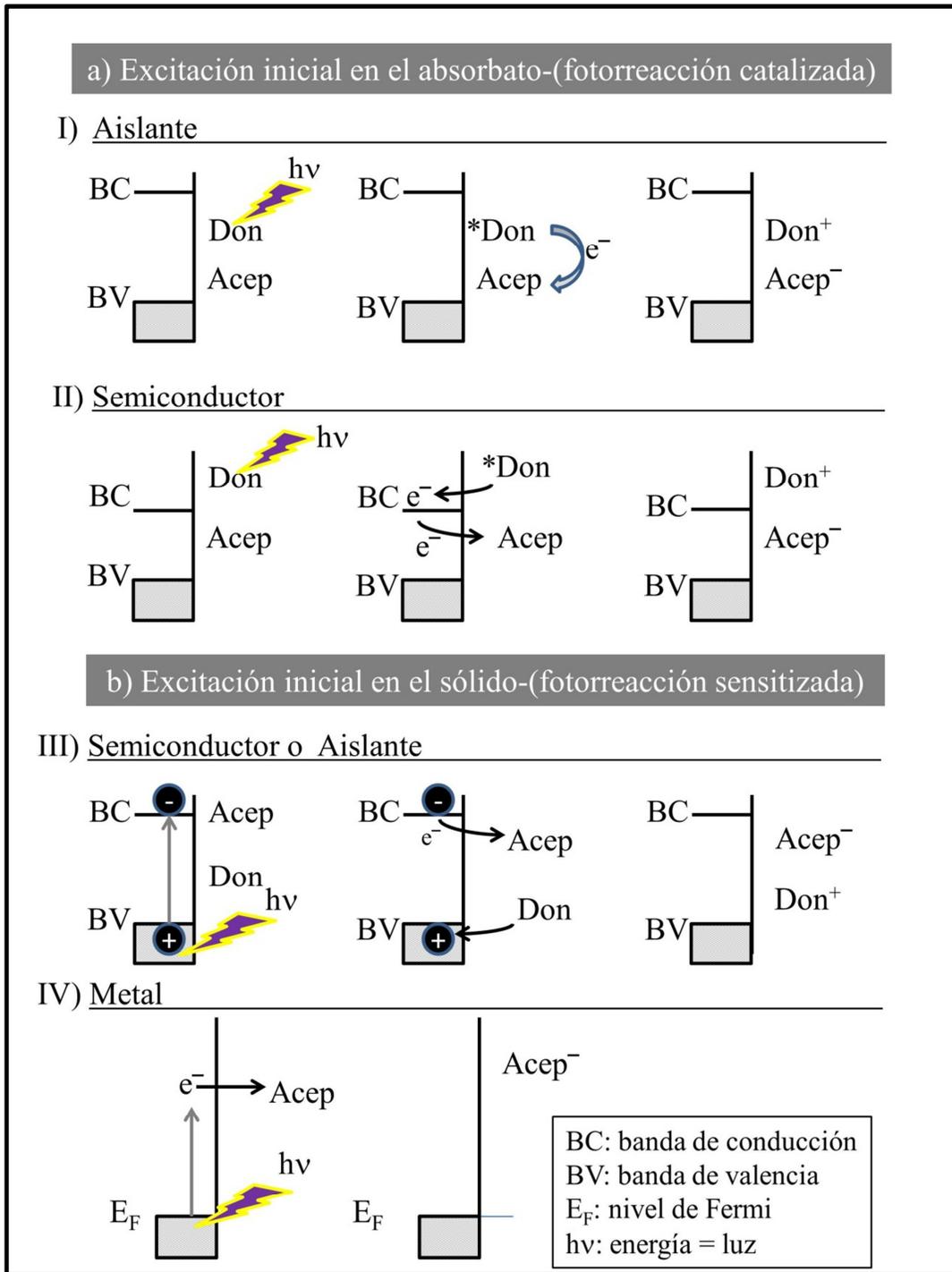
### 1 Introducción

Tal como lo vislumbraba Giacomo Luigi Ciamician desde inicios del siglo XX [1], el aprovechamiento de una fuente de radiación electromagnética (la luz) como motor de algún proceso químico, tal como lo hace la naturaleza, ha despertado el interés de los científicos en el estudio de la interacción luz-materia y se ha convertido uno de los desafíos más apremiante [1-2]. Aprovechar la radiación que recibimos de la principal fuente de energía de nuestro planeta, el sol, con un material capaz de captar y servirse dicha energía para llevar a cabo reacciones químicas, han sido las ideas que han consolidado a la *fotocatálisis* como línea de investigación innovadora, ya que busca una fuente de energía renovable para realizar los procesos químicos en los que se tenga interés. Con el afán de generar el conocimiento y desarrollar la tecnología para atender algunos de los principales problemas prioritarios a nivel mundial como son la contaminación del agua y del aire, así como la generación de energía limpia, la fotocatalisis está evolucionando hacia la consolidación una línea aún más ambiciosa llamada, *fotosíntesis artificial*. Todo esto dio inicio en 1972 cuando Honda y Fujishima publicaron su trabajo sobre la descomposición fotocatalítica del agua [3] y 7 años después la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> [4], marcando los inicios de un nuevo tema de investigación. Desde entonces y hasta la actualidad, los estudios sobre sistemas fotocatalíticos se han centrado la elucidación de los mecanismos que gobiernan los procesos fotocatalíticos de materiales fotoactivos y su aplicación en la descontaminación del aire, agua y la obtención de H<sub>2</sub>. Respecto a la aplicación de la fotocatalisis en la descontaminación del agua, las reacciones en las que se puede encuentra el mayor número de publicaciones son la degradación de compuestos fenólicos, las cuales son ampliamente empleadas como pruebas de actividad en la eliminación de contaminantes orgánicos, para la descontaminación del agua [5-7]. El

interés sobre los compuestos fenólicos radica en que son los constituyentes de la materia prima, intermediarios o solventes de productos empleados en industrias como la petroquímica, de saborizantes y colorantes, del papel y farmacéutica, los cuales están presentes en los desechos arrojados al ambiente y que son capaces de afectar la salud de los humanos y al ecosistema que se encuentre alrededor de esa fuente de desechos [8-10]. Dentro de las patologías que se presenta, debido a la exposición de personas a estos compuestos, se encuentran: la anorexia, la insuficiencia renal, afecciones al sistema nervioso, el cáncer, inflamación de la tráquea, ulceración, edema pulmonar, por mencionar las más representativas [11-12]. Ya que los compuestos fenólicos, son persistentes o recalcitrantes en medio acuoso, la fotocatalisis emergido como una alternativa para lograr la degradación de los contaminantes presentes en fase acuosa, gracias a la capacidad que tiene para la oxidación total hacia  $\text{CO}_2$  de los compuestos orgánicos. Este proceso pertenece a un conjunto llamado procesos avanzados de oxidación [7,13-22] en los que el objetivo es producir especies transitorias capaces de oxidar compuestos orgánicos e inorgánicos. Dentro de los materiales más estudiados y empleados en la reacciones degradación fotocatalítica, se encuentran los óxidos semiconductores, de los cuales el más representativo es el  $\text{TiO}_2$ . Este material produce radicales que son capaces de oxidar a los compuestos orgánicos como el fenol [13]. Sin embargo, los procesos fotocatalíticos se limitan al uso materiales semiconductores. Como veremos en la siguiente sección, un proceso fotocatalítico se puede llevar a cabo empleando materiales semiconductores, aislantes o compuestos metálicos. Esto ha motivado a investigar en la aplicación de nuevos materiales o materiales ya conocidos, ahora como fotocatalizadores. Los hidróxidos dobles laminares (HDL), compuestos históricamente aplicados en el área catalítica, son abordados en esta tesis en la que se estudiaron algunas de sus propiedades fisicoquímicas y su desempeño fotocatalítico.

### 1.1 Marco teórico

En general, un proceso fotocatalítico se puede definir como aquél en el cual una reacción fotoinducida es acelerada o generada por la presencia de un sólido denominado fotocatalizador [23-24]. Dependiendo de dónde ocurra la excitación inicial, la fotocatalisis puede ser dividida generalmente en dos clases de procesos: **Figura 1.1 a)** cuando la fotoexcitación inicial ocurre en una molécula (adsorbato), la cual así entonces interactúa con el estado fundamental o basal de un catalizador (sustrato), el proceso es denominado *fotorreacción catalizada*; **Figura 1.1 b)** cuando la fotoexcitación inicial toma lugar en el catalizador (sustrato), el catalizador fotoexcitado puede así transferir un electrón o energía a la molécula en estado fundamental o basal, el proceso es denominado como *fotorreacción sensibilizada o sensibilizada* [23]. En una molécula o en una partícula de un sólido, cuando es generado un estado electrónico excitado por un fotón, en ambos casos éstos son altamente reactivos. La transferencia de carga ocurre entre las moléculas adsorbidas en la superficie del sólido o entre la superficie y una molécula adsorbida. En ambos casos se involucra la excitación directa del adsorbato o la excitación del sólido por el fotón [23]. Como se ejemplifica en la **Figura 1.1**, aislantes, semiconductores y metales pueden ser empleados como fotocatalizadores, lo que los distingue es dónde ocurre la excitación inicial de la fotorreacción. En el caso de una fotorreacción catalizada, en un catalizador sin niveles de energía accesibles para el adsorbato como en un aislante, **Figura 1.1 a)-I Aislante**, el sólido no participa en el proceso electrónico fotoinducido. La transferencia de carga ocurre directamente desde una molécula adsorbida una donadora de carga (Don) capaz de absorber la radiación hacia otra aceptora de carga (Acep). La función del sólido es permitir la transferencia desde molécula donadora excitada (\*Don) hacia la molécula aceptora empleando su superficie para que las moléculas se encuentren lo más cercano posible.

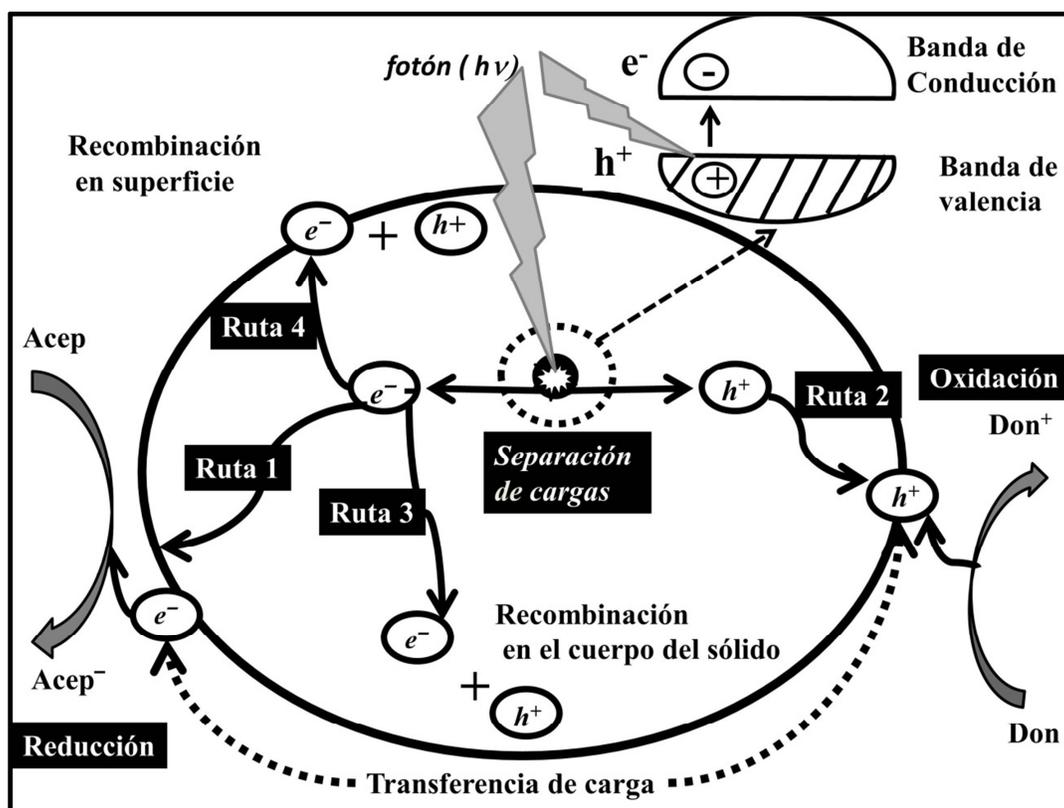


**Figura 1.1.** a) Excitación inicial de una fotorreacción en el absorbato - fotorreacción catalizada: **I)** en un aislante y **II)** en un semiconductor; **b)** excitación inicial sobre el sólido-fotorreacción sensibilizada o sensibilizada: **III)** en un semiconductor o un aislante y **IV)** en un metal.

Después las especies reducida ( $\text{Acep}^-$ ) y oxidada ( $\text{Don}^+$ ) se desprenden de la superficie del sólido como productos o como intermediarios de la reacción. En un semiconductor **Figura 1.1 a)-II Semiconductor**, la transferencia de carga desde la especie donadora (Don) capaz de absorber la radiación hacia la especie aceptora (Acep) puede ocurrir a través del sólido. Un electrón de la molécula excitada ( $^*\text{Don}$ ) es transferido hacia los niveles energéticos disponibles del sólido, generalmente a los que corresponden a la banda de conducción (BC), los cuales a su vez lo transfieren hacia los orbitales atómicos de la especie aceptora para producir la especie reducida ( $\text{Acep}^-$ ) y oxidada ( $\text{Don}^+$ ).

Por otro lado, cuando la excitación inicial toma lugar en el sólido como en un semiconductor o un aislante, **Figura 1.1 b)-III**), un electrón es excitado de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) dejando una deficiencia de carga electrónica en la BV denominado hueco ( $h^+$ ). Después, el electrón ( $e^-$ ) en la BC es transferido hacia los orbitales atómicos de una molécula aceptora (Acep) adsorbida en la superficie del sólido [23]. Por otra parte, un electrón es transferido desde una molécula donadora (Don) adsorbida en la superficie para recombinarse con la deficiencia de carga en la BV producida por la excitación del electrón. Este es el caso que generalmente es estudiado en la mayoría de los procesos fotocatalíticos. Para adsorbatos en metales, **Figura 1.1 b)-IV**), cuando el metal es irradiado, un electrón es promovido a un nivel por encima del borde del nivel de Fermi, este electrón es transferido hacia los orbitales vacíos de la molécula para producir la especie reducida ( $\text{Acep}^-$ ) **Figura 1.1 IV**). Como en un metal existe un excedente de electrones, el requerimiento de una especie donadora no es necesaria ya que el metal puede recuperar el electrón de niveles energéticos inferiores o de compuestos vecinos, cómo puede ser un soporte sobre el cual se encuentre depositado, que puedan cederles carga.

Como se mencionó, en semiconductores y no conductores, puede llevarse a cabo la excitación inicial sobre el sólido generando eventualmente pares de cargas conocidas como el par electro ( $e^-$ ) – hueco ( $h^+$ ). Estas cargas son aprovechadas ya sea para favorecer una reacción de reducción u oxidación, aunque ambas son necesarias e inevitablemente suceden para recuperar la neutralidad inicial del fotocatalizador. En este tipo de materiales las reacciones son activadas por la absorción de un fotón con la suficiente energía, igual o mayor que la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) del fotocatalizador [13, 23-25]. Después de la fotogeneración de  $e^-$  y  $h^+$ , las cargas que logran llegar a la superficie del sólido pueden ser atrapadas o compensadas por una especie aceptora (Acep) **Figura 1.2, Ruta 1** o donadora (Don) de electrones **Figura 1.2, Ruta 2**, adsorbidas o cercanas a la superficie del fotocatalizador.



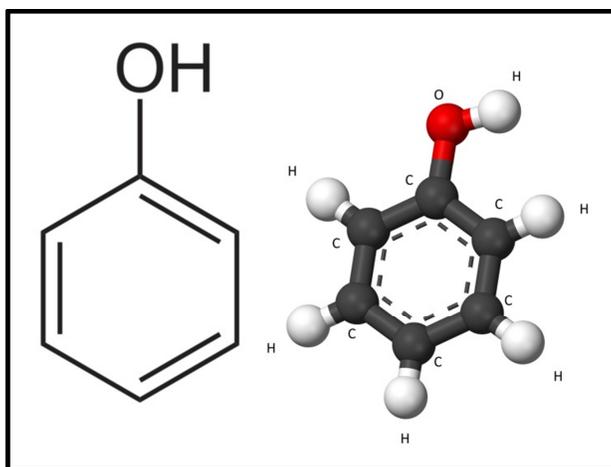
**Figura 1.2.** Posibles procesos de movilidad de cargas cuando la radiación electromagnética incide sobre un material fotocatalizador.

La continua absorción de fotones produce una acumulación de electrones en la BC, los cuales pueden ser cedidos a las moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador mediante una reacción de reducción (**Figura 1.2, Ruta 1**). Por otro lado en la BC la deficiencia de electrones por la acumulación de los huecos es compensada mediante una reacción de oxidación (**Figura 1.2, Ruta 2**) de las moléculas adsorbidas en la superficie al donar electrones para recombinarse dichos huecos [6,26]. Estos procesos son aprovechados en aplicaciones tales como: la evolución de O<sub>2</sub> a partir de H<sub>2</sub>O, la reducción fotocatalítica de hidrógeno, la reducción de CO<sub>2</sub> [27-29] o en la degradación de contaminantes en medio acuoso como el fenol, **Figura 1.3**.

Sin embargo, existen rutas en las que las cargas no se aprovechan como lo es la recombinación de  $e^-$  y  $h^+$  en el cuerpo del sólido **Figura 1.2, Ruta 3**, así como la recombinación en la superficie, **Figura 1.2, Ruta 4**. Para favorecer el proceso fotocatalítico es necesario disminuir este proceso de recombinación. De acuerdo con la literatura, al manganeso (Mn), que como dopante ha sido reportado como agente retardador del proceso de recombinación [31-37], se le atribuye la característica de separador de cargas gracias a que los potenciales de óxido-reducción de sus orbitales atómicos “d”, se localizan dentro del intervalo correspondiente al ancho de banda prohibida (E<sub>g</sub>) de algunos materiales fotocatalíticamente activos [30,31]. El ion Mn<sup>2+</sup> actúa como trampa de huecos [31-34], mientras que Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup> como trampa de electrones [33,35-36]. La mezcla de estados de oxidación del Mn dentro de un material, característica difícil de evitar, puede aprovecharse en la separación de cargas, retardando así el proceso de recombinación, lo cual no había sido analizado desde este punto de vista.

En gran parte de publicaciones relacionadas con la eliminación de compuestos orgánicos, la degradación es atribuida a radicales hidroxilos OH• generados por el

sólido [37]. Esto fue una de las motivaciones, en el presente trabajo, del estudio de los materiales HDL como fotocatalizadores aplicados en la degradación de compuestos fenólicos, ya que, el alto grado de hidroxilación de los HDL se asocia con la actividad fotocatalítica [38-40]. Una superficie hidroxilada puede incrementar la capacidad de degradación, si la actividad se atribuye a la generación de radicales  $\text{OH}\cdot$  [38-40].



**Figura 1.3.** Estructura de la molécula de fenol y su representación en el modelo de barras y esferas.

Los compuestos fenólicos llegan al ecosistema como resultado del drenado de las aguas residuales a las aguas superficiales. Por otra parte, la aparición de fenoles en el ambiente se deriva de la producción y uso de numerosos pesticidas, en particular los herbicidas fenoxi como: el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ácido 4-cloro, 2-metilfenoxiacético (MCPA), y también biocidas fenólicos tipo pentaclorofenol (PCP), el plaguicida Dinoseb (6-sec-butil-2,4-dinitrofenol) o pesticidas diarileter [10]. Sin embargo, algunos fenoles se forman como resultado de procesos naturales como la formación de fenol y para-cresol (p-cresol) durante la descomposición de materia orgánica o la síntesis de fenoles clorados por hongos y plantas. La toxicidad del fenol es relacionada con la hidrofobicidad (repelencia al agua). Por ejemplo, el incremento de la hidrofobicidad de los clorofenoles, está relacionada con el incremento del número de átomos de cloro que incrementan su toxicidad [10]. La fuerza de la influencia tóxica del

compuesto depende de la localización del sustituyente. Un átomo de cloro sustituido en la posición orto en una molécula de fenol disminuye su toxicidad, mientras que una sustitución en la posición meta aumenta su acción tóxica. Los fenoles pueden llegar a penetrar las células y sufrir una transformación activa, principalmente donde participan oxidasas dentro del citocromo P450. Estos procesos de transformación conducen a aumentar la toxicidad de los fenoles debido a la formación de metabolitos (moléculas sustrato, intermediarias o productos del metabolismo) electrofilicos (aceptor de electrones), que puede unirse o dañar la cadena de ADN o enzimas.

En años recientes los HDL han sido reportados como excelentes fotocatalizadores en la degradación de contaminantes, además de que en su estructura se pueden incorporar una gran variedad de cationes metálicos como los cationes de Mn que pueden favorecer la capacidad de absorción de estos materiales. En el presente trabajo se estudió la estructura laminar, composición, propiedad de absorción óptica de materiales HDL compuestos de ZnAl y MgAl. Se evaluó su desempeño como fotocatalizadores en la degradación de fenol y se propuso un mecanismo de activación para cada material. Después, se estudió el efecto de dopado del material Zn/Al con Mn a diferentes contenidos molares y se evaluó su desempeño como fotocatalizador en la degradación de fenol y 4clorofenol. En ambos casos, se propuso un mecanismo de degradación para cada molécula.

### REFERENCIAS

- [1] Giacomo L. Ciamician, *Science* 36 (1912) 385.
- [2] Daniel G. Nocera, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 767-776.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [4] Tooru Inoue, Akira Fujishima, Satoshi Konishi, Kenichi Honda, *Nature* 277 (1979) 637.
- [5] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [6] D. Zadaka, Y.G. Mishael, T. Polubesova, C. Serban, S. Nir, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 174-181.
- [7] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 265–288.]
- [8] L. Keith, W. Telliard, *Environ. Sci. Technol.* 13 (1979) 416-423.
- [9] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) Office of Water, Office Science and Technology, (2014) EPA 8020-D-14-060.
- [10] J. Michalowicz, W. Duda, *Polish J. of Environ. Stud.* 16 (2007) 347-362.
- [11] Office of Environmental Health Hazard Assessments, OEHHA 2008, Technical Supporting Documento for Nanocancer Reference Exposure Levels, Appendix D2 pp 225-230.
- [12] Office of Environmental Health Hazard Assessments, OEHHA 2008, Technical Supporting Documento for Nanocancer Reference Exposure Levels, Appendix D3 pp 429-436.
- [13] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33-177.
- [14] H. Wang, J.L. Wan, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 44–50.
- [15] P.S. Majumder, S.K. Gupta, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 118–129.
- [16] V.K. Gupta, I. Ali, V.K. Saini, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 1195-1200.
- [17] M. Kallel, C. Belaid, T. Mechichi, M. Ksibi, B. Elleuch *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 391–395.
- [18] O. Chedeville, M. Debacq, C. Porte, *Desalination* 249 (2009) 865–869.
- [19] D. Manojlovic, D.R. Ostojic, B.M. Obradovic, M.M. Kuraica, V.D. Krsmanovic, *J. Puric Desalination* 213 (2007) 116–122.
- [20] M. Parida, A.C. Pradhan, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 758–764.

- [21] O. Abdelwahab, N.K. Amin, E.S.Z. El-Ashtoukhy, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 711–716.
- [22] Y. Yavuz, A.S. Koparal, U.B. Ogutveren, *Desalination* 258 (2010) 201–205.
- [23] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr. *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
- [24] A. Mills, S. L. Hunte, *J. PhotoChem. Photobiol., A* 108 (1997) 1-35.
- [25] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, *J. Photochem. Photobiol., C* 9 (2008) 1-12.
- [26] H. Wang, J.L. Wan, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 44–50.
- [27] M. Ni, M.H.H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 11 (2007) 401-25.
- [28] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. Mao, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 6503-6570.
- [29] S. Navalón, A. Dhakshinamoorthy, M. Áñvaro H. García, *ChemSusChem* 6 (2013) 562-577.
- [30] R. Ullah, J. Dutta, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 194-200
- [31] M. Liu, Y. Du, L. Ma, D. Jing, L. Gou, *Int. J. Hydrogen Energy*,37 (2011) 730-736.
- [32] E. B. Gracien, J. Shen, X. R. Sun, D. Liu, M.Li, S. D. Yao, J. Sun, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5287-5297.
- [33] L. Gomathi Devi, N. Kottam, S. Girish. Kumar, *J. Phys. Chem, C* 113 (2009)15593-15601.
- [34] L. Gomathi Devi, S. Girish Kumar, B. Narasimha Murthy, N. Kottam, *Catal. Commun.* 10 (2009) 794-798.
- [35] Y. Xu, B. Lei, I. Guo, W. Zhou, Y. Liu, *J. Hazard. Mater.*,160 (2008) 78-82.
- [36] S. Paul, P. Chetri, A. Choudhury, *J. Alloyd Compd.* 583 (2014) 578-586.
- [37] D.S. Bhatkhande, D.S. Pangarkar, A. ACM. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol* 77 (2002) 102–116.
- [38] K. L Yuen, S. T. Yua, A. Javier Maira, J. M. Coronado, J. Soria, P. L Yue, *J. Catal* 219 (2003) 107-116,
- [39] S. H. Szczepankiewicz, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, *J. Phys Chem. B* 104 (2000) 9842-9850.
- [40] K. I. Hadjiivanov, D. G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 61-69.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Determinar-evaluar la capacidad de los materiales hidróxidos doble laminares (HDL) compuestos de ZnAl y MgAl como fotocatalizadores aplicados en la degradación de compuestos fenólicos, elegir el material adecuado para realizar el estudio del dopado con Mn que permita un incrementar su actividad fotocatalítica.

### Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar los materiales HDL ZnAl y MgAl y estudiar las características de su estructura laminar, capacidad de absorción de la radiación UV-visible y composición.
- ❖ Evaluar el desempeño de los materiales HDL de ZnAl y MgAl como fotocatalizadores en la degradación de fenol.
- ❖ Discernir el mecanismo de activación por el que se lleva a cabo la excitación inicial de la fotorreacción involucrada en la degradación de fenol, en la que se emplean los materiales HDL de ZnAl y MgAl como fotocatalizadores.
- ❖ Seleccionar el material adecuado con el que preserve la estructura HDL al realizar la incorporación isomórfica durante la síntesis de Mn como dopante.
- ❖ En el material dopado con Mn, estudiar el cambio de las propiedades fisicoquímicas del material como la absorción óptica de la radiación UV-visible, el cambio en la estructura laminar, así como su composición respecto al material sin dopar.
- ❖ Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales dopados con Mn en la degradación de compuestos fenólicos.
- ❖ Explicar el papel del Mn como dopante de los materiales HDL durante el proceso fotocatalítico.

## HIPÓTESIS

- El mecanismo de activación de los materiales hidróxidos doble laminares HDL ZnAl y MgAl empleados como fotocatalizadores, depende los metales incorporados a la estructura. El material HDL con MgAl siguen el mecanismo de activación análogo al de una fotorreacción catalizada mientras que el material HDL con un metal de transición ZnAl sigue un mecanismo de excitación inicial análogo al de una fotorreacción sensitizada o sensibilizada. En éste último, la incorporación de Mn como dopante promueve un incremento en la capacidad de absorción de la radiación, preserva la estructura laminar e incrementa su actividad fotocatalítica gracias a la capacidad del Mn de actuar como separador de cargas

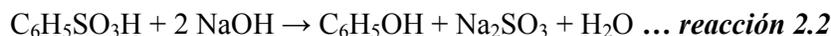
### 2. - Antecedentes

#### 2.1 Los Compuestos fenólicos

Los fenoles de origen antropogénico (producto de la contaminación de la humanidad) existen en el ambiente debido a la actividad de industrias como: la química, petroquímica, de colorantes o pigmentos, así como la farmacéutica. El Fenol (hidroxybenzeno) es una sustancia incolora cristalina de olor característico, soluble en agua y solventes orgánicos [1]. Fue uno de los primeros compuestos inscritos dentro de la lista de contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA) [2-4]. El fenol se sintetiza a escala industrial por extracción a partir de alquitrán de hulla, un líquido negro y espeso producido por la destilación destructiva del carbón bituminoso. Este es un tipo de carbón relativamente duro, contenido en el betún o bitumen formado por una mezcla altamente viscosa de sustancias orgánicas, negra, de alta densidad, soluble en disulfuro de carbono y compuesta principalmente por hidrocarburos aromáticos policíclicos, clasificado entre el lignito y la antracita. El alquitrán de hulla tiene olor a naftalina, y contiene benceno, naftaleno, fenoles, anilina y muchos otros compuestos orgánicos. El fenol se produce al transformar grandes cantidades de cumeno (isopropilbenceno) presente en plantas de producción de alquitrán mediante la oxidación parcial de cumeno con la obtención de acetona como subproducto.



Ésta fue ha sido la ruta dominante que contabilizó el 95% de la producción (hasta 2003). Uno de las primeras rutas comerciales a inicios de 1900 fue desarrollada por Bayer y Monsanto, la cual involucra la reacción de una base fuerte con bencil sulfonato.



Otros métodos de obtención en consideración involucran:

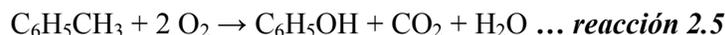
La hidrólisis de clorobenceno, usando una base (proceso de Dow) o reformado (proceso de Rasching-Hooker)



Oxidación directa de benceno con óxido nitroso,



Oxidación de tolueno, que fue desarrollada por la empresa química Dow



EL mayor uso de fenol, que consume dos tercios de su producción, involucra su conversión a plásticos. La condensación con acetona produce bisfenol-A, un precursor clave para la producción policarbonatos y resinas epóxicas. La condensación de fenol, alquilfenoles o bifenoles con formaldehído produce resinas fenólicas, un ejemplo de estas es la baquelita. La hidrogenación parcial de fenol produce ciclohexanona, un precursor del nylon. Algunos detergentes no iónicos son producidos por la alquilación de fenol para producir alquilfenoles, por ejemplo nonilfenol el cual es después sujeto a la etoxilación, un proceso en el que el óxido de etileno (oxirano) es adicionado a alcoholes y fenoles para convertirlo en un agente tensoactivo (surfactante) [5].

Debido a los desecho producidos por estas actividades, se han encontrado diferentes indicadores de dosis letales que pueden producir la muerte en el intervalo 14-390 mg /Kg de peso de persona [6-7]. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha estimado concentraciones en el ambiente del orden  $1\mu\text{g}/\text{cm}^3$  (1 ppm) de estos compuestos por lo cual la Agencia de Protección Ambiental, EPA (Environmental Protection Agency por sus siglas en inglés) lista a los compuestos fenólicos como contaminantes prioritarios sobre otros compuestos orgánicos para su tratamiento y remoción del medio acuoso, para lo cual sugieren un límite de descarga menor a 1 ppm en efluentes tratados [8]. Debido a esto es necesaria la disminución de las altas concentraciones de los

compuestos fenólicos mediante retratamientos para su posterior eliminación total. En México, en la norma oficial mexicana 052 SEMARNAT [9] no se encuentra ningún valor límite de descarga para el fenol, únicamente se presenta su una clasificación de su toxicidad. En esta norma se presentan los límites máximos permisibles del contenido presente en una muestra de extracto PECT (Procedimiento de Extracción de Constituyentes Tóxicos) de compuesto fenólicos análogos. El extracto PECT es el lixiviado a partir del cual se determinan los constituyentes tóxicos del residuo y su concentración con la finalidad de identificar se éste es peligroso por su toxicidad al ambiente [9,10]. Sin embargo, los límites permisibles para fenoles clorados, los ácidos fenólicos y cresoles varían demasiado, ya que, van desde 2mg/L hasta los 200mg/L dependiendo del compuesto. Esto dificulta su control debido a las altas concentraciones, además que el análisis se realiza una vez que los compuestos se encuentra expuestos al ambiente [9,10] y no antes de arrojarlos.

### **2.2 Los Hidróxidos Doble Laminares**

Los hidróxidos doble laminares (HDL) son sólidos sintéticos o naturales conocidos comúnmente como hidrotalcitas, en los que al menos, 2 tipos de cationes metálicos se localizan en el centro de un octaedro formado por aniones OH. Estos octaedros, forman láminas que son separadas por con especies con carácter aniónico localizados entre dos de éstas. Los HDL también son llamados arcilla aniónicas y debido a la dificultad de encontrarlos en la naturaleza, son sintetizados a nivel industrial [11-12]. Las arcillas aniónicas se emplean principalmente después de ser calcinadas a temperaturas mayores a 500°C a estas se forman los óxidos mixtos correspondientes con una buena distribución de los cationes metálicos. Esto permite una disminución de los efectos de sinterización o segregación. Una de las propiedades más interesantes de los HDL es que son buenos adsorbentes de moléculas de carácter aniónico [13] y tienen una amplia

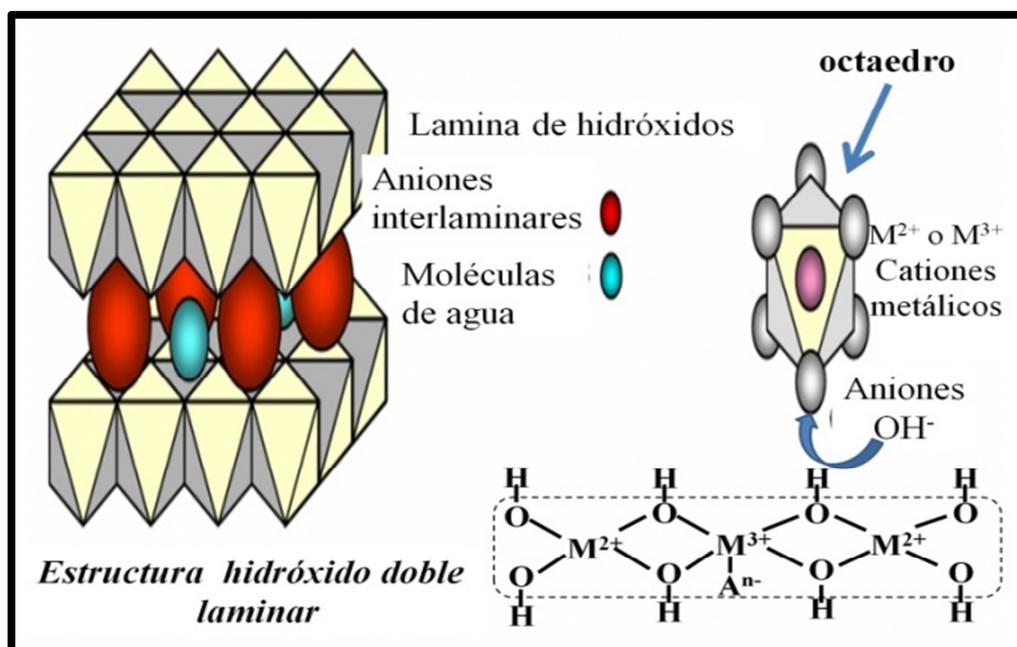
aplicación en el terreno de la catálisis básica [14], así como en la eliminación de contaminantes mediante su adsorción [15]. En años recientes se encontró una nueva aplicación de estos materiales en los procesos fotocatalíticos, ya que los HDL pueden incluir cationes metálicos de la serie de transición como: Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, capaces de absorber radiación comprendida en la región UV-visible aunado su superficie altamente hidróxilada.

### 2.3 Estructura y composición de los HDL

Los HDL son materiales tipo brucita ya que esencialmente son laminas formadas de octaedros, solo que la brucita es un compuesto de  $Mg(OH)_2$ . Están constituidos por dos cationes metálicos (M) que típicamente presentan estados de oxidación  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$ , enlazados por puentes oxo del grupos hidroxilo (OH), como se muestra en la **Figura.**

**2.1.** Los hidróxidos se localizan en los vértices de octaedros coordinando al catión metálico (**Figura. 2.1**) y estos a su vez generan láminas que extienden a lo largo de un plano análogamente como en la estructura de la brucita. Para describir la estructura y composición de los HDL, se parte de un hidróxido del metal divalente ( $M(OH)_2$ ). Cuando una fracción de los cationes divalentes es reemplazada por cationes trivalentes dan por resultado una carga positiva en exceso. Para mantener la electroneutralidad y estabilizar la red, la carga es compensada por aniones localizados entre dos laminas [16,17] como se describe en la **Figura 2.1** Los cationes divalentes pueden ser:  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , mientras que los cationes trivalentes podrían ser:  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  [16,17]. En referencia a los aniones intercalados se han reportado frecuentemente  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  [17]. La incorporación isomórfica a las láminas de diferentes cationes que forman los HDL modifica el empaquetamiento, estructura y por ende las propiedades fisicoquímicas [16-18], que son aprovechadas en aplicaciones de catálisis heterogénea, adsorción e intercambio iónico [18,19].

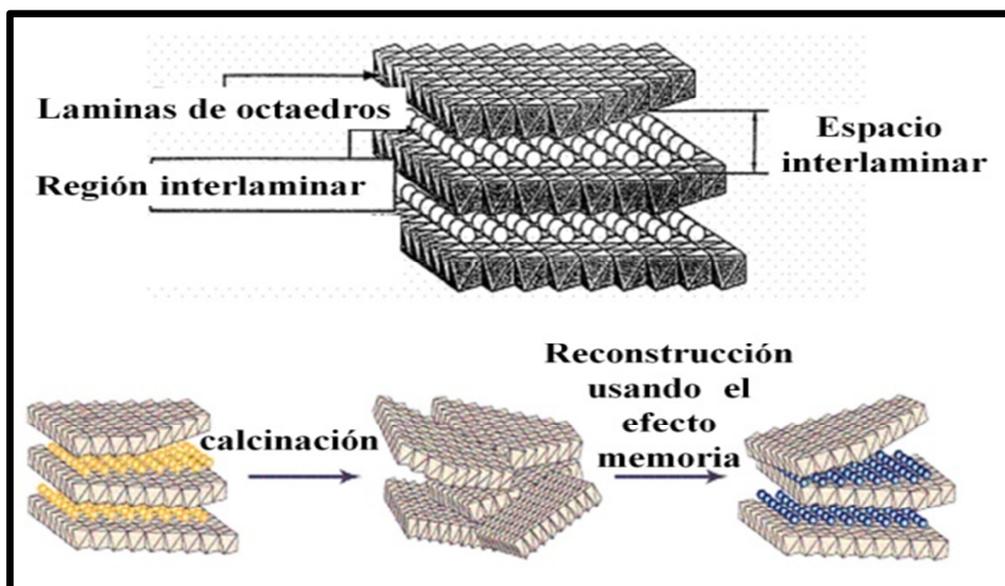
La fórmula general que describe a los HDL es  $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] (A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$  donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son los cationes divalente y trivalente respectivamente y  $A^{n-}$  es un ion intercalado entre las láminas. En los HDL la relación molar entre los cationes  $M^{2+}/M^{3+}$  puede variar sin alterar su estructura y conservar una propiedad peculiar de estos materiales llamada efecto memoria [20]. Este efecto se presenta cuando, mediante un tratamiento térmico ( $T < 5\ 500\ ^\circ C$ ), la estructura laminar se colapsa y posteriormente se recupera cuando el sólido es dispersado en una solución acuosa **Figura. 2.2**. Con el tratamiento térmico o calcinación, los HDL pierden los iones interlaminares, así como gran parte de hidrógenos enlazados al oxígeno del  $OH^-$ , que forman los octaedros, al formar moléculas de agua con grupos OH también se desprenden durante la calcinación.



**Figura. 2.1.** Estructura HDL, orientación de los octaedros para formar las láminas y la estructura de un HDL mediante los puentes oxo.

Terminado el tratamiento térmico, se forman óxidos mixtos, aun amorfos, correspondientes a los metales que forman el material HDL. Cuando el sólido calcinado es colocado en un medio acuoso se regenera la estructura laminar mediante la adsorción

de iones  $\text{OH}^-$ , moléculas de agua y moléculas orgánicas con carácter aniónico en el espacio interlaminar como se muestra en la **Figura. 2.2**. Como consecuencia de esto, se observa un incremento del pH debido a regeneración de los  $\text{OH}^-$  de la estructura laminar.



**Figura. 2.2.** Proceso de reconstrucción de un HDL por el efecto memoria.

El radio iónico de los cationes involucrados en la formación de la lámina es un factor que debe tomarse en cuenta para la síntesis. La relación entre los radios de los iones permite predecir si la obtención de una coordinación octaédrica es factible para lograr la formación de los octaedros. De acuerdo con las reglas de Pauli [21], la coordinación del ion metálico, durante la cristalización del sólido, está dada por la relación de radios  $\frac{r_+}{r_-}$  donde  $r_+$  es el radio iónico del catión metálico y  $r_-$  es el radio iónico del anión coordinante. En el caso de los HDL,  $r_- = r_{\text{OH}^-} = 1.23 \text{ \AA}$ , es el radio del anión hidróxido  $\text{OH}^-$ . Para lograr una cristalización con una coordinación octaédrica alrededor del catión metálico, como en el caso de los octaedros que conforman las láminas de los HDL, la relación de radios debe estar en el intervalo 0.732-0.414. Esto excluye la posible incorporación a la estructura laminar de algunos iones metálicos. Sin embargo, existen

muchas excepciones ya que en el modelo de Pauli se asume la forma de los átomos como esferas rígidas. El modelo no toma en cuenta los efectos de deformación de la nube electrónica de los átomos debido a la polarización por influencia de los cationes. El intervalo para los radios iónicos dentro del cual se observa que se obtienen los HDL está entre 0.65 y 0.80 Å para cationes divalentes y para cationes trivalentes entre 0.62 y 0.69 Å. Como ya se mencionó, esto no es una regla establecida y la excepción más común es la del  $\text{Al}^{3+}$ , el cual tiene un radio iónico de 0.50 Å. En la **tabla 2.1** se indican algunos de los cationes empleados en la síntesis de materiales HDL [17,22].

**Tabla 2.1.** Cationes metálicos empleados en la síntesis de materiales HDL. Valores de los radios iónicos en Å.

$\text{M}^{2+}$	<b>Be</b>	<b>Mg</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cd</b>	<b>Ca</b>
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
$\text{M}^{3+}$	<b>Al</b>	<b>Ga</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cr</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>	<b>In</b>
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.7	0.81

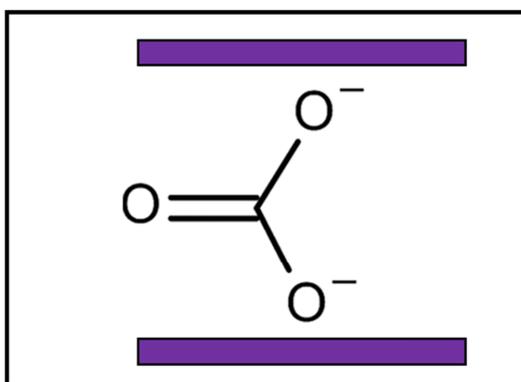
### 2.4 Síntesis de los HDL

Las condiciones de preparación de los HDL marcan significativamente las propiedades fisicoquímicas del material. Para su obtención se han desarrollado diferentes metodologías entre las que destacan [17,23-24]:

- El método Sol-Gel
- Radiación con microondas
- Tratamiento hidrotérmico.
- Método de coprecipitación

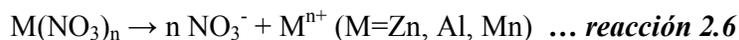
El método de coprecipitación es el más empleado para la síntesis de los HDL debido a que son preparados de manera reproducible en grandes cantidades de forma sencilla por este método [25]. En el método de coprecipitación, se emplean como precursores sales

de nitrato de los metales y urea con una base como agentes precipitantes. Esto reduce el costo comparado con los otros métodos de síntesis. En la síntesis por el método de coprecipitación, se mantiene fija la temperatura y el pH. El control del pH es fundamental en la etapa de añejamiento para que ocurra la formación de la estructura laminar. Para que este procedimiento tenga éxito, es necesario que el anión a incorporar en el espacio interlaminar tenga afinidad por las láminas de hidróxidos. Comúnmente el anión elegido es el carbonato (grupo carboxilato), **Figura 2.3**, el cual permite la conexión entre las dos láminas como se muestra en la **Figura 2.3**.



**Figura. 2.3.** Ion carbonato  $[\text{CO}_3]^{2-}$

Los precursores empleados comúnmente son las sales de nitrato de los cationes metálicos  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$ , con moléculas de hidratación que facilitan la disolución de las sales. La relación nominal entre los cationes metálicos  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  es de 1 a 4 [15-17]. Una vez disueltas las sales de nitrato, se agrega urea ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ ) en relación 4:1 (mol/mol) respecto al contenido del ion  $\text{NO}_3^-$ , proveniente de la disolución de las sales de los precursores metálicos. Después se eleva la temperatura a aproximadamente  $90\text{ }^\circ\text{C}$  para llevar a cabo la hidrólisis de la urea propiciando un medio básico. Esta ruta es descrita de acuerdo con las reacciones 2.6 a 2.8.





Para asegurar la formación de los hidróxidos y la incorporación de anión entre las láminas, el pH se ajusta entre 9-10 con una solución alcalina preparada con una mezcla de KOH y NaHCO<sub>3</sub>. Después el sistema se mantiene en reflujo y agitación a 90 °C de 12 a 36 h a lo que se le denomina periodo de añejamiento. Una vez transcurrido un el periodo de añejamiento, el sólido formado es lavado con agua a la misma temperatura que el sistema de síntesis (aproximadamente 90°C) para remover los residuos de la síntesis para posteriormente secarlos y obtener los polvos correspondientes del material.

### **2.5 Los HDL como fotocatalizadores**

Aunque la mayor parte de la literatura sobre fotocátalisis en la degradación de compuestos orgánicos se centra alrededor de óxidos semiconductores tipo TiO<sub>2</sub>, poco a poco han surgido reportes en los cuales se emplean materiales laminares como los LDH. Estos materiales se empezaron a reportar fotocatalizadores alternativos al TiO<sub>2</sub> desde hace 11 años aproximadamente. Lo interesante de estos compuestos es que su superficie se cubre de una gran cantidad de OH, que como se mencionó antes, son agentes importantes en la detonación del proceso de degradación vía radicales libres OH•.

En relación con la fotocátalisis, podemos distinguir que se han implementados 3 estrategias para el uso de los LDH como fotocatalizadores, **tabla 2.2**. La primera es llevar a cabo la calcinación hasta la formación de los óxidos mixtos correspondientes (T < 500 °C) [26,27]. La segunda es calcinar sin destruir la estructura HDL y depositar sobre ésta, nanopartículas de otros materiales o formar heteroestructuras con estos sólidos [34-37,40]. La tercera ha sido emplear los materiales HDL preservando la estructura laminar y emplearlos en las reacciones fotocatalíticas [28-30,33,39,45-50].

En la **tabla 2.2**, se listan los trabajos publicados en el periodo del 2004 al 2012 relacionados con materiales HDL empleados como fotocatalizadores

**Tabla 2.2.** Cronología de trabajos publicados sobre materiales HDL y su aplicación en reacciones fotocatalíticas.

Año	Tipo de Compuesto o función del HDL	Reacción Fotocatalítica	Molécula	Tipo de radiación (reportada)	Referencia
2004	Zn-Fe óxidos mixtos	foto-oxidación (fotodegradación)	fenol	Uv (254nm)	[26] W. Meng et al.
2005	ZnO/Zn-Al Composito	fotodegradación	fenol	uv (240-580nm)	[27] Pattzkó et al.
2007	<b>Zn-Al HDL</b>	Decoloración	azul de metileno	solar	[28] K.M. Parida et al.
2008	<b>Zn-Al HDL</b>	Fotodegradación	anaranjado de metilo	uv (365nm)	[29].M. Seftel et al.
2009	<b>Mg-Zn-Al HDL</b>	Fotodegradación	fenol y 2,4D ácido 2,4	uv (254nm)	[30] J.S. Valente et al.
2009	<b>Zn-Al-Fe HDL</b>	Fotodegradación	dicloro fenoxi acético	uv (254nm)	[31] Mantilla et al.
2009	Mg-Al FeO <sub>2</sub> - ftalocianina	Fotodegradación	fenol	No se indica	[32] L. Maretti et al.
2009	<b>Zn-Ti HD Zn-Ce HDL Zn-Cr HDL</b>	fotooxidación	generación de O <sub>2</sub> partir de H <sub>2</sub> O	visible (>400nm)	[33] C. G Silva et al.
2009	ZnO/Mg-Al soporte	Fotodegradación	rojo de acido G	uv (365nm)	[34] S. Yuan et al.
2010	SnO <sub>2</sub> -MgAl composito	Decoloración	azul de metileno	uv (254nm)	[35] E. Dvininov et al.
2010	ZnO/MgAl Nano-barras	fotodegradación	rojo de ácido G	uv (365nm)	[36] Yun Zhi et al.
2010	TiO <sub>2</sub> /Zn-Al Heterojunción composito	Fotodegradación	fenol	uv (254nm)	[37] G. Carja et al.
2010	Zn/ Al+Fe óxidos mixtos	Fotodegradación	fenol y paracresol	uv (254nm)	[38] Mantilla et al.

Tabla 2.2, continuación

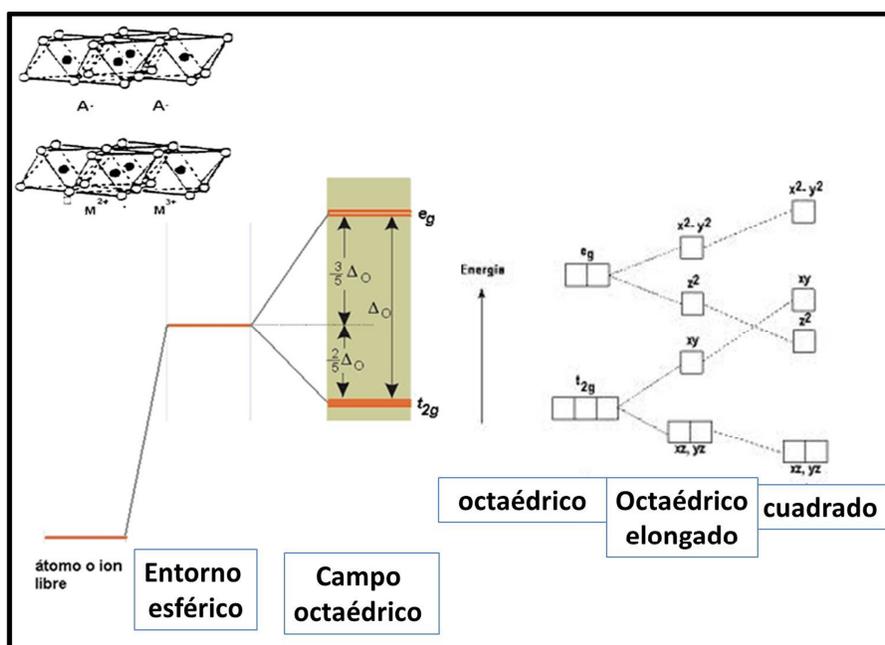
Año	Tipo de Compuesto o función del HDL	Reacción Fotocatalítica	Molécula	Tipo de radiación (reportada)	Referencia
2011	<i>Zn-Ti HDL</i>	Fotodegradación	azul de metileno fenol, 2,4D	visible (420nm)	[39] M. Shao et al.
2011	CeO <sub>2</sub> /Mg-Al Soporte	Fotodegradación	y 2,4,6-tricloro fenol	uv (254nm)	[40] J.S. Valente et al.
2011	<i>Zn-Al HDL</i>	Fotodegradación	fenol y paracresol	uv (254nm)	[41] F. Tzompantzi et al.
2011	TiO <sub>2</sub> /Mg-Al-HDL mezcla mecánica	Fotodegradación	fenol	uv (365nm)	[42] S.P. Paredes et al.
2011	Zn-Al-In o. mixtos compositos	Fotodegradación	azul de metileno	visible (420nm)	[43] G. Fan et al.
2011	Zn-Al óxidos mixtos	Fotodegradación	2-propanol (fase gas)	Simulador solar	[44] D. Carriazo et al.
2011	<i>HDL Zn-Cu-M(III)=Al, Ga</i>	Fotoreducción	CO <sub>2</sub> a metanol	UV-Visible	[45] N. Ahmed et al.
2011	<i>Mg-Al-Zn HDL</i>	fotodegradación A escala planta Piloto	4Clorofeno l	UV	[46] E. M. del Campo et al.
2012	<i>Cu-Cr HDL</i>	Fotodegradación	2,4,6 Tricloro-fenol	visible (>400nm)	[47] L. Tian et al.
2012	<i>Zn-Cr HDL</i>	Fotodegradación	cloro fenol , nitrofenol y colorantes violeta de	Luz solar	[48] L. Mohapatra, K.M. Parida
2012	<i>Zn-Fe HDL</i>	Fotodegradación	metilo y verde malaquita	Luz solar	[49] K.M. Parida, L. Mohapatra
2012	<i>Mg-Zn-In HDL</i>	Fotodegradación	azul de metileno	visible (>420nm)	[50] L. Huang et al.
2012	ZnO entre láminas de HDL Zn-Al	fotodegradación	Rojo Congo	uv (365nm)	[51]K. Dutta et al.

Tabla 2.2, continuación

Año	Tipo de Compuesto o función del HDL	Reacción Fotocatalítica	Molécula	Tipo de radiación (reportada)	Referencia
2012	TiO <sub>2</sub> /Mg <sub>2</sub> Al Soporte	Fotodegradación	4Clfenol y anaranjado II	uv (365nm)	[52] S. Pausová et al.
2012	TiO <sub>2</sub> /Zn-Al composito	Fotodegradación	azul de metileno	uv	[53] R. Hadnadjev-Kostic et al.
2012	Heteroestructuras Mg-Al-Zn como óxidos mixtos	Fotodegradación	Azul básico 3	uv (254nm)	[54] Z. Rezvani et al.

En 14 publicaciones (*en negritas*) de la **tabla 2.2.**, se ha relacionado la actividad fotocatalítica con la estructura laminar e hidróxilada de los materiales HDL. El resto de las publicaciones involucra a los materiales HDL, pero la actividad ha sido asociada con los materiales depositados sobre su estructura o bien la estructura laminar ha sido modificada. En todos los caso los trabajos enfatizan en la buena actividad fotocatalítica de los materiales, sin embargo, el mecanismo bajo el cual se llevan a cabo la reacciones fotocatalíticas no es discutido a profundidad. El interés en el presente trabajo fue evaluar el desempeño fotocatalítico de dos materiales HDL enfocándose en la estructura laminar e hidróxilada y discutir su mecanismo de activación. A partir de las publicaciones de la **tabla 1**, se encontró que la composición de los materiales HDL mas reportados incluye al Zn y al Mg como cationes divalentes. El empleo indiferentemente de estos cationes, un catión alcalinotérreo como el Mg y un catión de la serie de transición como el Zn, en los materiales HDL produce confusión al tratar de asociar la actividad fotocatalítica con la presencia de estos cationes. En el caso de HDL MgAl, el Mg solo cuenta con orbitales de enlace “s”, los cuales al desdoblarse producen diferencias de energías entre los estados de enlace y de anti-enlace que hace muy poco probable las transiciones electrónicas entre estos estados con la energía correspondiente

a la región ultravioleta-visible. Comúnmente, la síntesis de materiales a base de Mg da lugar a la obtención de materiales con propiedades aislantes. Por otro lado en los materiales HDL ZnAl, la presencia de Zn permite que existan estados electrónicos vacíos, originados por la hibridación de los 5 orbitales “*d*” para generar los enlaces. Esto permite que las transiciones electrónicas entre estos orbitales induzca en el material propiedades ópticas, ya que la energía de las transiciones de electrónicas de los orbitales *d* se pueden llevar a cabo con las energías correspondiente a la región del UV-visible [55,56]. Los metales de transición son ampliamente empleados como materiales fotoactivos [55,56] debido a la capacidad que tienen para absorber radiación UV-visible. Además empleados como dopantes, dependiendo de su estado de oxidación, pueden actuar como trampa de huecos o electrones como en el caso del Mn [55-60].



**Fig.2.4.** Desdoblamiento de los niveles energéticos de los 5 orbitales “*d*” de un catión metálico de transición cambiando de una coordinación octaédrica a una cuadrada.

De acuerdo con la teoría del campo cristalino [61,62], dependiendo del entorno en el que se encuentre un catión metálico de transición, los orbitales *d* cambian sus niveles energéticos dando lugar a coordinaciones preferenciales **Figura 2.4**. Si se parte de un

modelo en el cual el catión no experimenta ninguna interacción con su entorno, los orbitales  $d$  de este ion libre mantiene estados energéticos equivalentes. Cuando algunos ligantes se acercan hacia el catión, sus niveles de energía se desdoblan dependiendo de la coordinación alrededor de dicho catión **Figura 2.4**. En el caso de los metales de la primera serie de transición, estos cationes son de campo débil [61,62]. Esto significa que la probabilidad de sufrir una distorsión de la geometría en una coordinación octaédrica es baja **Figura 2.4**. Esta propiedad del Mn lo postula como un candidato adecuado para ser empleado como dopante de los HDL, ya que puede ser incorporado a las láminas de octaedros. Sin embargo, dependiendo de su radio iónico, la coordinación pueden experimentar alguna distorsión o incluso ocupar los intersticios tetraédricos generados en las láminas.

Con base en la revisión de los antecedentes descritos, que se definió la metodología del presente trabajo fue con el objetivo de aclarar algunos aspectos que no habían sido discutidos en la literatura tomando en cuenta los aspectos más relevantes de un material fotocatalítico: Estructura, composición, capacidad de absorción de la radiación y actividad fotocatalítica.

- i) La obtención los materiales HDL ZnAl y MgAl con estructura laminar y comparar su capacidad de absorción, su composición y su desempeño fotocatalítico
- ii) La diferenciación entre los mecanismos de activación (excitación inicial) de los materiales compuestos de ZnAl y MgAl
- iii) Selección entre los HDL de ZnAl y MgAl, del material adecuado en el que al realizar la incorporación isomórfica de Mn como dopante, la estructura laminar fuese preservada así como el material adecuado para evaluar su desempeño fotocatalítico empleando al Mn como separador de cargas.

### Referencias

- [1] J. Michalowicz, W. Duda, Polish J. of Environ. Stud. 16 (2007) 347-362.
- [2] USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) Office of Water, Office Science and Technology, (2014) EPA 8020-D-14-060
- [3] Office of Environmental Health Hazard Assessments, OEHHA 2008, Technical Supporting Document for Nanocancer Reference Exposure Levels, Appendix D2 pp 225-230.
- [4] Office of Environmental Health Hazard Assessments, OEHHA 2008, Technical Supporting Document for Nanocancer Reference Exposure Levels, Appendix D3 pp 429-436.
- [5] M. weber, M. Weber, M. Kleine-Boymann, 2004 Phenol, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry DOI: 10.1002/14356007.a19\_299.pub2
- [6] D. Zadaka, Y.G. Mishael, T. Polubesova, C. Serban, S. Nir, Appl. Clay Sci. 36 (2007) 174-181.
- [7] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, J. Hazard. Mater. 160 (2008) 265–288.
- [8] L. Keith, W. Telliard, Environ. Sci. Technol. 13 (1979) 416-423.
- [9] NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-052-SEMARNAT-2005
- [10] NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-053-SEMARNAT-1993
- [11] W. T. Reicle, Solid States Ionics, 22 (1986)135-141
- [12] K. A. Carrado, A. Kostapapas, Solid State Ionics 26 (1988) 77-86
- [13] B. F. Sels, D. E. De Vos, A. Pierre, Catal. Rew. 43 (2001) 443-488.
- [14] C.N. Pérez, C.A. Pérez, C.A. Enriques, J.L.F.Monteiro, App. Catal. A, 272 (2004) 229-240.
- [15] A.E. Palomares, J.M. López-Nieto, F.J. Lázaro, A. Corma, Appl. Catal., B 20 (1999) 257-266.
- [16] L. Zhang, J. Zhu, X. Jiang, D.G, Evans, F. Li, J. Phys. Chem. Solids, 67 (2006) 1678-1686.
- [17] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catal. Today, 11 (1991) 173-301.
- [18] M. Wei, X. Xu, J. He, Q. Yuan, G. Rao, D. G. Evans, M. Pu and L. Yang, J. Phys. Chem. Solids, 67 (2006)1469- 1476.
- [19] W. T. Reichle, J. Catal. 94 (1985) 547-557

- [20] S. M Auerbach, K.A. Carrado and P.K. Dutta, Handbook of layered Materials, Editorial Marcek Dekker, Nueva York 2004, capitulo 8 pp 373.
- [21] W. D. Kingeneri 1963. Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, inc USA, pp 109-129.
- [22] V. Rives, F. M Labajos, R. Trujillano, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, Appl. Clay Sci. 13 (1998) 363-379.
- [23] K. H. Go, T. T. Lim, Z. Dong, Water Res. 42 (2008) 1343-1368.
- [24] C. H. Zhou, Z. F. Shen, L. H. Liu. S. M. Liu, J. Mater. Chem. 21 (2011) 15132-15153
- [25] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nochetti, R. Vivani, Eur. J. Inorg. Chem. 10 (1998) 1439-1446
- [26] W. Meng, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, J. Porous Mater. 11 (2004) 97-105.
- [27] Á. Pattzko, R. kun, V. Hornok, I. Dékány, T. Engelhardt, N. Shall, Colloids Suf., A 265 (2005) 64-72.
- [28] K.M. Parida, N. Baliarsingh, B.S. Patra, J. Das, J. Mol. Catal. A: Chem. 267 (2007) 206-207.
- [29] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vasant, Microporous Mesoporous Mater. 113 (2008) 296-304
- [30] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J.G.H Cortez, R. Gómez Appl. Catal., B 90 (2009) 330-338.
- [31] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernández, J. A. I. Díaz Gòngora, G. Mendoza, R. Gómez, Catal. Today, 148 (2009) 119-123
- [32] L. Maretti, E. Carbonell, M Alvaro, J.C. Scaiano, H. García, J. Photochem. Photobiol., A 205 (2009) 19-22.
- [33] C. G. silva, V. Bouizi, V. Fornés and H. García, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 13833-13839.
- [34] S. Yuan, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, Colloids Surf., A 348 (2009) 76-81.
- [35] E. Divininov, M. Ignat, P. Barvinschi, M.A. Smithers, E. Popovici, J. Hazard. Mater. 207 (2010) 150-158.
- [36] Y. Zhi, Y. Li, Q. Zhang, H. Wang, Langmuir 26 (2010) 15546-15553.
- [37] G. Carja, A. Nakajima, S. Dranca, C. Dranca, K. Okada, J. Phys. Chem., C, 114 (2010) 14722-14728.

- [38] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I. Díaz Góngora, R. Gómez, *Catal. Today* 150 (20120) 353-357.
- [39] M. Shao, J. Han, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 519-524.
- [40] J. S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, *Appl. Catal., B* 102 (2011) 276-285-
- [41] F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Bañuelos, J.I Fernández, R. Gómez, *Top. Catal.* 54 (2011) 257-263.
- [42] S.P. Paredes, M.A. Valenzuela, G. Fetter, S.O. Flores, *J. Phys. Chem.Solids*, 72 (2011) 914-919.
- [43] G. Fan, W. Sun, H. Wang, F. Li, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 467-474.
- [44] D. Carriazo, M. del Arco, E. G. López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 342-343 (2011) 83-90.
- [45] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, *J. Catal.* 279 (2011) 123-135.
- [46] E. M. del Campo, J. S. Valente, T. Pavón, R. Romero, A. Mantilla, R. Natividad, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 11544-11552.
- [47] L. Tian, Y. Zhao, S. He, M. Wei, X. Duan, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 261-267.
- [48] L. Mohapatra, K.M. Parida, *Sep. Purif. Technol.* 91 (2012) 73-80.
- [49] K.M. Parida, L. Mohapatra, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 131-139.
- [50] L. Huang, S. Chu, J. Wang, Kong, L. Luo, Y. Wang, Z. Zou, *Catal. Today* 212 (2013) 81-86.
- [51] K. Dutta, S. Das, A. Pramanik, *J. Colloid Interface Sci.* 366 (2012) 28-36.
- [52] S. Pausová, J. Krysa, J. Jirkovský, G.ailhot, V. Prevot, *Enviromen. Sci. Pllut. Res.* 19 (2012) 3709-3718.
- [53] R. Handnajejv-Kostic, T. Vulic, J. Ranogajec, R. Marinkovic-Neducin, A. Radosavljevic-Mihajlovic, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 111 (2013) 1155-1162.
- [54] Z. Rezvani, M. Sarharat, A. R. Khataee and K Nejadi, *Crys. Res. Technol.* 47 (2012) 1172-1184.
- [55] E. B. Gracien, J. Shen, X. R Sun, D. Liu, M. Li, S.D. Yao, J. Sun, *Thin Solid Films* 115 (2007) 5287-5297
- [56] M. Liu, Y. Lu, L. Ma, D. Jing, L. Gou, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 730-36-
- [57] L Gomathi-Devi, N. Kottam, S.G. Kumar, *J. Phys. Chem, C* 113 (2009) 15593-15601.

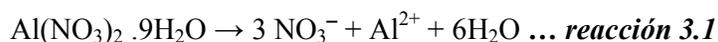
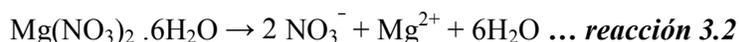
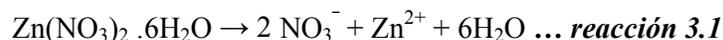
- [58] L. Gomathi-Devi, S. G. Kumar, B. N. Murthy, N. Kottam, Catal Commun. 10 (2009) 794-798-
- [59] Y. Xu, B. Lei, L. Gou, W. Zhou, Y. Liu, J. Hazard. Mater 160 (2008) 78-82.
- [60] S. Paul, P. Chetri, A. Choudhury, J. Alloyd Compd. 583 (2014) 578-586.
- [61] G. S. Manku, Principios de Química inorgánica, primera edición, McGraw Hill Editorial, Mexico D.F. 1983, pp 484-500
- [62] J. E. Huheey, E. A. Heiter, R. L. Heiter, Química inorgánica, principios de estructura y reactividad, cuarta edición, Alfaomega Grupo Editor y Oxford university press, 2007, pp 447-460.

---

### 3.1 Síntesis y Caracterización

#### 3.1.1 Síntesis

Los materiales HDL ZnAl y MgAl se sintetizaron por el método de coprecipitación [1-4]. Los precursores empleados fueron  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  grado analítico. De acuerdo con las publicaciones de la **tabla 2.1**, se ha reportado la obtención de materiales HDL MgAl en relaciones molares Mg/Al de 2 a 4 y materiales HDL ZnAl con relaciones molares Zn/Al de 1 a 3. En la síntesis de los LDH las relaciones molares empleadas fueron: Zn/Al = 1,2,3 y Mg/Al = 2,3,4. Los nombre asignados a estos materiales fueron ZnAl 1, ZnAl 2, ZnAl 3 y MgAl 2, MgAl 3, MgAl 4, donde el numero indica la relación molar  $M^{2+}/M^{3+}$ . En un reactor de vidrio con agua desionizada, capacidad de 1 L y en agitación vigorosa se disolvieron las sales de los metales. La disolución de la sales pueden ser descrita por la siguiente reacciones:



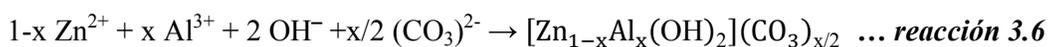
Después se agregaron cristales de urea ( $NH_2CONH_2$ ) dependiendo de la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  se agregaron entre 120 - 150 g de urea (solubilidad en agua a 80 °C 4000g/L). Después se incrementó la temperatura a 90 °C y se mantuvo en agitación por 12 h para permitir que se llevara a cabo la hidrólisis de la urea.



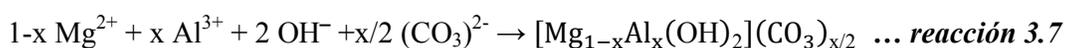
La formación del hidróxido de amonio y su equilibrio de disociación permite prepara lentamente un medio básico en el medio de reacción, así como la reacción de los nitratos provenientes de la disociación de la sales de los metales con el ion amonio de acuerdo con:



La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y después el pH fue ajustado a 9 para los materiales con Mg y a 10 para los materiales con Zn con una solución alcalina de  $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$  previamente preparada. Esto permite que un medio altamente hidroxilado promueva la formación de los hidróxidos de los cationes metálicos.



$$x = \frac{1}{\omega+1} \text{ donde } \omega \text{ es la relación molar Zn/Al deseada: Zn/Al} = \omega = 1, 2, 3.$$



$$x = \frac{1}{\omega+1} \text{ donde } \omega \text{ es la relación molar Zn/Al deseada: Zn/Al} = \omega = 2, 3, 4.$$

Nuevamente la solución se calentó hasta  $90^\circ\text{C}$ , se mantuvo en agitación vigorosa y en reflujo durante 36 horas hasta que la mezcla en el reactor se tornó lechosa indicativo de que se formó el lodo correspondiente del sólido. El precipitado formado fue filtrado y lavado con agua caliente ( $90^\circ\text{C}$ ). El sólido separado fue secado a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas. Posteriormente el sólido obtenido fue cuidadosamente molido empleando un mortero de ágata. Parte del sólido fue calcinado a  $450^\circ\text{C}$  por 6 horas empleando una rampa de calentamiento de  $1^\circ/\text{min}$ .

En el caso de los materiales en los que se deseaba dopar con Mn, los resultados de caracterización por difracción de rayos X, así como la evaluación fotocatalítica de los HDL de ZnAl y MgAl determinarían cuál sería el material apropiado en el que el Mn actuaría como separador de cargas. Para lograr la incorporación isomórfica (dopado) con Mn se calculó la cantidad correspondiente al 0.5, 1, 3 y, solo en un caso, una muestra extra de 5% en mol. Estos valores que correspondieron al porcentaje del contenido molar nominal del metal divalente de la muestra seleccionada como referencia (material sin dopar). Las muestras sintetizadas se nombraron como  $\text{M}^{2+}\text{AlMn}$

---

05,  $M^{2+}AlMn$  1,  $M^{2+}AlMn$  3 y  $M^{2+}AlMn$  5, donde el numero indicó el porcentaje molar nominal de dopaje con Mn y  $M^{2+}$  sería Zn o Mg. En la el metodología de la síntesis para la obtención de los materiales HDL dopados con Mn, se siguió el mismo procedimiento que se describió en la síntesis de los materiales ZnAl y Mg. El único paso extra durante la síntesis fue la incorporación de las sal de nitrato de Mn  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  durante la disolución de las salen en agua desionizada. En ambos casos, materiales ZnAl y MgAl, el ajuste del pH con la solución alcalina empleada fue a 10. De acuerdo al diagrama de Pourbaix para Mn [5] a un pH entre 7.5 y 13 la especie estable del Mn es el  $Mn(OH)_2$ . De igual manera, de acuerdo a sus respectivos diagramas, el pH al cual las especies estables son los correspondientes hidróxidos de Mg, Zn y Al, a una concentración total de especies de 1M para cada catión se encuentra entre 9 y 11. Después del proceso de añejamiento durante las 36 h, para los materiales con Mn, los sólidos obtenidos fueron lavados con agua caliente (90 °C), secados a 100 °C, triturado en un mortero de ágata y parte del solido de cada material fue calcinado a 450 °C. Aunque el precursor de Mn fue de  $Mn^{2+}$ , durante el proceso de calcinación en una atmosfera de aire la probabilidad de que parte del  $Mn^{2+}$  dentro del material es muy alta lo cual puede dar como resultado una mezcla de estados de oxidación.

---

## 3.2 Caracterización

### 3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que nos brinda información del arreglo estructural de la muestra analizada. Mediante esta técnica se puede determinar si un material es cristalino, así como identificar las fases presentes en éste, o si el material es amorfo. En sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados de manera periódica, formando lo que se conoce como un patrón. La característica esencial de un material cristalino es la periodicidad en su estructura, cuando no se cuenta con esta característica se denomina al material como amorfo.

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un material cristalino, con cierto ángulo  $\theta$  entre el vector de dirección del haz y los planos atómicos del material, una parte de esos rayos son reflejados en el mismo ángulo  $\theta$  a lo cual se le llama difracción de rayos X. Otra porción de rayos X que no fue difractada por la primera capa de átomos ordenados, puede penetrar a la segunda capa de átomos ordenados, donde de nuevo, una fracción de rayos X es difractada. Nuevamente el resto pasa a una tercera capa y se produce de igual manera la difracción. El efecto acumulativo de todas las ondas de rayos X difractadas, producidas por los centros periódicamente espaciados, que proviene de una estructura cristalina, da lugar a una interferencia constructiva entre estas ondas, lo cual llamamos haz difractado. Este efecto de dispersión del haz, que da lugar a la difracción, se da en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de dispersión. Un cristal actúa como rejilla de difracción tridimensional ante un haz de rayos X. Los requisitos para que se cumpla la difracción de rayos X son: i) El espaciamiento entre las capas de átomos (planos atómicos), debe ser aproximadamente del mismo orden de magnitud que el tamaño de la longitud de onda de la radiación, ii) los centros de dispersión (átomos) deben estar distribuidos

---

espacialmente de manera periódica o regular. En 1913 Willian Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg derivaron una ecuación llamada “ecuación de Bragg” la cual expresa la condición imprescindible que se debe cumplir para que pueda lugar la difracción de los haces:

$$n\lambda=2d\text{Sen}(\theta)\dots \text{ecuación 3.1}$$

donde  $n$  es el orden de la reflexión generalmente igual a 1,  $d$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X. La distancia “d” entre planos es que corresponden a una fase, se emplean como huella digital para la identificación de las fases. Comúnmente la identificación de las estructuras se hace mediante la comparación con una base de datos como la Power Diffraction File (Joint Comitee on Power Diffraction Sandards, USA) conocido como fichero ASTM, sin embargo existen otras bases de datos que también son usadas. Además con esta técnica se puede estimar el tamaño promedio del cristalito, que es el tamaño promedio del conjunto de planos atómicos ordenados en una dirección, utilizando la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \dots \text{ecuación 3.2}$$

donde K es una constante, D es el tamaño promedio del cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el ancho del pico medido a la mitad de su altura y  $\theta$  es el ángulo del pico de difracción. Esta fórmula relaciona el tamaño de las partículas sub-micrométricas, o cristalitos, con el ancho de un pico del patrón de difracción y se utiliza en materiales cristalinos en forma de polvos. La ecuación de Scherrer está limitada a partículas de tamaño manométrico. No es aplicable a partículas mayores de 0.1-0.2  $\mu\text{m}$ . Es importante darse cuenta que la fórmula proporciona un límite en el tamaño de los cristalitos. La razón de esto es que una variedad de factores pueden contribuir a la anchura del pico de difracción, ya que además de factores instrumentales y el tamaño de

---

los cristales, entre otros factores los más importantes son por lo general el estrés (o tensión) y las imperfecciones de la red cristalina.

Para elucidar las fases cristalinas de las muestras en polvo, se obtuvieron los difractogramas con un difractómetro D-5000 usando una radiación  $\text{CuK}\alpha$  con longitud de onda de los rayos X de  $1.5418 \text{ \AA}$ , un monocromador de grafito para el haz difractado e incrementos de  $0.03^\circ$ , en el intervalo de  $10$  a  $70^\circ$  en  $2\theta$ . En un estudio más detallado realizado con los materiales dopados, se obtuvieron los difractogramas de los sólidos en el intervalo de  $55$  a  $65^\circ$  con intervalos de  $0.01^\circ$  en  $2\theta$ . Esto se realizó con la finalidad de detectar desplazamientos en los picos de difracción que aparecen en esta zona, provocados por la incorporación a la estructura de cationes dopante y que están asociados con los parámetros de red permiten estimar la distancia promedio entre los cationes dentro de la láminas de los materiales HDL.

### **3.2.2 Microscopía electrónica de barrido**

En la microscopía electrónica de barrido (en inglés Scanning Electron Microscopy, SEM), se utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto lo cual permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, lo que permite que se enfoque una gran área de la muestra. El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se puede mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersos que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie y un detector de energía dispersiva EDS (energy dispersive spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie de la muestra.

---

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron obtenidas en 2 microscopios electrónicos JEOL JSM-6490L con 20 kV de voltaje, equipado con un detector para realizar análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EEDX) modelo INCA-Xsight Oxford.

### **3.2.3 Análisis de composición**

Existen técnicas destinadas a la obtención de información sobre la composición de los materiales como la espectroscopia óptica atómica (EOA). La espectroscopia óptica atómica sirve para identificar los elementos presentes en los materiales y determinar su contenido. Para ello dichos elementos se convierten en átomos o iones en estado gaseoso por medio de un proceso denominado atomización. La atomización de la muestra suele hacerse, principalmente, con una llama o electrotérmicamente. En función de cómo midamos la cantidad de cada elemento en dicha atomización, existen diferentes métodos de espectroscopia óptica atómica, entre los que destacan:

- Espectroscopia de absorción atómica (EAA)
- Espectroscopia de emisión atómica (EEA)
- Espectroscopia de fluorescencia atómica (EFA)

Resultados de absorción atómica fueron obtenidos con un equipo modelo S4 Thermo-Electron Corporation para determinar el contenido de los metales en los sólidos sintetizados.

### **3.2.4 Espectroscopia uv-vis por reflectancia difusa**

La espectroscopia por reflectancia difusa (ERD) es empleada para describir el comportamiento electrónico en la estructura de un sólido. Mediante esta técnica podemos obtener indirectamente información sobre las transiciones electrónicas en un sólido, sobre todo cuando la transmisión de la radiación a través del sólido es difícil de conseguir o el sólido no permite obtener directamente su espectro de absorción, como

---

en el caso de polvos. La reflectancia de la superficie un material es su eficacia para reflejar la energía radiante en todas las direcciones. Dicho de otra manera es la fracción de la radiación electromagnética incidente que es reflejada por una interface, en este caso la superficie de un material.

Bajo el modelo físico propuesto por A. Shuster, V. P. Kubelka y F. Munk, la reflectancia ( R ) es directamente proporcional al coeficiente de extinción  $\alpha$  del sólido según la ecuación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \approx \frac{\epsilon}{s} \propto \alpha \dots \text{ecuación 3.3}$$

en donde R es la reflectancia,  $\epsilon$  es el coeficiente de absorptividad del sólido, s es el coeficiente de dispersión del sólido y F(R) es la ecuación bajo el tratamiento de V. P. Kubelka y F. Munk en el cual es proporcional a  $\alpha$ . La relación entre los coeficientes  $\frac{\epsilon}{s}$ , también se interpreta como la capacidad que tiene un material que tiene para absorber o dispersar la radiación a una longitud de onda específica. A través de este método espectroscópico se puede estimar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de materiales fotoactivos en la región UV-visible. Una de las ventajas al calcular energía de banda prohibida de materiales fotoactivos los métodos ópticos es que no dependen de variables como: la temperatura, la incertidumbre en los estados excitados cuando se determina por conductividad eléctrica, constantes de Hall y técnicas de fotoconductividad; lo cual hace que esta sea una técnica de análisis práctica para el estudio de las propiedades ópticas de los materiales.

La relación entre la  $E_g$  y el coeficiente de extinción; a través la ecuación de Kubelka-Mun está dada por la ecuación 3.4

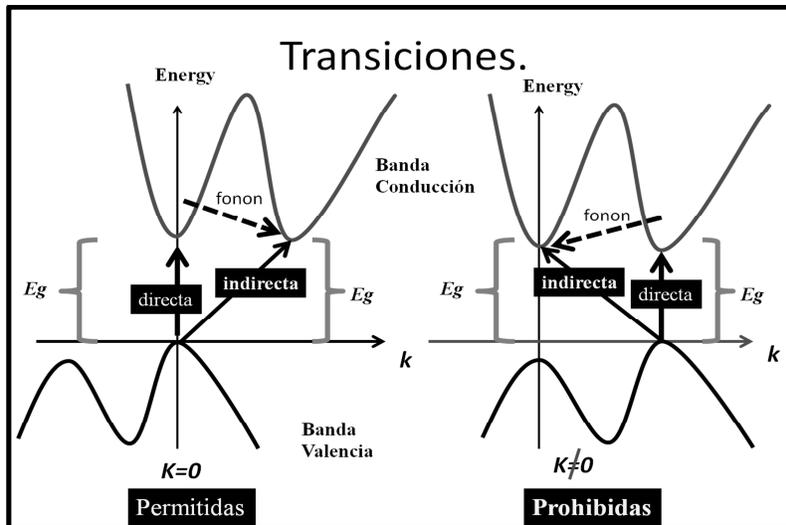
$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^n \text{ o bien } (F(R)x(h\nu)) \approx B(h\nu - E_g)^n \dots \text{ecuación 3.4}$$

Donde  $n$  es el exponente asociado al tipo de transición,  $E_g$  es la energía de banda prohibida,  $h\nu$  es energía en eV,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia (asociada a una longitud de onda) de la energía incidente,  $B$  es una constante. Para determinar el valor de la  $E_g$  es necesario determinar el tipo de transición que presente el material y asociarle un exponente  $n$  adecuado a la ecuación. El exponente  $n$  puede corresponder a uno de los valores de la **tabla 3.1**, por lo que es necesario conocer el tipo de transición en el material en estudio. En la literatura solo se encuentra publicada información sustentada para el cálculo de la  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  [6],

**Tabla 3.1.** Valores asignados a  $n$  para los diferentes tipos de transiciones.

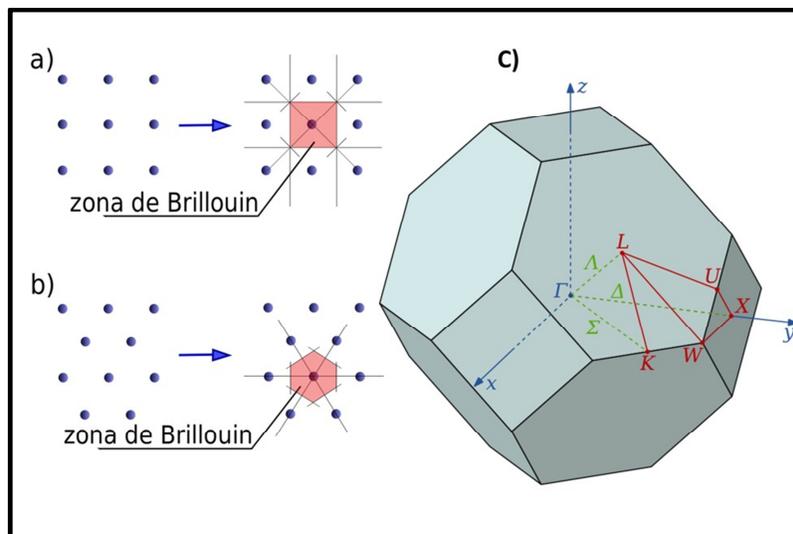
<i>Transición</i>	<i>n</i>	
	<i>Directa</i>	<i>indirecta</i>
<i>Permitida</i>	<i>1/2</i>	<i>2</i>
<i>Prohibida</i>	<i>3/2</i>	<i>3</i>

En todos los casos los autores proponen el gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$  (**gráficos de Tauc o Davis-Mott**), a partir del cual se obtienen una estimación del valor de la  $E_g$  extrapolando al eje  $x$  ( $h\nu$ ) en la parte del espectro en donde aparece una caída exponencial y donde se encuentra la parte lineal de dicho espectro. Esto ha sido sugerido como un método apropiado para el cálculo de la  $E_g$  desde que Shapiro determinó la  $E_g$  por este método extrapolando la porción lineal del espectro al eje  $x$  [7]. Es indispensable determinar el tipo de transición asociada con el material en estudio para el cálculo formal de la  $E_g$  por este método espectroscópico. El tipo de transición se obtiene del diagrama de estructura electrónica del material en estudio. Los diferentes tipos de transición en un diagrama de estructura electrónica se ejemplifican en los diagramas de la **Figura 3.1**.



**Figura 3.1.** Esquemas del tipo de transiciones presentes en los sólidos

En la **Figura 3.1** se describen los tipos de transiciones en un diagrama de estructura electrónica. Si el máximo de la banda de valencia se ubica en el vector de momento  $k=0$ , las transiciones son permitidas. “ $k$ ” se asocia a la primera zona de Brillouin. Esta zona es definida unívocamente por una celda primitiva de la red recíproca en la red de Bravais, o sea, está delimitada por los planos cristalográficos, en el espacio recíproco, contenidos dentro de la celda unitaria de la fase asociada al material **Figura 3.2 a), b)**.



**Figura 3.2.** Primera zona de Brillouin para una a) red cuadrada, b) una red hexagonal y c) de una red cubica centrada en las caras (FCC) en 3 dimensiones, ilustrando los planos que delimitan la zona denominados puntos críticos de alta simetría.

---

Es un conjunto de puntos en el espacio recíproco (espacio cristalográfico) que pueden ser alcanzados sin cruzar ningún plano de Bragg. De igual manera que los conjuntos de índices de Miller, el conjunto de números  $(h\ k\ l)$  hacen referencia a direcciones en el espacio recíproco de direcciones cristalográficas en la cuales un electrón, con dualidad onda-partícula, se mueve dentro de una caja tridimensional de potencial infinito, que corresponde al tamaño de la celda unitaria. Los planos cristalográficos presentes en la celda unitaria, de acuerdo con las condiciones de Laue, delimita la dirección en la cual se moverá el electrón. Al conjunto  $(000)$  se le asigna  $k=0$  y es el centro de la zona de Brillouin. Si el valor de  $k$  corresponde con el máximo de la banda de valencia, en el diagrama de estructura electrónica, la transición es permitida **Figura 3.1**. Si el máximo de la banda de valencia, en el diagrama de estructura electrónica, se localiza en  $k \neq 0$ , la transición es prohibida. Para determinar el tipo de transición, directa o indirecta, se analiza si el vector de momento  $k$  conserva. Esto es,  $k$  debe ser el mismo después de la transición del máximo de la banda de valencia hacia el mínimo de la banda de conducción para una *transición directa*. Por otro lado, si el vector  $k$  que corresponde al máximo de la banda de valencia y el vector  $k$  que correspondiente al mínimo de la banda de conducción son diferente la transición es indirecta (ver eje  $x$  o eje  $k$  en la **Figura 3.1**). En las transiciones indirectas es requerida la intervención de un fonon (vibración colectiva de la red) para llevar al electro a la posición de mínima energía en la banda de conducción, **Figura 3.1**.

Para los HDL no se ha establecido alguna metodología para caracterizarlos por esta técnica, ya que la información que existe en la literatura se enfoca solo en semiconductores y óxidos semiconductores. Espectros de reflectancia difusa en el intervalo abarcado por el ultravioleta-visible (uv-vis), de 190 a 900 nm, fueron obtenidos para cada muestra con la ayuda de un espectrofotómetro uv-vis Cary 100

---

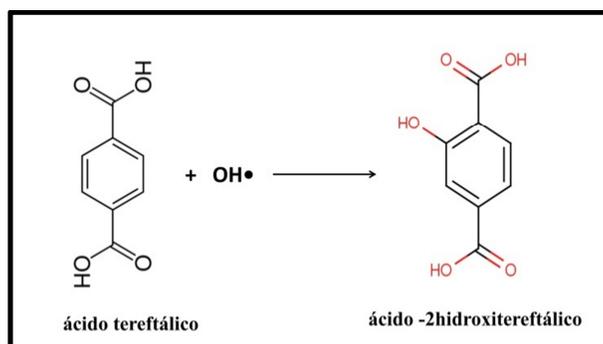
equipado con una esfera de integración DRA-CA-301 y con el tratamiento de los datos con la ecuación de Kubelka-Munk. El equipo fue calibrado con un estándar Spectralon (Labsphere SRS-99-010 con 99% de reflectancia).

### 3.3.5 Detección de Radicales OH•

La mayoría de los reportes de la proponen al radical OH como responsable de la degradación de los compuestos orgánicos. Los aniones OH<sup>-</sup> adsorbidos en la superficie de un sólido dispersado en un solución acuosa puede ser oxidados al ceder un electron a la una especie oxidante. Estas especies pueden ser huecos  $h^+$  fotogenerados en el material o una molécula vecina. Los radicales OH• generados se desprende de la superficie del sólidos y son altamente reactivos. De acuerdo con la literatura estos radicales son los responsables de la degradación de los compuestos orgánicos [8]. Para verificar esta hipótesis se usó una metodología reportada, empleada en la detección de radicales OH• utilizando ácido tereftálico como molécula guía [8]. Los radicales OH• generados por el material evaluado, son capturados por el AT y se integran a su estructura para formar el ácido 2-hdroxitereftálico, **Figura3.3**. El ácido 2-hdroxitereftálico, presenta una banda de fluorescencia alrededor de 425nm. La longitud de onda de excitación empleada en el equipo de fluorescencia fue de 315 nm. La prueba se realizó en fase heterogénea por lo que, el material en polvo se dispersó en una solución de AT, se mantuvo en agitación en la oscuridad por 1h para permitir que se alcanzara el equilibrio de adsorción-desorción, se encendió la lámpara, se tomaron alícuotas cada 5 minutos de la solución irradiada, previamente separa del sólido, y se analizaron por espectroscopía de fluorescencia con la ayuda de un espectrómetro de luminiscencia LS-50B Perkin-Elmer. La cantidad de solido empleada fueron 200 mg, dispersados en 200 mL una solución  $5 \times 10^{-4}$  M de AT. La lámpara ( $\lambda = 254$  nm) y el reactor empleados fueron los mismos que se utilizaron en las pruebas de actividad

---

fotocatalítica. Para separar el sólido de la solución después se empleó un filtro de nylon de 0.45  $\mu\text{m}$  de poro.



**Figura 3.3.** Reacción de captura de radicales  $\text{OH}\bullet$  empleado ácido tereftálico.

### 3.3.6 Espectroscopía infrarroja de sólidos.

La espectroscopía infrarroja tiene un papel importante en la caracterización de catalizadores heterogéneos, ya que permite monitorear la interacción entre las moléculas adsorbidas y el catalizador. Una de las grandes virtudes de la espectroscopía infrarroja es su capacidad para analizar materia en diferentes estados ya sea líquido, sólido, sobre películas delgadas, fibras o gases. Uno de los grandes avances en la espectroscopía infrarroja fue la introducción de espectrofotómetros con transformada de Fourier. Este tipo de instrumentos emplea un interferómetro y emplea toda la base matemática de la transformada de Fourier. La espectroscopía con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) mejora la calidad del espectro y minimiza el tiempo de adquisición de los datos. La espectroscopía infrarroja se basa en la vibración de los átomos de los compuestos. Cuando un compuesto se expone a la radiación electromagnética, absorbe energía de ciertas longitudes de onda. Que la energía de la radiación sea absorbida o no, depende tanto de la estructura del compuesto, como de la longitud de onda o frecuencia de la radiación. Al absorber la energía e la radiación (de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para el IR medio), las moléculas o los átomos pasan a un estado excitado y como consecuencia necesitan disipar la energía absorbida y regresar su estado inicial o basal. Para lograrlo,

---

una forma en la que las moléculas puedan disipar el excedente de energía es mediante el incremento de la amplitud de sus movimientos, haciendo que sus enlaces se alarguen, flexione o giren. Los movimientos de vibración de los componentes de un enlace químico, tienen frecuencia dentro del intervalo de frecuencias del infrarrojo.

Con la finalidad de determinar si la desaparición del fenol verdaderamente fue degradado y no fue absorbido en el material, fueron realizados los estudios de espectroscopia infrarroja a los sólidos recuperados después de la reacción.

Espectros de infrarrojo (IR) de los sólidos empleados en la reacción fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  con un espectrofotómetro FTIR marca Shimadzu modelo IR-Affinity-1.

### **3.3.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopia de fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es una técnica poderosa de análisis cuantitativa, no destructiva, sensible exclusivamente a las primeras capas de la superficie de los sólidos de un orden de 20 a 30 Å, lo que permite obtener información sobre las propiedades químicas, físicas y electrónicas de estas primeras capas en los materiales. La característica más importante de esta espectroscopia, es que permite diferenciar los estados de oxidación y la coordinación de los átomos en las muestras solidas analizadas, así como el estudio de los perfiles de composición. El principio de esta técnica es la emisión de los electrones de átomos después de la absorción de fotones, el cual es descrito por el efecto fotoeléctrico. La excitación se lleva a cabo con rayos X induciendo la emisión de los electrones desde los estados cercanos al núcleo. Un fotón con energía  $h\nu$  penetra la superficie de la muestra y es absorbida por un electrón con una energía de amarre  $E_b$ . Entonces el electrón emerge del sólido con una energía cinética  $E_c = (h\nu - E_b)$ . Los electrones en los cuales la energía de enlace es menor a la energía del fotón proveniente de la fuente de rayos X

---

son expulsados del estado en que se encuentran para los cuales la señales características de los estados provenientes se puede detectar en un intervalo conocida de energía de enlace y es característico del estado químico de cada especie.

Para el estudio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X fue empleado un equipo PHI 5000 C ESCA system con una fuente de Mg K operado a 14.0 kV y 25 mA. Todas las energías de enlace fueron referenciadas al pico C 1s a 284.6 eV.

### **3.3.8 Fotoluminiscencia**

La luminiscencia es todo proceso de emisión de luz. Dependiendo de la energía que origina es posible hablar de varias clases de luminiscencia como la: fotoluminiscencia, termoluminiscencia, quimioluminiscencia, bioluminiscencia, triboluminiscencia, electroluminiscencia, sonoluminiscencia y radioluminiscencia. Los métodos fotoluminiscentes corresponden a una luminiscencia en la que energía activadora es de origen electromagnético (rayos UV-vis, rayos X o rayos catódicos). Dentro de los métodos fotoluminiscentes se encuentran: la fluorescencia, y la fosforescencia. La fluorescencia se caracteriza por que una vez cortada la fuente de excitación la emisión desaparece (tiempo  $< 10^{-8}$  segundos), mientras que en la fosforescencia la luminiscencia perdura una vez cortada la excitación (tiempo  $> 10^{-8}$  segundos). En ambos casos, las sustancias adsorben la radiación electromagnética y luego emiten parte de esa energía en forma de fotones de longitud de onda diferente de menor energía. Esta característica de algunos compuestos puede suministrar información para su análisis cualitativo o cuantitativo a través de su espectro de emisión. En la caracterización de materiales fotoactivos, la fluorescencia se emplea para estudiar las diversas vías de recombinación de los pares electrón- hueco fotogenerados. Los pares electrón-hueco al recombinarse se desprende de la energía en forma de fotones absorbida por el electrón fotogenerado. Mientras se recombinan, la estos pares van desapareciendo a través de recombinaciones

---

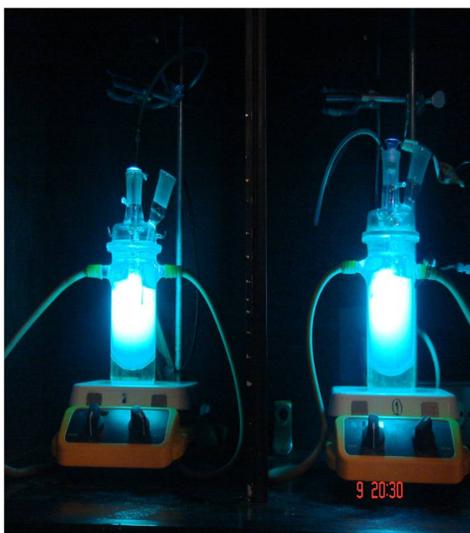
luminiscentes y no luminiscentes. Para la obtención de los espectros de emisión de por la técnica de fluorescencia se usó un espectrofotómetro LS-B Perkin-Elmer en modo fluorescencia. Los materiales estudiados fueron a analizados en forma de polvos empleando una porta muestra circular con una ventana de cuarzo para poder colocar la muestra en el punto de incidencia del haz de excitación, así como en forma de pastillas para lo cual, en todos los análisis se pesó la misma cantidad de polvo (aproximadamente 300mg), que fueron prensados en un prensa pastilladora obteniendo un grueso de la pastilla de aproximadamente 0.5 cm.

---

### 3.3 Fotocatálisis

#### 3.3.1 Sistema de reacción

La fotodegradación de fenol se efectuó en un reactor de vidrio tipo Bach, (diseñado en el área de ECOCATAL-UAMI) **Figura 3.4**. Dicho reactor está diseñado de tal manera que durante toda la experiencia una lámpara de UV queda completamente sumergida en la suspensión de la solución del contaminante y el sólido. En todas las pruebas de reacción se procuró que la lámpara se colocara en el centro del reactor de vidrio que contenía la suspensión. Este reactor permite tener control en la medición de algunos parámetros tales como: pH, agitación, temperatura y oxígeno disuelto. El reactor cuenta con una chaqueta de enfriamiento por la que circula agua proveniente de un recircular con control de temperatura que permitió mantener constante la temperatura del sistema de reacción a 25°C. Para mantener en agitación constante la suspensión del sistema de reacción, el reactor de vidrio se colocó sobre una parrilla con agitación magnética y dentro del reactor se colocó un agitador magnético. Como medida de seguridad, todo el sistema (reactor y parrilla) se mantuvieron en una cámara oscura para evitar la exposición prolongada a la luz UV.

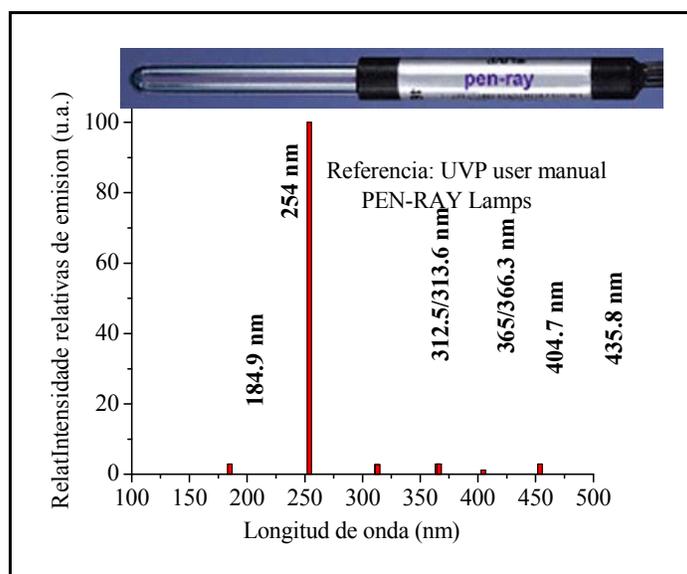


**Figura 3.4.** Sistema de fotodegradación empleado en la eliminación fotocatalítica de fenol.

---

Previo a la reacción, la intensidad de la lámpara fue monitoreada con un radiómetro digital UVX de la marca UVP equipado con un sensor UVX-25 de onda corta a 254 nm y la intensidad medida se mantuvo en el intervalo de 2.16 a 2.22  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . En la preparación del sistema de reacción para las pruebas fotocatalíticas, en todas las pruebas se dispersaron 200 mg de polvo del material en 200 mL de una solución de fenol de 40ppm. En todos los casos, se mantuvo una relación de 1g de catalizador / mL de solución. La cuantificación del contenido remanente de fenol fue monitoreado por espectroscopia UV-visible de líquidos bajo los criterios del modelo de Lambert y Beer. Para esto se tomaron alícuotas de 5 mL en intervalos de tiempo de 30 y 60 min. La suspensión se irradió con una lámpara de mercurio de alta presión UV marca Pen-Ray UVP, con longitud de onda de emisión de 254nm, 2.16 Watts, 18mA, e intensidad de 2.16 a 2.22  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . En la **Figura.3.5**, se muestran las líneas de emisión de la lámpara empleada así como las intensidades relativas. La principal línea de emisión de la lámpara es la que corresponde a luz UV de 254 nm con un 100% de la intensidad relativa. Aunque en la lámpara se encuentran presentes otras 5 líneas de emisión, la intensidad de cada una de ellas corresponde a menos del 5 % de la intensidad de la línea de emisión de 254nm por lo que son despreciables. En las pruebas que se fue necesario, después de preparar la solución de fenol, la solución se burbujeó con aire durante 2 horas para lograr obtener la mayor cantidad de oxígeno disuelto. El máximo valor medido de oxígeno disuelto fue de 5 mg/L y se midió empleando un medidor oxy-check modelo HI 9147-04 de la marca HANNA instruments. Para asegurar la continua disolución de oxígeno en la solución acuosa durante la reacción, se burbujeó aire en la suspensión como fuente de  $\text{O}_2$  con un flujo de 700 mL / min. Para separar el sólido de la solución irradiada se usaron filtros de nylon de 0.45  $\mu\text{m}$  de poro. Esto permitió evitar la interferencia del sólido suspendido durante la obtención de los espectros. El

espectrómetro empleado fue un Cary-100 y el intervalos en el que se obtuvieron los espectros fue de 190 a 900 nm.



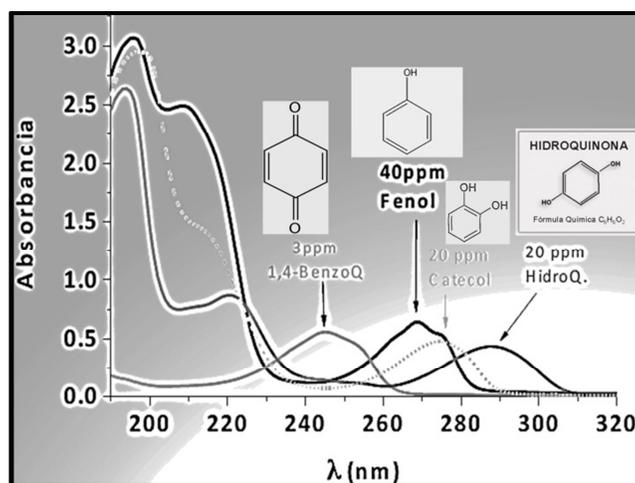
**Figura 3.5.** Principales líneas de emisión e intensidad relativa contenidas en la lámpara UV empleada en el sistema de reacción.

### 3.3.2 Determinación de la concentración

La determinación de los parámetros cinéticos como el orden de la reacción se llevó a cabo a partir de la determinación del cambio en la concentración empleando la ecuación de Lambert y Beer:  $A = \epsilon l [C]$ , donde  $A$  es la absorbancia,  $l$  es la longitud del paso del haz por la solución ( $l=1$  cm),  $[C]$  es la concentración y  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar. Para la obtención del valor de  $\epsilon$  se obtuvo la curva de calibración del compuesto deseado graficando  $A$  vs  $[C]$  y a partir del ajuste lineal de este gráfico (curva de Lambert y Beer) la pendiente correspondió a valor de  $\epsilon$ .

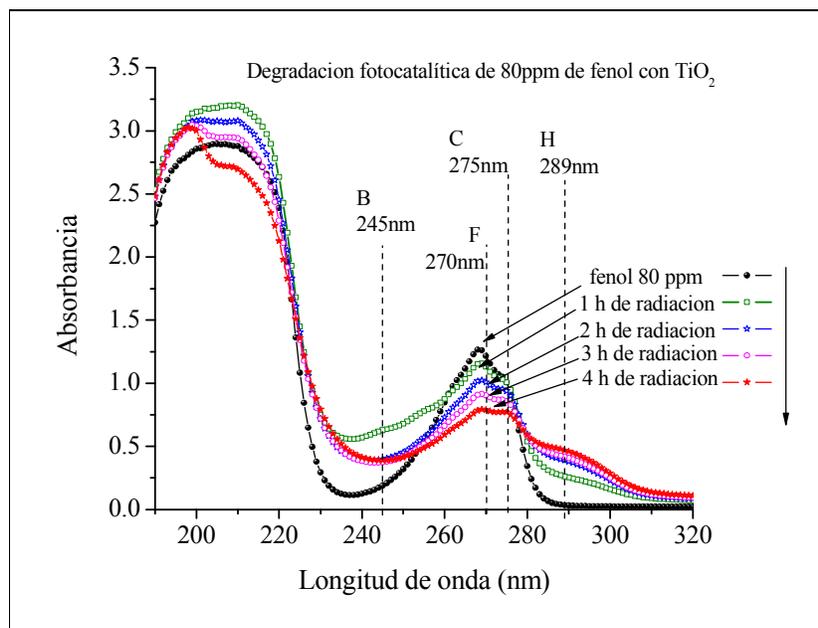
Los compuestos fenólicos pueden formar subproductos como el catecol, la 1,4 benzoquinona y la hidroquinona que tienen espectros que se pueden solapar **Figura 3.6**. Para los casos en los que las bandas de la benzoquinona (B), catecol (C) e hidroquinona (H) interferían significativamente con la banda de fenol (F) la

cuantificación se realizó tomando en cuenta la contribución de estas bandas a la intensidad de la banda centrada a 270 nm.



**Figura 3.6.** Espectros de la moléculas de fenol, 1,4-Benzoquinona, catecol e hidroquinona.

Esto sucede generalmente a concentraciones mayores a 40 ppm, donde la concentración de los compuestos fenólicos permite que el contenido de intermediarios producidos afecte significativamente a cambiar la forma del espectro, como en el caso de la degradación de 80 ppm de fenol con  $\text{TiO}_2$ , **Figura 3.7**.



**Figura 3.7.** Espectro de 80 ppm feno (F)l y su evolución durante la su degradación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$ , en el que se puede observar el incremento progresivo de las bandas de intermediarios como la benzoquinona(B), hidroquinona (H) y catecol (C).

Los coeficientes de absorptividad molar de fenol, benzoquinona, catecol e hidroquinona se obtuvieron de las curvas de calibración. Con estos coeficientes podemos generar un sistema de ecuaciones, empleando la ecuación de Lambert y Beer, en donde se involucra la contribución a la intensidad de la banda de cada compuesta a una determinada longitud de onda. [9-10]. Los valores de los coeficiente empleados están reportados en la tabla **Tabla 3.2**.

**Tabla 3.2.** Coeficientes de absorptividad molar de fenol, benzoquinone, catecol e hidroquinona a sus respectivas longitudes de onda [9,10].

Molécula	Coeficiente / $M^{-1}cm^{-1}$			
	Longitud de onda			
	246 nm	270 nm	275 nm	289 nm
Fenol (F)	89	1571	1282	9
Benzoquinona (B)	16649	689	618	708
Catecol (C)	255	1964	2283	258
Hidroquinona (H)	231	874	1305	2055

Luego, a partir del espectro obtenido, la concentración de Fenol (F), Hidroquinona (H), Catecol (C), y Benzoquinona (B) son calculadas resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$A_{246\text{ nm}} \approx \epsilon_B^{246\text{ nm}} \times C_B \times l \dots \text{ecuación 3.5}$$

Esta es la ecuación de Lamber-Beer para la banda de benzoquinona centrada en 246 nm, donde  $A_{B(246\text{ nm})}$  es la absorbancia a 246 nm,  $\epsilon_B^{246\text{ nm}}$  es el coeficiente de absorptividad molar a 246 nm,  $C_B$  es la concentración de benzoquinona y  $l$  es la longitud de paso de la radiación por la muestra que es 1 cm en todos los caso. Como podemos observar en los espectros, a 246 nm ninguno de los espectros de fenol, catecol o hidroquinona tiene contribución en la intensidad de la banda de la benzoquinona a esta longitud de onda.

$$A_{298\text{ nm}} \approx A_{B(298\text{ nm})} + A_{H(298\text{ nm})} + A_{C(298\text{ nm})} \dots \text{ecuación 3.6}$$

En esta ecuación se describe que la absorbancia a 298 nm es una contribución de la absorbancia de la benzoquinona, la hidroquinina y el catecol a esta longitud de onda.

---

$$A_{270 \text{ nm}} \approx A_{B(270 \text{ nm})} + A_{H(270 \text{ nm})} + A_{F(270 \text{ nm})} + A_{C(270 \text{ nm})} \dots \text{ ecuación 3.6}$$

La absorbancia a 270 nm es una contribución de la absorbancia de los 4 compuestos, la benzoquinona, la hidroquinona el fenol y el catecol a esta longitud de onda.

$$A_{275 \text{ nm}} \approx A_{B(275 \text{ nm})} + A_{H(275 \text{ nm})} + A_{F(275 \text{ nm})} + A_{C(275 \text{ nm})} \dots \text{ ecuación 3.7}$$

La absorbancia a 275 nm es una contribución de la absorbancia de la benzoquinona, hidroquinona, el fenol y el catecol.

Como podemos observar tenemos un sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas, las concentraciones de fenol, catecol, hidroquinona e hidroquinona, que podemos resolver. Sustituyendo en cada ecuación la absorbancia de acuerdo con la ecuación de Lambert-Beer, el sistema de ecuaciones queda como:

$$A_{246 \text{ nm}} \approx \epsilon_B^{246 \text{ nm}} \times C_B$$

$$A_{289 \text{ nm}} \approx \epsilon_B^{289 \text{ nm}} \times C_B + \epsilon_H^{289 \text{ nm}} \times C_H + \epsilon_C^{289 \text{ nm}} \times C_C$$

$$A_{270 \text{ nm}} = \epsilon_B^{270 \text{ nm}} \times C_B + \epsilon_H^{270 \text{ nm}} \times C_H + \epsilon_F^{270 \text{ nm}} \times C_F + \epsilon_C^{270 \text{ nm}} \times C_C$$

$$A_{275 \text{ nm}} = \epsilon_B^{275 \text{ nm}} \times C_B + \epsilon_H^{275 \text{ nm}} \times C_H + \epsilon_F^{275 \text{ nm}} \times C_F + \epsilon_C^{275 \text{ nm}} \times C_C$$

donde

$A_{\#\#\# \text{ nm}}$  es la absorbancia aparente a la longitud de onda especificada en el subíndice la cual corresponde a la suma de las absorbancias de cada compuesto.

$\epsilon_{\text{molécula}}^{\#\#\# \text{ nm}}$  es el coeficiente de absorptividad de la molécula n a la longitud de onda especificada en el superíndice.

$C_{\text{molécula}}$  es la concentración de la molécula que se indica en el subíndice.

---

Resolviendo el sistema de ecuaciones con los valores de absorbancia del espectro y los de los coeficientes de absorptividad tenemos

$$C_B = A_{246}/16649$$

$$C_C = (A_{275} - 0.816A_{270} - 0.288A_{289} + 0.008A_{246})/606.02$$

$$C_H = (A_{289} - 0.043A_{246} - 258C_C)/2055$$

$$C_F = (A_{270} - 0.023A_{246} - 0.425A_{289} - 1854.35C_C)/1571$$

### 3.3.3 Carbono orgánico total (COT)

El estudio del carbono orgánico total COT proporciona información, de manera indirecta, de la cantidad inicial del compuesto orgánico que logró ser transformada a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y el ácido mineral correspondiente, o sea, la mineralización total. El principio para su determinación se fundamenta en la cuantificación del CO<sub>2</sub> producido por la oxidación del compuesto que se quiere cuantificar, arrastrándolo con un gas con bajo contenido de CO<sub>2</sub> (aire, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) y siguiendo la señal en el infrarrojo cercano de la banda de vibración a 2340cm<sup>-1</sup> con un detector de infrarrojo no dispersivo NDIR, ya sea proveniente de un orgánico o inorgánico.

La suma de los dos tipos de carbono orgánico TOC o inorgánico IC es el carbón total.

$$\text{Carbono total} = \text{Carbono orgánico} + \text{carbono inorgánico} \quad (TC = TOC + IC)$$

EL carbón total TC puede ser cuantificado inyectando materia con carbono de muestra líquida a un reactor a una temperatura de 680°C con un catalizador a base de platino para ayudar a la oxidación. De esta manera todo tipo de compuesto que contenga carbono es transformado a CO<sub>2</sub> y cuantificado por el detector NDIR indiferentemente.

El carbono inorgánico es aquel que proviene de carbonatos o bicarbonatos y CO<sub>2</sub> que pueden ser solubilizados en solución, el ejemplo más conocido es el anión (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>. Las

---

soluciones con un pH mayor a 3 pueden absorber IC del medio ambiente. Para poder determinar este tipo de carbono en solución es necesario separarlo del TOC, para esto la estrategia general para hacerlo es acidificar la solución (pH<3) y burbujearla con un gas (aire, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) para promover su liberación como CO<sub>2</sub> y posteriormente cuantificarlo con el NDIR.

El carbono orgánico TOC total se divide en dos tipos de carbono 1) el carbón orgánico purgable POC y 2) el carbón orgánico no purgable NPOC. El POC es aquella materia que contiene carbono que forma compuestos fáciles de remover de una solución con un método físico como agitación o un simple burbujeo (purga) por ejemplo el benceno o cloroformo en agua. Este tipo de carbono orgánico es difícil de cuantificar y se elimina de una solución con gran facilidad. El NPOC es aquel tipo de carbono persistente en solución y el de mayor interés, ya que por lo general el solvente en el que se desea cuantificar la materia orgánica presente es el agua, o sea, los compuestos con carbono con la misma polaridad que el solvente. De esta manera el TOC es igual a

$$TOC = POC + NPOC$$

Si a la muestra que se quiere analizar le realizamos una purga eliminamos el carbono que no puede ser cuantificado y que es de poco interés al analizar materia orgánica en solución, por lo que

$$TOC \approx NPOC$$

Para determinar la cantidad de materia orgánica total (TOC) se puede realizar alguno de los siguientes métodos.

#### 1.- TOC por diferencia

Primero se determina el TC de una parte de la muestra, después con la otra cantidad de la misma muestra se determina el contenido de IC. Con estos resultados se calcula el contenido de carbono orgánico total TOC por diferencia:

---

$$TOC=TC - IC$$

2.- TOC por aproximación  $TOC \approx NPOC$ .

Para poder realizar este método de análisis la cantidad de IC esperada debe ser pequeña para asegurar su completa eliminación. Para realizar esta determinación, a la muestra se le realiza un tratamiento previo a su inyección al reactor, donde se oxida el compuesto orgánico hacia a  $CO_2$ , para posteriormente empleando aire como gas de arrastre ser llevado al detector NDIR. Primero se acidifica la muestra ( $pH \sim 2$ ), después se realiza un burbujeo (purga) con algún gas inerte, por ejemplo aire, de esta manera aseguramos que el único compuesto que persiste en la muestra sea carbono orgánico o sea NPOC, de esta manera una vez eliminados el IC y el POC, el NPOC es inyectado en el reactor a  $680^\circ C$  con el catalizador de Pt, arrastrado hacia el detector NDIR con el gas de arrastre y ser cuantificado.

Una combinación de estos dos métodos podría ser empleada para poder realizar un cálculo aproximado del balance de materia ya que si se puede conocer tanto el TOC por diferencia como el NPOC, se podría estimar la cantidad de POC que no puede detectarse, sin embargo esto no es recomendable ya que depende de la naturaleza del POC y la facilidad que tenga este para ser removido de la muestra en solución.

Actualmente los equipos disponibles que pueden realizar este tipo de análisis se encuentran automatizados para poder realizar análisis de TC, IC o NPOC de manera tal que los resultados sean reproducibles y la preparación de la muestras no sea un problema.

Para evaluar el grado de mineralización del fenol se realizó el análisis del carbono orgánico total (COT) con un equipo TOC -VCS<sub>N</sub> marca Shimadzu.

---

## Referencias

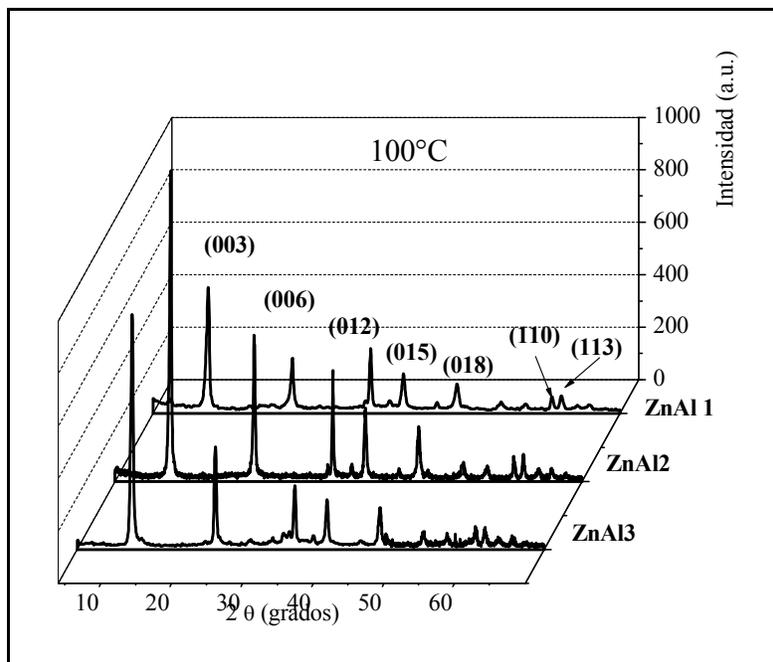
- [1] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nochetti, R. Vivani, Eur. J. Inorg. Chem. 10 (1998) 1439-1446.
- [2] 2.- A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernández, J. A. I. Díaz Góngora, G. Mendoza, R Gómez, Catal. Today, 148 (2009) 119-123.
- [3] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I. Díaz Góngora, R. Gómez, Catal. Today 150 (20120) 353-357.-
- [4] F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Bañuelos, J.l Fernández, R. Gómez, Top. Catal. 54 (2011) 257-263.
- [5] B. Messaudi, S. Joiret, M. Keddad, H. Tekenouti Electrochim. Acta 46 (2001) 2487-2498
- [6] R. López and R. Gómez, J. Sol-Gel Sci.Technol. 61 (2012) 1-7.
- [7] L. P. Shapiro, Optics and Spectroscopy 4 (1958) 256.
- [8] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Electrochem. Commun. 2 (2000) 207-210.
- [9] R. Su, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, L. Kesavan, C. Hammond, J.A. Lopez-Sanchez, R. Bechstein, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, F. Besenbacher, ACS Nano 6 (2012) 6284-6292.
- [10] X. Wang, L. Sør, R. Su, S. Wendt, P. Hald, A. Mamakhel, C. Yang, Y. Huang, Bo B. Iversen, F. Besenbacher, J. Catal. 310 (2014) 100-108.

4 Resultados y discusión

4.1 Selección del material referencia HDL ZnAl y MgAl

4.1.1 Difracción de rayos X

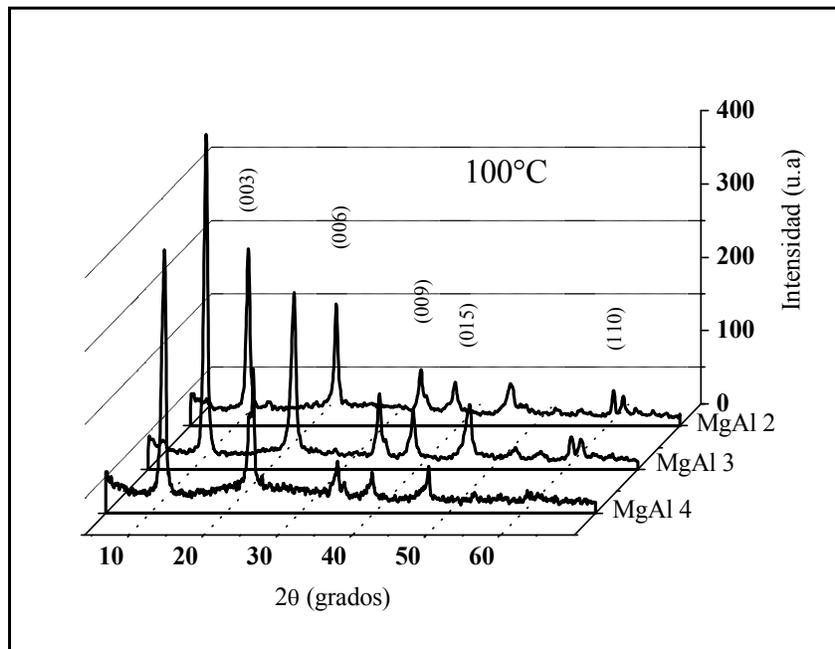
Los difractogramas de los materiales HDL ZnAl secados a 100°C, se muestran en la **Figura 4.1**. Debido a la mayor intensidad de su picos de difracción, los patrones de difracción obtenidos con los materiales ZnAl, indicaron que el material con la mayor cristalinidad fue el sintetizado con una relación nominal de Zn/Al=2 (ZnAl 2). Los picos asignado a las reflexiones producidas por los planos (003), (006) y (110) son la más representativas de los compuestos laminares HDL. El pico de difracción (003) es el más representativo de todos ya que es indicativo de la separación entre las láminas del material.



**Figura 4.1.** Difractogramas de los HDL ZnAl nombrados como: ZA1, ZA2 y ZA3 sintetizados por el método de coprecipitación y secados a 100°C

Por otro lado en la **Figura 4.2** se pueden observar los difractogramas de los materiales HDL MgAl 2, MgAl 3 y MgAl 4 secados a 100°C. De igual manera, los difractogramas revelaron que la obtención de la estructura laminar en estos materiales con Mg se logró

satisfactoriamente, como lo indicó la aparición de los picos característicos de la reflexiones producidas por los planos (003), (006), (009) y (110). Sin embargo la cristalinidad en el material MgAl comparada con la del material ZnAl fue menor, de acuerdo con la comparación de las intensidades de los picos de los difractogramas. En el caso de los materiales de MgAl el material con la relación Mg/Al = 3 (MgAl 3) fue el que presentó mayor cristalinidad **Figura 4.2**.



**Figura 4.2.** Difractogramas de los HDL MgAl<sub>2</sub>, MgAl<sub>3</sub> y MgAl<sub>4</sub> sintetizados por el método de coprecipitación y secados a 100°C

Debido a que no se observó la aparición de otros picos correspondiente a óxidos metálicos de Zn, Mg o Al, se concluyó que la fase preferente obtenida en los materiales corresponde a la de los HDL en ambos casos (ZnAl y MgAl). Las reflexiones de estos difractogramas fueron indexadas en base a una red de tres capas (politipo 3R<sub>1</sub>-forma alterna de empaquetamiento hexagonal en un cristal) con los parámetros la celda unitaria hexagonal [1]. Asumiendo que la superficie inferior de un compuesto tipo brucita es una lámina o un plano de hidroxilos en la que los grupos OH ocupan sitios A, y la superficie superior está formada por los grupos OH en los sitios C,

a continuación, los cationes metálicos deben ocupar posiciones en los sitios octaédricos B, estos sitio se describen en la **Figura 4.3 a**). Las láminas de octaedros ABC puede ser representada simbólicamente como CA, omitiendo la posición de los cationes metálicos, ya que la posición de los cationes depende por completo por las posiciones de los grupos hidroxilos. Dos arreglos directos de capa sobre capa son considerados. Un arreglo prismático (denotado tipo-P) o uno octaédrico (denotado tipo-O) que se distinguen en función de si los hidroxilos opuestos de la lámina tipo brucita adyacente se encuentran verticalmente uno encima de otro (tipo-P), o bien están fuera del conjunto por una traslación de la red de  $(1/3, 2/3)$  o  $(2/3, 1/3)$  (tipo-O) **Figura 4.3 a**). Además, diferentes secuencias de apilamientos de los arreglos (tipo-P) o (tipo-O) pueden generar un de politipos de cristales. Uno de estos es el 3R, el cual puede tener las capas intermedias de tipo-P o todas tipo-O, designadas por Bookin y Drits [2-3] como  $3R_1$  y  $3R_2$  respectivamente. Estos dos politipos pueden tener la siguiente secuencia de empaquetamiento.



Ambas tienen simetría romboédrica con los cationes distribuidos homogéneamente entre los sitios A, B y C.

Los parámetros de red pueden ser calculados asumiendo un empaquetamiento politipo 3R en una celda hexagonal [1] usando la **ecuación 4.1** [4-15].

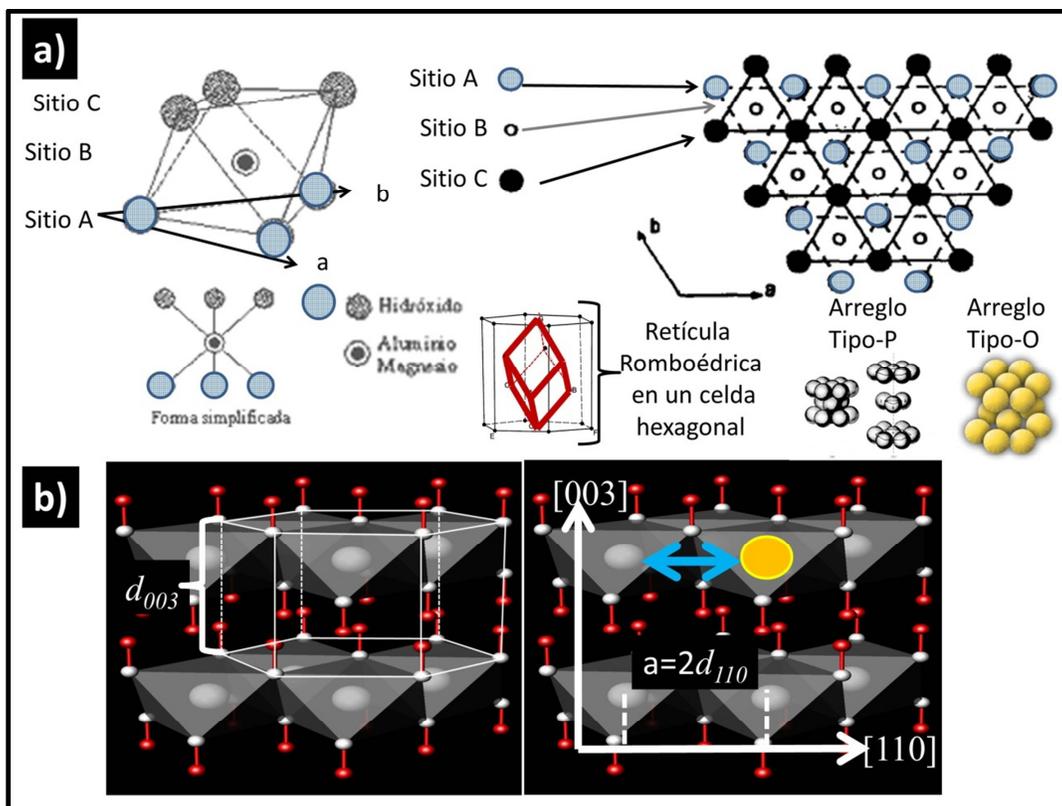
$$\frac{1}{d_{(hkl)}} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \dots \text{ecuación 4.1}$$

donde  $(hkl)$  son los índices de Miller,  $d_{(hkl)}$  es la distancia entre los planos adyacentes del conjunto  $[hkl]$  obtenida con la ecuación de Bragg, “c” y “a” son los parámetros de la celda unitaria hexagonal [16]. Las principales reflexiones de la estructura obtenida corresponden a las de los planos  $(003)$  y  $(006)$  los cuales pueden ser tomados en

cuenta para determinar el valor promedio del parámetro “c”, un plano paralelo a las láminas de los hidróxidos, de acuerdo con:  $c = 3/2[(d_{(003)} + 2d_{(006)})]$  [17]. Esto representa el valor promedio del parámetro “c” y son asociados con el vector de dirección de este conjunto de planos. La reflexión del plano (110) fue la única disponible para el cálculo del parámetro ‘a’ como  $a = 2d_{(110)}$  de acuerdo con la **ecuación 4.1** y con los picos obtenidos en los difractogramas el cual relaciona la distancia promedio entre los metales incorporados a la estructura laminar en donde la dirección del plano (110) es perpendicular a las láminas de hidróxidos.

En la **tabla 4.1** se muestran los parámetros de red para las muestras con Zn y con Mg. En las muestras ZnAl (ZnAl1, ZnAl2 y ZnAl3) se puede apreciar una ligera tendencia en la distancia  $d_{(003)}$  y el parámetro “c” conforme con la relación nominal  $M^{2+}/M^{3+}$ , sin embargo un cambio notable en el valor del parámetro “a” para la muestra ZnAl3 fue apreciado. Para las muestras MgAl no se observó alguna tendencia y los valores máximos de los parámetros de red así como del espacio interlaminar correspondieron al material con la mayor cristalinidad, MgAl3.

De manera general, se observó que la única diferencia significativa entre los materiales ZnAl y MgAl fue la del parámetro “a” entre ambos materiales. Para estos valores podemos observar que en el caso de los materiales con Zn los valores van de 3.063 a 3.070 Å, mientras que para los materiales con Mg los valores de “a” van de 3.034 - 3.044 Å. Esto es congruente con los resultados esperados ya que como el parámetro “a” involucra la distancia promedio entre los cationes, como lo representas las esferas al centro de los octaedros de la **figura 4.3 b**). El radio iónicos de los cationes  $Zn^{2+}$  (0.74 Å) es mayor que el de los  $Mg^{2+}$  (0.65 Å).



**Figura 4.3.** a) Ubicación de los sitios A, B y C, del politipo 3R, y la red trirromboédrica de la estructura tipo brucita b) direcciones cristalográficas [003] y [110] en los HDL.

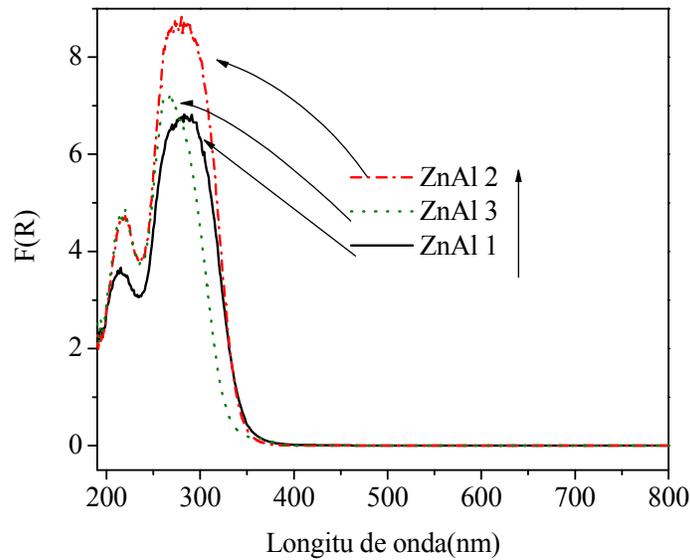
**Tabla 4.1.** Parámetros cristalográficos de las muestras ZnAl y MgAl sintetizadas y secadas a 100°C.

muestra	$2\theta$ (003)	$2\theta$ (110)	$d_{(003)}$	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Espacio Interlaminar <sup>a</sup> (Å)
ZnAl1	11.846	60.386	7.46	22.39	3.063	2.66
ZnAl2	11.786	60.386	7.50	22.50	3.063	2.70
ZnAl3	11.756	60.236	7.52	22.56	3.070	2.72
MgAl2	11.816	61.016	7.48	22.45	3.034	2.68
MgAl3	11.786	60.986	7.50	22.50	3.036	2.70
MgAl4	11.846	60.806	7.46	22.39	3.044	2.66

<sup>a</sup> La diferencia entre  $d_{003}$  y el tamaño promedio de un octaedro de una lámina tipo brucita 4.8 Å. Parámetros de red de la brucita:  $a=3.142\text{Å}$ ,  $c=4.835\text{Å}$

4.1.2 Espectroscopía UV-vis por reflectancia difusa

Para los materiales HDL sintetizados y secados, se obtuvieron los espectros en la región ultravioleta-visible de los sólidos obtenidos. En el caso de los materiales de ZnAl espectros se muestran la **Figura 4.4**. Los datos fueron normalizados empleando la ecuación de Kubelka-Munk para poder realizar una comparación relativa de intensidades de las bandas.



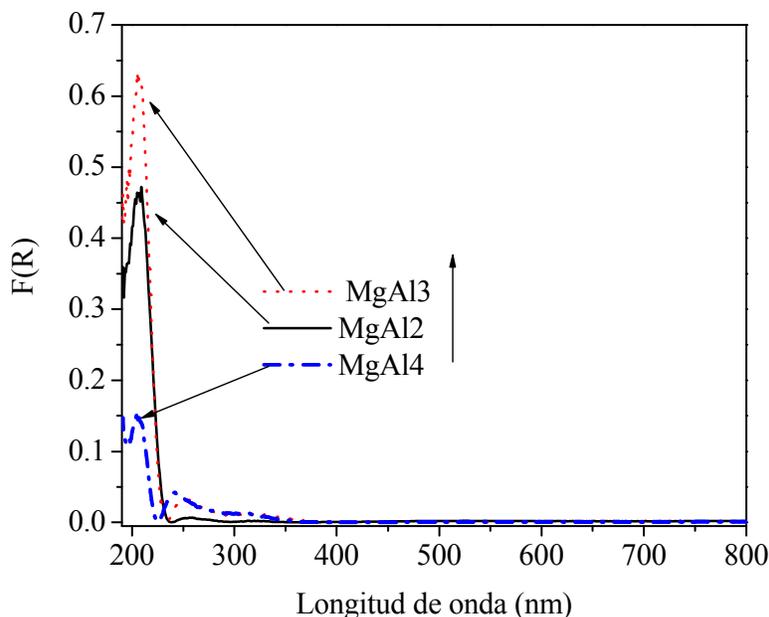
**Fig. 4.4** Espectros obtenidos por reflectancia difusa tratados con la ecuación de Kubelka-Munk para los materiales HDLZnAl secados a 100°C

Para la obtención de los espectros fue aplicada la ecuación de Kubelka-Munk a los resultados obtenidos de reflectancia de acuerdo con la ecuación 4.2 la cual relaciona a los coeficientes de absorptividad y el de dispersión [18]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \approx \frac{\epsilon}{s} \dots \text{ecuación 4.2}$$

Donde R es la reflectancia y F(R) es la ecuación bajo el tratamiento de V. P. Kubelka y F. Munk,  $\epsilon$  es el coeficiente de absorptividad y s es el coeficiente de dispersión. De esta manera esta ecuación determina la capacidad de absorción que tiene un material sobre su capacidad de dispersión a una longitud de onda determinada.

Como puede observarse en la **fig. 4.4**, el material que presentó la mayor capacidad de absorción fue la muestra ZnAl 2 en la región de 200-380 nm el cual en los resultados de difracción de rayos fue al más cristalino. En la **fig. 4.5** se muestra los espectros obtenidos para los materiales MgAl.



**Fig.4.5** Espectros obtenidos por reflectancia difusa tratados con la ecuación de Kubelka-Munk para los materiales MgAl secados a 100°C.

El material con Mg que presentó la mayor capacidad de absorción fue MgAl3 en la región de 190 – 235 nm. La banda que aparece en la región de 240-350 nm se puede relacionar con la presencia de especies remanentes de la síntesis como carbonatos y nitratos, en la superficies de los materiales. Los materiales MgAl a diferencia de los ZnAl presentaron una menor capacidad de absorción en la región UV. Para los materiales ZnAl la presencia de Zn denota la influencia que tiene este tipo de cationes, perteneciente a los metales de transición, en las propiedades ópticas de materiales fotoactivos. Además de incrementar la capacidad de absorción, trasladan su capacidad de absorción hacia región del azul.

**4.1.3 Análisis de composición**

Para determinar las relaciones molares obtenidas en los materiales sintetizados, el contenido de los cationes metálicos fue determinado por absorción atómica. Los contenidos en los materiales ZnAl sintetizados son mostrados en la **tabla 4.2**.

**Tabla 4.2.** Composición obtenida por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EEDX) de las muestras ZnAl secadas a 100°C.

Muestra	% peso	% peso	Zn	Al	Relación
	Zn	Al	(mol)	(mol)	Molar Zn/Al
ZnAl1	32.03	14.80	0.48	0.54	0.90
ZnAl2	62.32	11.86	0.95	0.45	2.11
ZnAl3	41.562	11.61	0.63	0.43	1.45

El material con la relación Zn/Al más cercana al valor nominal fue ZnAl2. Aparentemente en los materiales ZnAl 1 y ZnAl 3 hubo una incompleta incorporación del Zn al material. Por otra parte la composición obtenida en los materiales de MgAl se muestran en la **tabla 4.3**. De acuerdo con los resultados, la muestra con Mg en la que se obtuvieron valores cercanos a la relación nominal Mg/Al fue MgAl 3 con una relación de 2.51.

**Tabla 4.3.** Composición obtenida por espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (EEDX) de las muestras MgAl sintetizadas y secadas a 100°C.

Muestra	% peso	% peso	Mg	Al	Relación
	Zn	Al	(mol)	(mol)	Molar Zn/Al
MgAl2	22.95	32.79	0.94	1.21	1.13
MgAl3	36.96	16.34	1.51	0.60	2.51
MgAl4	22.61	33.09	0.93	1.22	0.76

De igual manera que con las muestras ZnAl, no se incorporó todo el catión divalente Mg<sup>2+</sup> a la estructura del material. Esto se asoció con la baja cristalinidad y menor

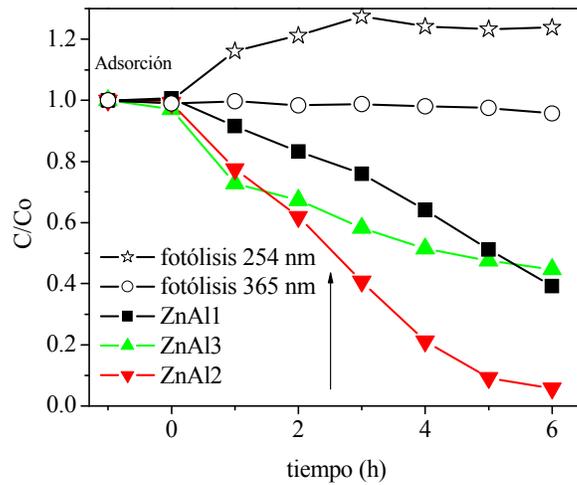
capacidad de absorción de los materiales en los que la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  estuvo alejada del valor nominal, en comparación con los materiales ZnAl y MgAl con relaciones  $M^{2+}/Al^{3+}$  experimentales cercanas a los valores nominales.

Una vez determinadas las propiedades más representativas de un material fotoactivo que determinan la obtención o no obtención del compuesto deseado como lo son: la estructura, las propiedades ópticas y su composición; los materiales fueron calcinados a 450°C previo a la evaluación fotocatalítica. Como es bien conocido y demostrado por muchos autores, la reconstrucción (recuperación) de la estructura laminar e hidroxilada de los materiales HDL ZnAl y MgAl se logra después de la calcinación a temperaturas menores a 500°C y su dispersión en medio acuoso. Por tal motivo la caracterización hecha para los materiales secos a 100°C se tomó como la representativa de los materiales HDL con estructura laminar. Dicha calcinación ayuda a la remoción de remanentes de la síntesis, como nitratos y carbonatos que pueden intervenir durante la reacción fotocatalítica gracias a la capacidad que tiene para absorber parte de la energía irradiada sobre las muestras.

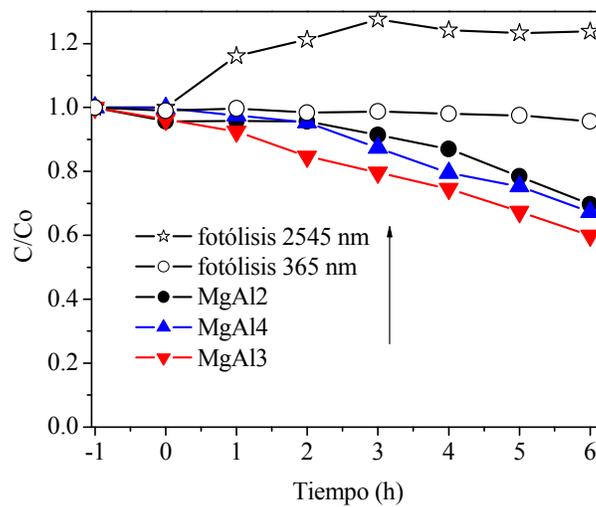
#### 4.1.4 Evaluación fotocatalítica

De acuerdo con los espectros UV-Vis de las muestras analizadas en ambos casos la región en la cual los materiales sintetizados presentan la mayor capacidad de absorción es en el UV. Con esto la elección de una lámpara de longitud de onda de 254 nm fue la adecuada ya que a esta longitud de onda ambos materiales HDL: ZnAl y MgAl son capaces de absorber dicha radiación.

En la **figura 4.6** se muestra el perfil de degradación de fenol con los materiales ZnAl. En este gráfico se muestra la tendencia que sigue la relación  $C/C_0$  donde  $C$  es la concentración remanente al tiempo  $t$  y  $C_0$  es la concentración inicial después alcanzar el equilibrio de adsorción (1h).



**Figura 4.6.** Perfil de degradación de 40 ppm de fenol con los materiales HDL ZnAl bajo radiación UV-254nm.



**Fig. 4.7.** Perfil de degradación de 40 ppm de fenol con los materiales HDL MgAl bajo radiación UV-254nm.

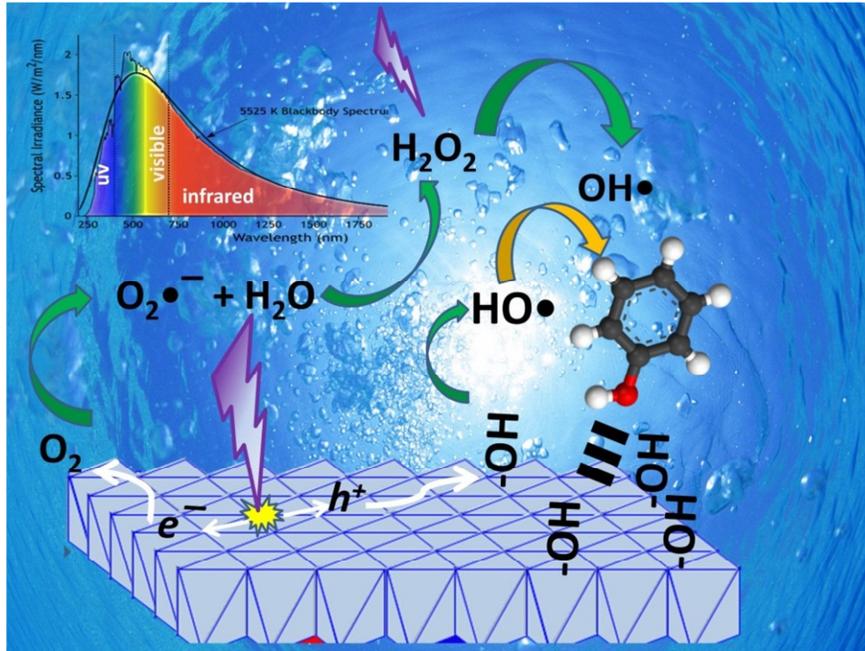
Como se muestra en la **figura 4.6**, el material fotocatalíticamente más activo fue el que presentó la mayor cristalinidad, la mayor capacidad de absorción en la región del UV y en el que se obtuvo una composición cercana al valor nominal, el material ZnAl2. Como puede observarse también el efecto de la degradación por efecto de la radiación

empleada también fue evaluada a 2 longitudes de onda; 254 y 365 nm. En el caso de 365 nm, como era de esperarse, no se observó influencia de esta radiación en la degradación de la molécula principalmente atribuido a 2 motivos: i) la radiación de 365nm no es capaz de ser absorbida por la molécula de fenol ii) la intensidad de esta radiación debido a la naturaleza de la fuente de radiación (lámpara de Hg) es significativamente menor a la intensidad a 254nm (**Figura 3.4**) que se genera en una lámpara de Hg. De acuerdo con lo reportado este incremento en los valores de absorbancia y por lo tanto de  $C/C_0$ , es debido a la formación de un complejo polimérico de anillos aromáticos los cuales al formarse en el medio les dan un tono color café a la solución irradiada sin sólido [19]. Dicho complejo no se observó cuando la solución fue irradiada en presencia de sólido.

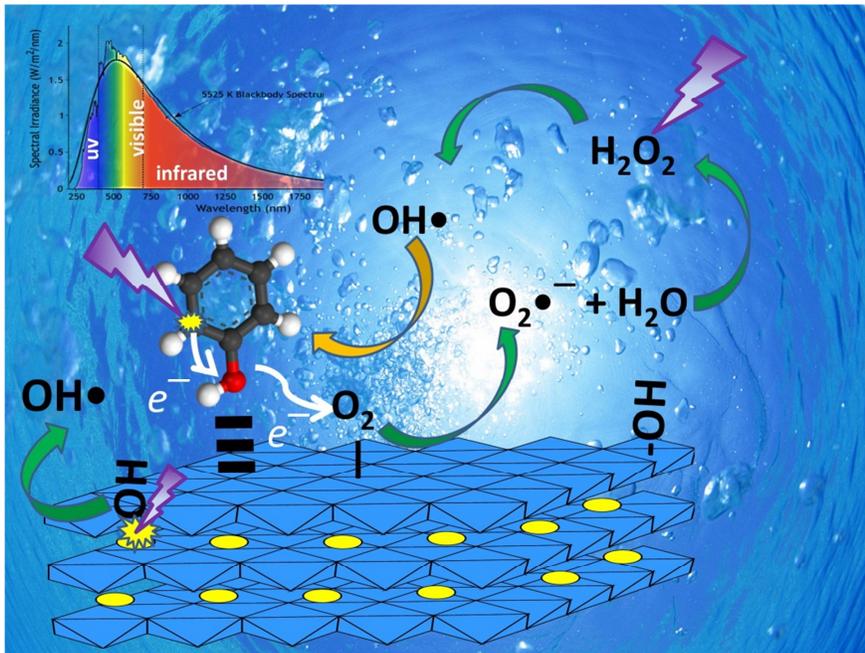
De igual manera y bajo las mismas condiciones fue evaluada la capacidad fotocatalítica para degradar fenol de los materiales MgAl. Los resultados son mostrados en la **Figura 4.7**. Como puede observarse en la **fig. 4.7**, al igual que en la muestras ZnAl, el material que presentó la mayor fotoactividad fue la que presentó las mejores propiedades estructurales, ópticas y de composición, el material MgAl<sub>3</sub>.

En ambos casos ZnAl y MgAl, la formación del complejo polimérico es detectada durante la fotólisis de fenol, no aparece en presencia de los materiales HDL. De acuerdo con los resultados UV-Vis de los sólidos obtenidos por reflectancia difusa, en el caso de los materiales ZnAl la radiación UV-254 nm puede ser absorbida por estos. Sin embargo en el caso de los materiales MgAl esta misma radiación UV no puede ser absorbida por estos materiales mientras que el fenol es capaz de hacerlo gracias a la amplia banda centrada alrededor de 270 nm que se extiende desde 245 a 280 nm. De acuerdo con esto, se propuso un mecanismo para cada material **figuras 4.8 y 4.9**. En el caso de los materiales ZnAl el mecanismo es análogo al descrito en los materiales

óxidos metálicos semiconductores como TiO<sub>2</sub> y ZnO gracias a que el Zn le confiere al material la capacidad de absorber la radiación. En la **figura 4.8** se muestra el mecanismo de activación propuesto para los materiales ZnAl.



**Figura 4.8.** Mecanismo de activación de los materiales ZnAl bajo radiación UV-254 nm para la degradación de fenol.



**Figura 4.9.** Mecanismo de activación de los materiales MgAl bajo radiación UV-254 nm para la degradación de fenol.

De acuerdo con lo que se propone en la **Figura. 4.8**, la radiación UV puede ser mayoritariamente absorbida por los materiales ZnAl. El  $Zn^{2+}$  es un catión metálico que pertenece a la primera serie de transición de la tabla periódica ampliamente empleado en materiales fotoactivo como el ZnO [21-22]. Como se determinó en los estudios de reflectancia, la presencia de este catión le permite al material de ZnAl absorber la radiación UV-254 nm. La absorción de la radiación UV se debe a las transiciones electrónicas que ocurren entre los orbitales d y p del zinc y el oxígeno. Esto permite la generación de cargas análogas a las generadas en los semiconductores fotocatalizadores. Por un lado una carga positiva análoga a los huecos ( $h^+$ ). Esto se puede interpretar como un nivel energético (estado) disponible, producto de la excitación de un electrón desde un estado basal a uno excitado, y que puede ser ocupado por un electrón. Por el otro lado, una carga negativa ( $e^-$ ). Esta carga representa a un electrón en un estado excitado localizado en estados energéticos superiores disponibles. Así entonces, la movilidad de  $h^+$  se puede llevar a cabo mediante la transferencia de un electrón de un átomo vecino hacia el nivel energético disponible que dejó el electrón excitado. Mientras que para la movilidad de  $e^-$ , éste puede moverse hacia los estados superiores disponibles de los átomos vecinos. La pequeña diferencia de energía entre los estados superiores de átomos vecinos puede ser compensada por la energía térmica del ambiente, lo que permite que el  $e^-$  permanezca en un estado excitado que a su vez vuelve muy reactivo a un átomo. De esta manera los  $h^+$  pueden moverse hacia las principales especies que cubren la superficie de los materiales HDL de ZnAl como son los  $OH^-$  y moléculas de agua. Una vez compensada la falta del  $e^-$  por parte de los  $OH^-$ , permite la generación de radicales  $OH^\bullet$ , los cuales son oxidantes de los compuestos orgánicos como el fenol y que llevan a la degradación. También la oxidación directa del fenol por los  $h^+$  podría llevarse a cabo, sin embargo de acuerdo con el equilibrio de adsorción, la cantidad de

fenol adsorbido en los materiales ZnAl es muy pequeña por lo que la degradación puede atribuirse principalmente al ataque de los radicales  $\text{OH}\cdot$  generados. Mientras tanto para recuperar la neutralidad del material los  $e^-$  se mueven hacia otras especies adsorbidas en la superficie como son las moléculas de  $\text{O}_2$ . En base a lo propuesto en la literatura [23-24], las moléculas de  $\text{O}_2$  adsorbidas podrían ser capaces de recibir los  $e^-$  para generar el radical súper oxido  $\text{O}_2\cdot^-$  el cual subsecuentemente puede reaccionar con las moléculas del medio  $\text{H}_2\text{O}$  y generar  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y después bajo la radiación UV puede producirse su división en más radicales  $\text{OH}\cdot$  que incrementa la capacidad de eliminación del fenol. Aunque esta ruta es la más propuesta en la literatura, no existen estudios que demuestren que esta ruta es la misma que sigan la cargas fotogeneradas en materiales HDL. Este mecanismo de activación de los materiales HDL ZnAl es análogo al de una fotorreacción sensitizada o sensibilizada ya que la excitación inicial ocurre en el sólido.

En el caso de los materiales MgAl el mecanismo propuesto se muestra en la **Figura 4.9**. La radiación UV-254 nm incidente, como fue mostrados por los resultados UV-vis de sólidos, no puede ser absorbida por las muestras MgAl, mientras que el fenol es capaz de absorber una pequeña parte de esta radiación **Figuras 3.5 a 3.7**. Como se muestra en la **Figura 4.9**, la radiación puede ser absorbida por las moléculas de fenol produciendo la excitación de éstas. Una vez en un estado excitado, las pocas moléculas de fenol adsorbidas en la superficie de los materiales de MgAl, transfieren un electrón excitado hacia estados superiores de las moléculas vecinas de  $\text{O}_2$  adsorbidas en la superficie del material y forman el radical  $\text{O}_2\cdot^-$ . Subsecuentemente este radical superóxido evoluciona hacia  $\text{H}_2\text{O}_2$  y posteriormente hacia radicales  $\text{OH}\cdot$ . Debido a la continua radicación UV dentro del sistema de reacción, esta radiación rompe las moléculas de peróxido formada. Este mecanismo de activación para los materiales HDL

MgAl es el análogo al de una fotorreacción catalizada ya que la excitación inicial se lleva a cabo sobre el adsorbato (fenol), sin embargo la transferencia de  $e^-$  hacia la superficie del material de MgAl sigue en discusión ya que no hay datos que determinen si este tipo de materiales son capaces de conducir carga por su superficie. Debido a que en el mecanismo propuesto se atribuye el rompimiento de la estructura molecular del fenol gracias a la transferencia de electrones excitados hacia  $O_2$  vecino adsorbido o hacia la superficie del material MgAl, la baja capacidad de adsorción impide que los electrones excitados puedan ser cedidos hacia algún aceptor para propiciar el inicio de la ruptura de la estructura del fenol. Esto puede explicar la baja actividad fotocatalítica obtenida en los materiales de MgAl. Por otro, la radiación UV-254 nm empleada podría ser capaz de exfoliar la superficie de los materiales produciendo el desprendimiento de los aniones  $OH^-$  como radicales  $OH^\bullet$ . Estos a su vez podrían ayudar a la degradación del fenol. De acuerdo con los resultados de la evaluación fotocatalítica, la degradación de fenol fue menor en los materiales de MgAl que en los de ZnAl. Esto puede deberse a la baja capacidad de adsorción del fenol por parte de los materiales, mientras que en los materiales con ZnAl la degradación no se ve limitada por la capacidad de absorción del fenol sino por la capacidad de generar los radicales  $OH^\bullet$ .

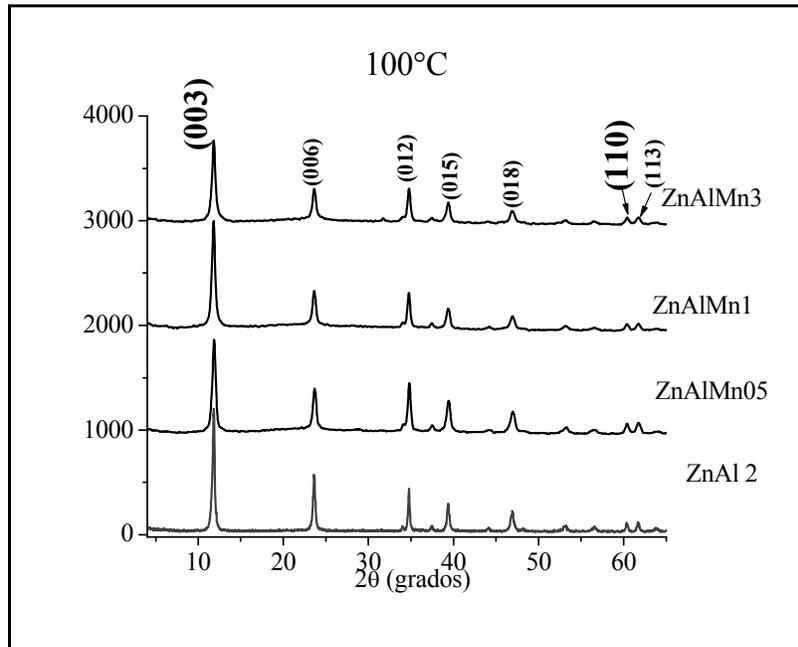
Con estos resultados se seleccionaron un par de materiales de referencia ZnAl<sub>2</sub> y MgAl<sub>3</sub> en los cuales se obtuvieron los mejores resultados en base a los 4 parámetros estudiados en esta sección: i) estructura, ii) absorción óptica, iii) composición y iv) actividad fotocatalítica y en base a estos se realizó la síntesis de los materiales con Mn.

### **4.2 Elección del material de estudio con Mn (ZnAlMn o MgAlMn)**

#### **4.2.1 Difracción de rayos x**

Se tomaron como base las condiciones de síntesis del material ZnAl<sub>2</sub> y empleándolo como referencia (material sin dopar) se llevó a cabo la síntesis de los materiales con Mn

con un contenido de 0.5, 1, 3 % molar (ZnAlMn) con respecto al contenido de Zn. Los difractogramas de los materiales HDL ZnAlMn se muestran en la **Figura 4.10**. Se calcularon los parámetros de red reportados en la **Tabla 4.4** así como el tamaño promedio de cristal  $D_{hkl}$  en 2 direcciones cristalográficas, [003] y [110].



**Fig. 4.10.** Difractogramas de los HDL ZnAlMn05, ZnAlMn1 y ZnAlMn3 secados a 100 °C.

En los resultados obtenidos se nota una ligera variación en los valores de los parámetros de red, de los cuales la variación de “a” sugiere la incorporación isomórfica del manganeso. Como un estudio más detallado, fueron obtenidos los difractogramas de las mismas muestras en el intervalo de 55 a 65 en  $2\theta$ , **Fig. 4.11**.

El pico correspondiente al plano (110) se encuentra recorrido hacia ángulos menores con respecto al material de referencia **ZnAl2** lo cual denota la alteración de la red la cual puede ser producida por la incorporación de Mn. Una muestra con Mn 5% fue sintetizada pero la estructura HDL no fue obtenida lo cual indica que a estos porcentajes la presencia de Mn produce la pérdida de la estructura laminar. En la **tabla 4.5** se muestran los valores de las distancia interplanares (110) así como del parámetro “a”. Los tamaños promedio de cristalito para los materiales sintetizados, en función del

contenido de Mn no mostraron una ligera variación. El tamaño promedio se mantuvo entre 176 y 208 Å (0.0176 y 0.0208µm). En la **tabla 4.5** se muestran los radios iónicos del Zn, Al y Mn en sus 3 posibles estados oxidación. De acuerdo con la reglas de Pauli, los radios iónicos de estos estados de oxidación del Mn, sugieren que la coordinación alrededor de estos cationes será octaédrica, lo cual es requerido para la incorporación de estos cationes en las láminas de los materiales HDL.

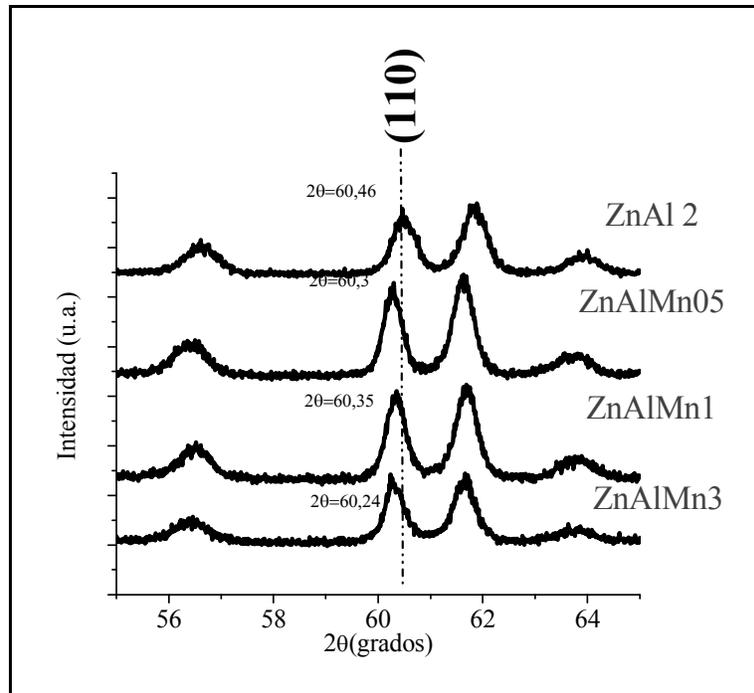
**Tabla 4.4.** Parámetros cristalográficos de los materiales HDL ZnAl con Mn secados a 100°C

Muestra	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>d</i> <sub>003</sub> (Å)	espacio interlaminar <sup>a</sup> (Å)	<i>D</i> <sub>003</sub> <sup>b</sup> (Å)	<i>D</i> <sub>110</sub> <sup>b</sup> (Å)
ZnAl 2	3.062	22.405	7.468	2.668	242	208
ZnAlMn05	3.066	22.394	7.464	2.664	166	199
ZnAlMn1	3.063	22.507	7.502	2.702	166	191
ZnAlMn3	3.064	22.507	7.502	2.702	166	191

<sup>a</sup> La diferencia entre *d*<sub>003</sub> y el tamaño promedio de un octaedro de una lámina tipo brucita 4.8 Å;

<sup>b</sup> calculado usando la ecuación de Debye-Scherrer.

En el caso de los materiales MgAlMn, los sólidos se obtuvieron con un menor grado de cristalinidad comparados con la referencia seleccionada MgAl3. **Figura 4.12** y todos estos a su vez, menor que en los materiales de ZnAl. En los HDL con MgAlMn, la incorporación de Mn evita la obtención de una buena cristalinidad si se compara con el material de referencia MgAl3. Como se puede apreciar en la **Figura 4.12**, solo la reflexión correspondiente al plano (003) se definió correctamente, la reflexión (006) también pudo ser distinguida, sin embargo, la definición del pico solo permite su identificación al igual que el otro pico característico de los HDL, el (110), por lo cual hace difícil el cálculo de los parámetros cristalográficos en estas muestras.



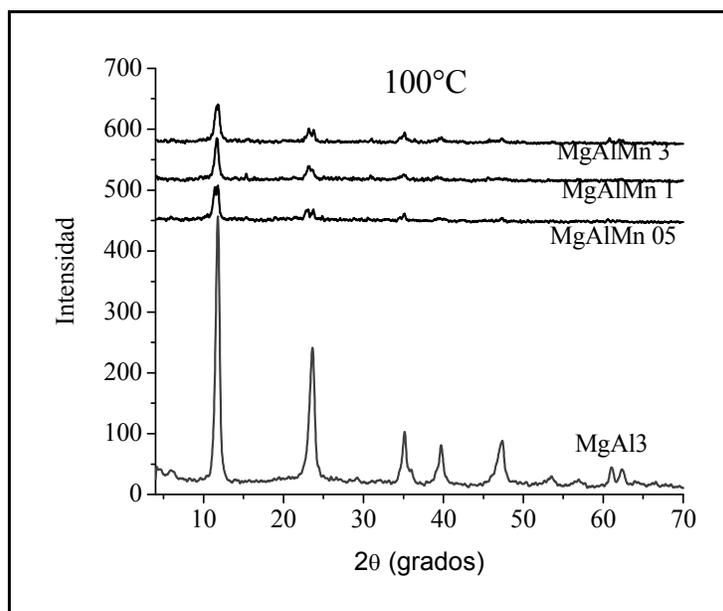
**Figura. 4.11.** Difractogramas de los HDL en la región de 55-65 grados en  $2\theta$  para la muestras ZnAl con Mn secadas a  $100^\circ\text{C}$ .

Los resultados sugirieron los resultados del estudio de difracción de los materiales ZnAlMn y MgAlMn, la incorporación isomorfica de Mn en los materiales de MgAl, aparentemente decrece la cristalinidad del material HDL. Por este motivo se continuó el estudio de dopado con Mn de los materiales ZnAl. En lo subsecuente se muestran los resultados obtenidos para los materiales ZnAl dopados con Mn. El trabajo con los materiales MgAlMn amerita de un periodo de estudio equivalente al realizado durante la investigación realizada en el presente trabajo, por lo que dentro, de las perspectivas concernientes a esta tesis se puede contemplar el estudio de los materiales MgAlMn.

**Tabla 4.5.** Parámetros de red, tamaño de cristalita calculados del difractograma obtenido en la región de 55-65 grados en  $2\theta$  para las muestras ZnAl con Mn secados a 100°C y los radios iónicos del Zn, Al y Mn.

muestra	$d_{110}$ (Å)	$a = 2d_{110}$ (Å)	Tamaño de cristalita $D_{110}^b$ (Å)	$M^{n+}$ (Å)	
				$M^{2+}$	$M^{3+}$
ZA2	1.562	3.059	176	Zn=0.74	Al=0.50
ZAMn05	1.533	3.067	187	Mn <sup>2+</sup> =0.80	
ZAMn1	1.532	3.064	208	Mn <sup>3+</sup> =0.66	
ZAMn3	1.535	3.070	213	Mn <sup>4+</sup> =0.60	

<sup>b</sup> calculado usando la ecuación de Debye-Scherrer



**Figura 4.12.** Difractogramas de los materiales MgAl3, MgAlMn 05, MgAlMn 1 y MgAlMn 3 sintetizados y secados a 100°C.

4.3 Estudio de los materiales ZnAlMn (ZAMn) como fotocatalizadores.

4.3.1 Difracción de rayos X

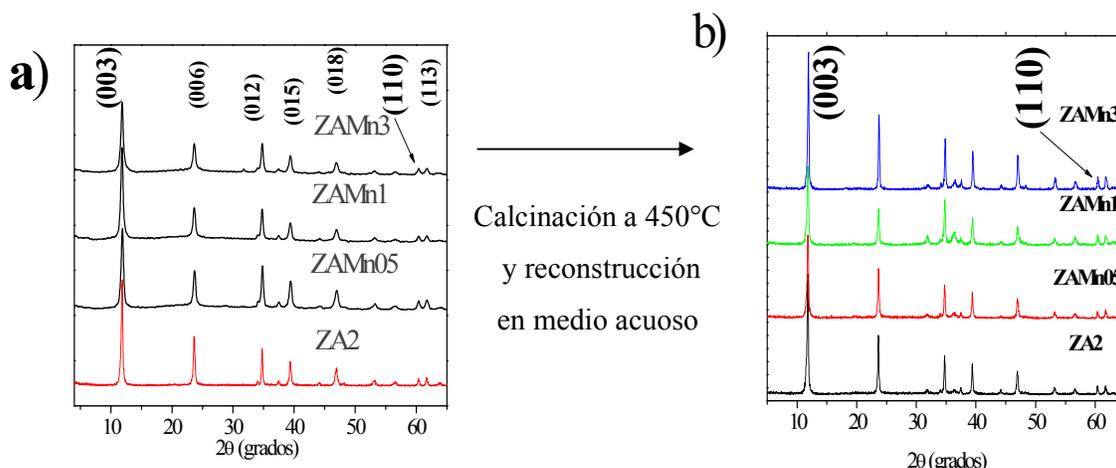


Figura 4.13 a) Difractogramas de los sólidos sintetizados secados a 100°C y b) previamente calcinados y reconstruidos en un medio acuoso.

Parte de los materiales ZAMn sintetizados y secados a 100°C fueron calcinados a 450°C. Se tomaron 200 mg de sólido calcinado de cada muestra y se dispersaron en 200 mL de agua destilada y desionizada. Se mantuvieron en agitación por 6 horas, la suspensión fue secada a 100 °C y posteriormente fueron obtenidos los difractogramas del sólido recuperado. Los difractogramas de los sólidos secados a 100 °C y los recuperados (reconstruidos) se muestran en la Figura 4.13. Como puede observarse, los materiales recuperados mostraron los patrones de difracción correspondiente a materiales HDL y presentaron una mayor cristalinidad que los materiales secados a 100°C. Los parámetros cristalográficos calculados se reportan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Parámetros cristalográficos calculados para los sólidos ZnAl con Mn después de su reconstrucción en medio acuoso, previa calcinación a 450°C.

Muestra	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>d</i> <sub>003</sub> (Å)	espacio interlaminar <sup>a</sup> (Å)	<i>D</i> <sub>003</sub> <sup>b</sup> (Å)	<i>D</i> <sub>110</sub> <sup>b</sup> (Å)
ZA2	3.064	22.45	7.48	2.68	242	316
ZAMn05	3.064	22.50	7.50	2.70	266	255
ZAMn1	3.063	22.50	7.50	2.70	204	235
ZAMn3	3.060	22.28	7.42	2.62	332	306

<sup>a</sup> La diferencia entre *d*<sub>003</sub> y el tamaño promedio de un octaedro de una lámina tipo brucita 4.8 Å;

<sup>b</sup> calculado usando la ecuación de Debye-Scherrer.

De igual manera que en los materiales ZAMn secados a 100°C, en los materiales recuperados hubo una ligera variación en los valores de los parámetros cristalográficos. A partir de la variación de  $a$  se dedujo la incorporación isomórfica del manganeso se y que la estructura laminar se preserva, incluso después de la calcinación. Esto se concluyó de acuerdo con la posición del pico correspondiente a la reflexión producida por el plano (110) se encuentra trasladado a valores menores de ángulo con respecto al material de referencia **ZA2**

### 4.3.2 Estudio de composición

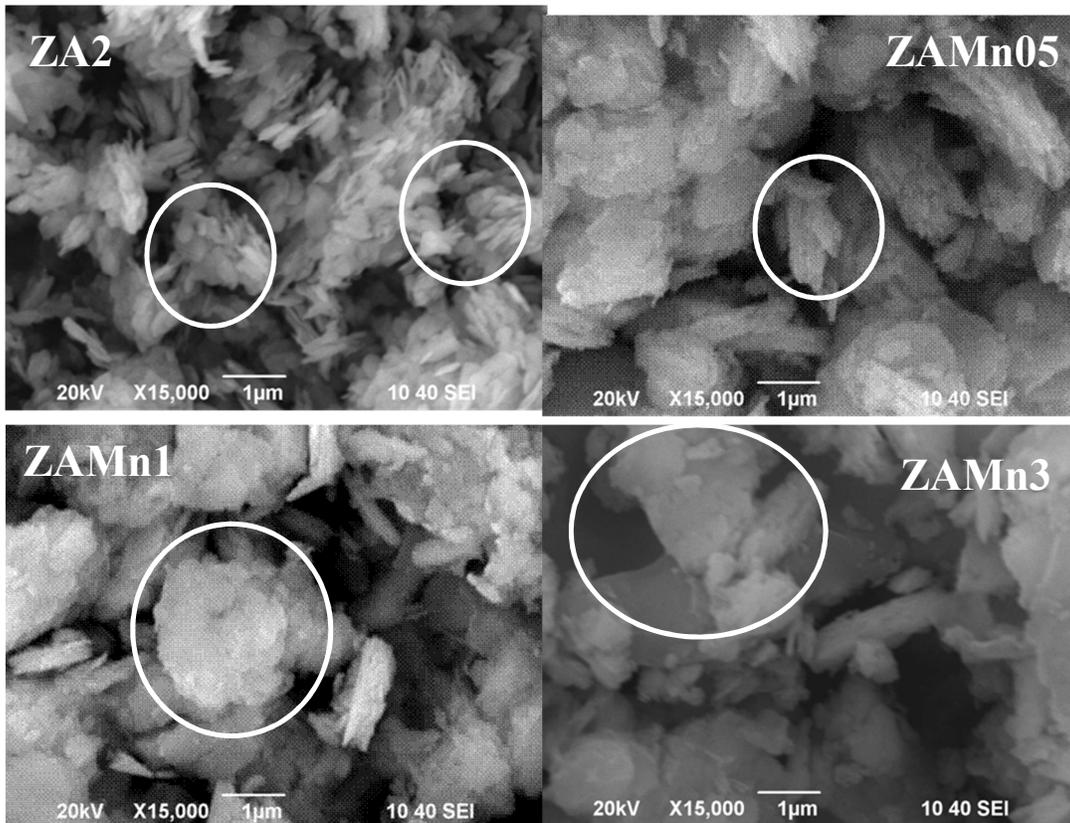
En la **tabla 4.7** se presentan los resultados de composición obtenidos mediante 2 técnicas de análisis. Por una lado los estudios de EEDX muestran resultados en los que se observa que la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  se encuentra por debajo de 2, cuando se incorpora el manganeso y que los porcentajes de Mn con respecto a Zn en las muestra igualmente se encuentran por debajo de los valores nominales deseados. Esto la incorporación del Mn en la estructura del sólido sin embargo la mayor parte que concentrado en el seno de las partículas que en donde la técnica de análisis no tiene la capacidad de penetración para poder detectarlo. Esto fue confirmado mediante la técnica de absorción atómica con la cual los resultados fueron más consistentes con lo esperado. Con esto se concluyó que la composición es cercano al valor nominal de las relaciones molares  $M^{2+}/M^{3+} \approx 2$  y los porcentajes de Mn con respecto a Zn  $\approx 0.5$  a 3 %.

**Tabla 4.7.** Resultados de los estudios de composición realizados por EEDX y absorción atómica.

Nombre	Técnica					
	EDX			Absorción atómica		
	Relación molar Zn/Al	Contenido molar de Mn con respecto a Zn (%)	Relación molar $M^{2+}/M^{3+}$ (Zn+Mn)/Al	Relación molar Zn/Al	Contenido molar de Mn con respecto a Zn (%)	Relación molar $M^{2+}/M^{3+}$ (Zn+Mn)/Al
<b>ZA2</b>	2.050	----	2.050	2.013	----	2.013
<b>ZAMn05</b>	1.693	0.358	1.699	2.156	0.396	2.165
<b>ZAMn1</b>	1.478	0.810	1.490	1.874	1.207	1.897
<b>ZAMn3</b>	1.511	1.145	1.529	1.723	4.212	1.799

### 4.3.3 Morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la **figura 4.14**, las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido muestran un cambio en la forma y el tamaño del grano en las muestras con manganeso en referencia a la que no lo contiene, **ZA2**. Conforme se incrementa la cantidad de manganeso en los sólidos la forma aparente a la de granos de arroz se va perdiendo y el tamaño de los granos se va incrementando hasta tamaños de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .



**Figura.4.14.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido, el tamaño del grano aumenta conforme se incrementa el porcentaje de manganeso

Complementario a esto, se realizó un mapeo de las zonas en donde se obtuvieron las imágenes de MEB del material ZAMn1 y se obtuvo la distribución atómica de los metales presentes en el sólido en dicha zona. En todas las imágenes se observó una distribución homogénea del manganeso., **Fig. 4.15**. Como se aprecia la distribución de

Mn aparentemente homogénea puede ser debida a su incorporación en toda la red al igual que el Zn y el Al.

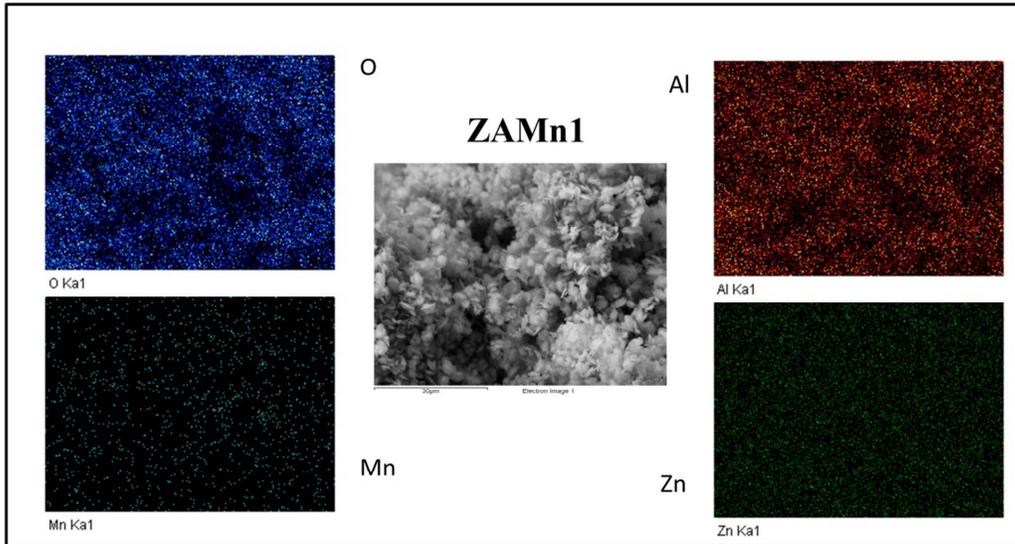


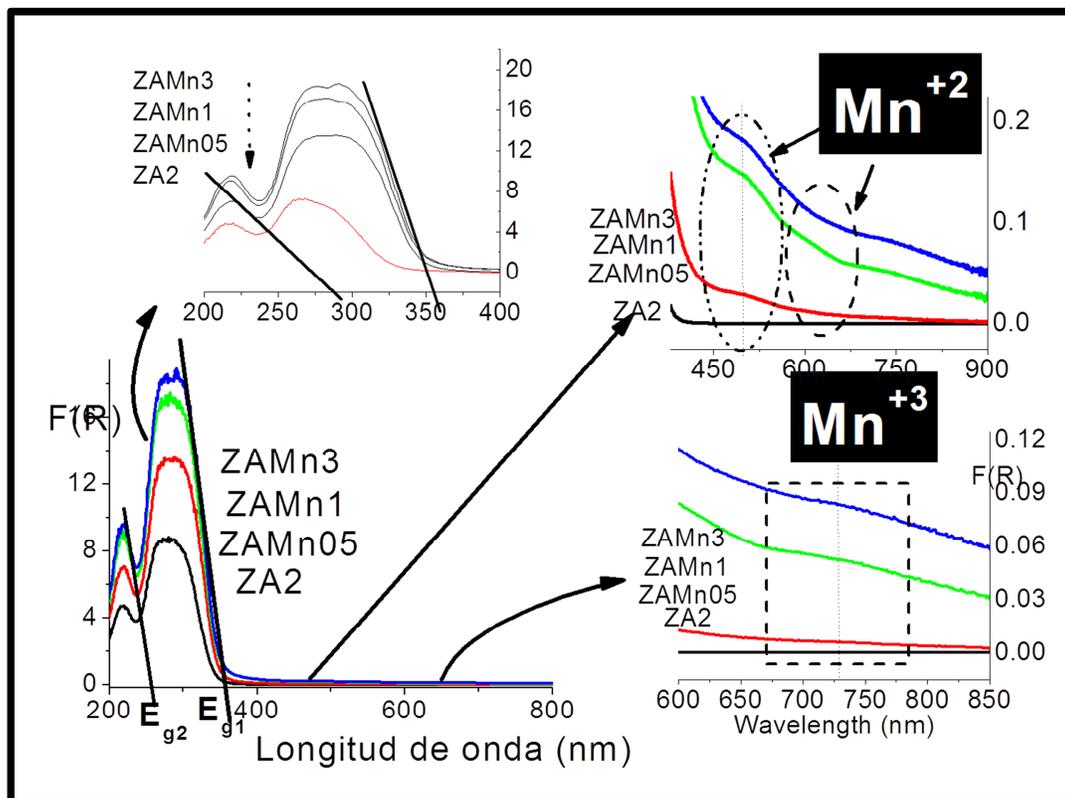
Figura 4.15. Distribución de los átomos de los cationes metálicos presentes en los HDL sintetizados

#### 4.3.4 Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa

Los resultados de reflectancia difusa normalizados con la ecuación de Kubelka-Munk muestran dos bandas en todos los materiales, **Figura 4.16**.

Los valores de  $E_g$  estimados a partir de este grafico se encuentran listados en la **tabla 4.8**. Además de la **Figura 4.16**, se dedujo la presencia de los estados de oxidación,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$   $Mn^{4+}$  sin embargo las bandas de las transiciones de esta última especie  $Mn^{4+}$ , pueden solaparse con las del  $Mn^{3+}$  y no pudieron definirse adecuadamente en el espectro. En la **Figura 4.16**, se observa que de acuerdo con lo reportados en la literatura [15], los posibles estados de oxidación presentes en las muestras son  $Mn^{2+}$  y  $Mn^{3+}$  principalmente. Sin embargo, no se descartó la presencia de  $Mn^{4+}$ . Los valores a los cuales se espera la aparición de la señales de dichos estados se encuentran en la **tabla 4.8**. De los resultados de reflectancia difusa mostrados en la **tabla 4.8**, se dedujo cual era la energía de la radiación mínima y suficiente para poder aprovechar la

capacidad de absorción de los sólidos sintetizados. Gracias a estos resultados se pudo elegir una lámpara de mercurio que emite principalmente a 254nm (4.8eV) de tal manera que con esta radiación se aprovecharan banda de absorción a 260 nm aproximadamente.



**Fig.4.16.** Espectros de reflectancia difusa de los materiales sintetizados y secos a 100 °C separado en partes en las cuales se muestran las bandas de absorción así como las bandas correspondientes a las transiciones a los estados de oxidación del manganeso.

**Tabla 4.8.** Resumen de la información obtenida de los espectros de reflectancia difusa con la ecuación de Kubelka-Munk aplicada a los materiales ZAMn.

Muestra	$E_{g1}$		$E_{g2}$		Asignación de estados de oxidación [15]	
	$\lambda$ (nm)	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$E_g$ (eV)	$Mn^{2+}$	$Mn^{3+}$
ZA2	335.32	3.70	304.14	4.079	500 nm	
ZAMn05	346.65	3.579	291.65	4.254	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	755 nm
ZAMn1	349.68	3.548	283.70	4.370	610 nm	${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$
ZAMn3	349.19	3.553	288.66	4.298	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	

### 4.3.4.1 Propuesta para la estimación de la $E_g$

Como se explicó anteriormente, para poder realizar un cálculo formal de la energía de banda prohibida es necesario conocer el tipo de transición que presenta el material en estudio. Lamentablemente para los materiales HDL la información acerca del tipo de transición o un valor de referencia para la  $E_g$  no ha sido reportado hasta ahora, por lo que no se tiene certeza de los valores reportados en la literatura [4-15]. Debido a esto, se desarrolló la siguiente propuesta para la estimación de la  $E_g$  de los materiales HDL. La ecuación que relaciona el tipo de transición y la  $E_g$ , está dada por la ecuación 3.4, la cual reordenando términos podemos escribir como [18]:

$$F(R) = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \dots \text{ecuación 4.3}$$

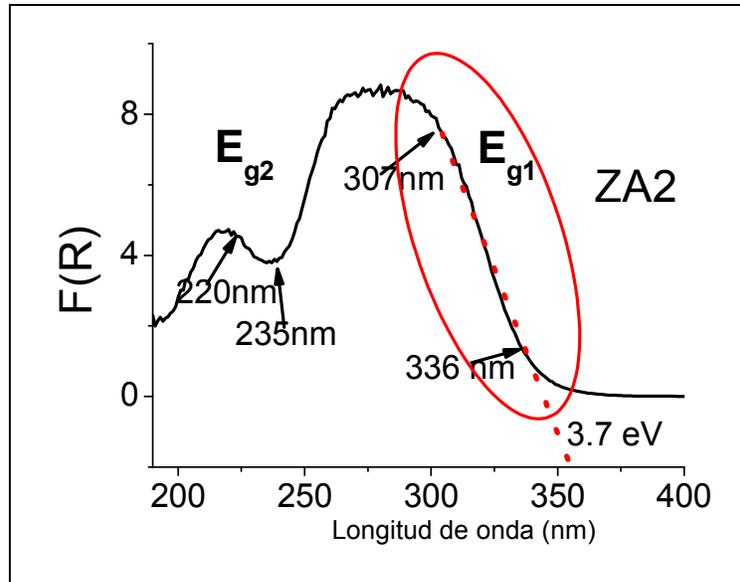
Aplicando el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación podemos reacomodar los términos y escribirla de la siguiente manera:

$$\ln(F(R) \times h\nu) = \ln(A (h\nu - E_g)^n) \dots \text{ecuación 4.4}$$

Reacomodando nuevamente los términos esta ecuación puede escribirse como una ecuación lineal de la siguiente forma:

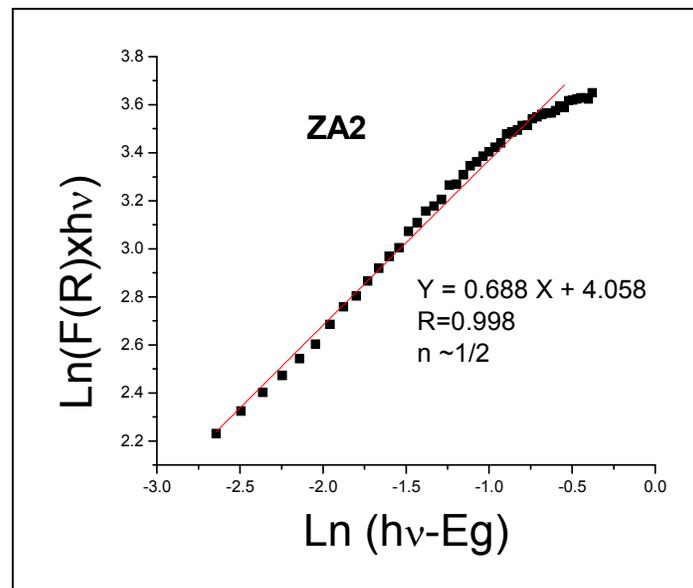
$$\ln(F(R) \times h\nu) = n \left( \ln(h\nu - E_g) \right) + \ln(A) \dots \text{ecuación 4.5}$$

Ahora bien si analizamos con cuidado la ecuación 4.5, podemos observar que se puede obtener un gráfico de  $\ln(F(R)) \cdot h\nu$  vs  $\ln(h\nu - E_g)$ . Esto nos indica que es necesario conocer un valor de referencia para la  $E_g$  del sólido, pero efectivamente este es el valor que se busca. De acuerdo con los reportes de la literatura el valor de la energía de banda prohibida de los sólidos puede estimarse si se extrapola la parte del espectro del sólido en la zona en donde dicho espectro es descrito por la ecuación de la línea recta, o sea, en nuestro caso los valores obtenidos de la **tabla 4.8** para la primera banda de absorción como la muestra la **Figura 4.17**.



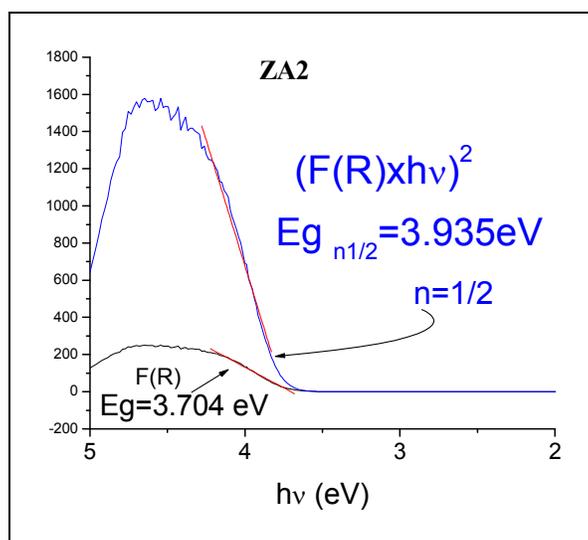
**Figura 4.17.** Estimación de un valor de referencia para  $E_g$  requerido en la propuesta

Este valor nos sirve para determinar el valor del coeficiente “n” que en el caso de la ecuación de la lineal obtenida en la ecuación 4.5 n corresponde a la pendiente. De acuerdo con la tabla 3.1, “n” puede tomar uno de los cuatro valores 0.5, 1.5, 2 o 3. Para conocer cuál es el valor de “n” correspondiente al material estudiado (en nuestro caso ZnAl 2), fue necesario obtener la ecuación de la línea recta del gráfico  $\ln(F(R)) \cdot hv$  vs  $\ln(hv - E_g)$  que se muestra en la **figura 4.18**.



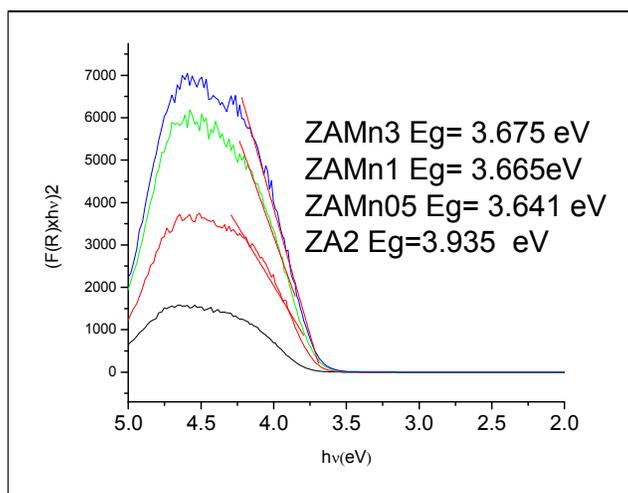
**Figura.4.18.** Gráfico de  $\ln(F(R)) \cdot hv$  vs  $\ln(hv - E_g)$  para obtener el valor aproximado de “n” asociado al tipo de transición.

Como puede observarse de la **figura 4.18**, el valor obtenido de la pendiente es más cercano a un valor de  $n=1/2$ . Como una comparación, el gráfico de Kubelka-Munk y el gráfico de Tauc, para el material ZA2 se presentan en la **figura 4.19**. Los valores de la  $E_g$  obtenidos por la metodología propuesta y por el método simple de extrapolación de los datos con la ecuación de Kubelka-Munk, resaltar la importancia de establecer una metodología para estimar estos valores ya que los valores obtenidos son diferentes..



**Figura 4.19.** Comparación entre los valores obtenidos de la  $E_g$ .

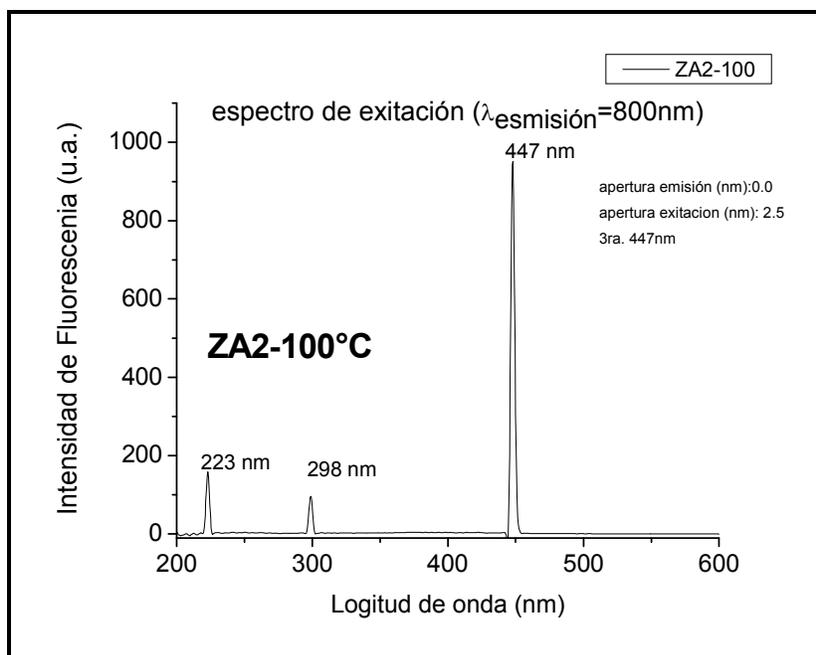
Por último en la **figura 4.20** se muestran los valores obtenidos para todos los materiales sintetizados.



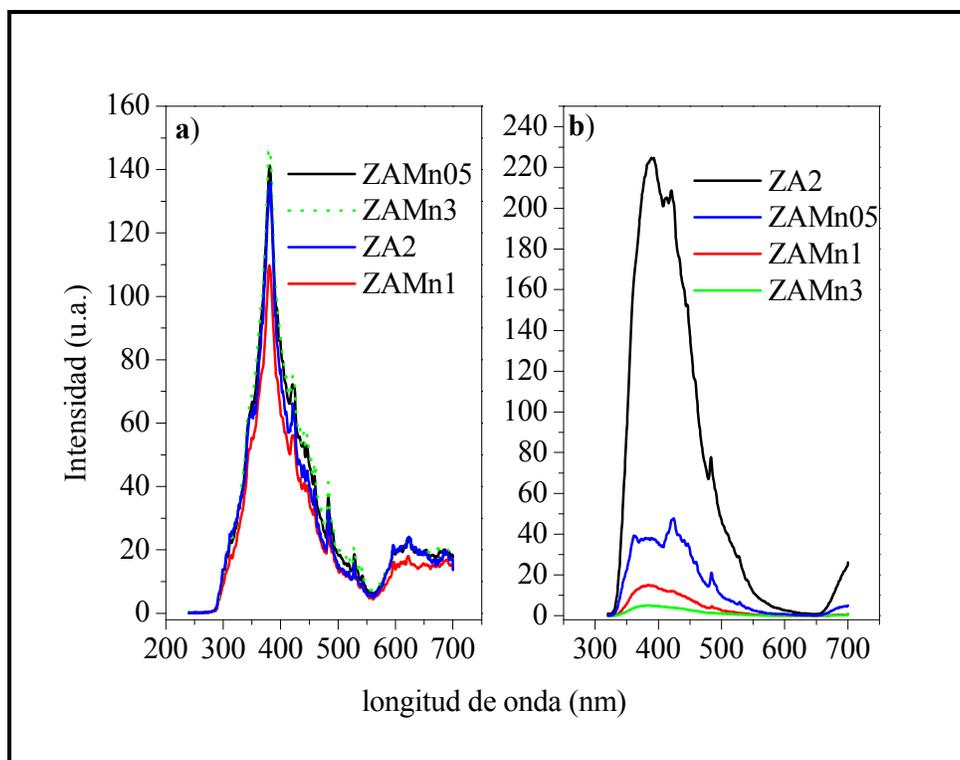
**Fig. 4.20.** Valores de la  $E_g$  de los sólidos sintetizados con transiciones directas permitidas calculados mediante la propuesta descrita

### 4.3.5 Espectroscopia de fluorescencia de sólidos

Para sustentar la hipótesis en la cual se propuso al manganeso como separador de cargas, se realizó el estudio de fluorescencia de los sólidos sintetizados. En la **figura 4.21** se muestra el espectro de excitación obtenido para el material de referencia (ZA2). Como puede observarse el material presentó 2 bandas de en la región del UV. Para las 2 longitudes de onda de excitación 223 y 298 nm, fueron obtenidos los espectros de emisión de las muestras, **figuras 4.22 a) y 4.22 b)** respectivamente. El análisis realizado bajo las mismas propuestas presentadas en las discusiones reportadas en la literatura, se plantea que el aumento en la intensidad de la señal de fluorescencia es asociada al incremento de los eventos de recombinación del par electrón-hueco una vez que se haya generado primero la separación de estas, propiciado por agentes dopantes como en este caso el manganeso.



**Fig. 4.21.** Espectros de excitación de la muestras ZA2.



**Figura 4.22.** Espectros de emisión de las muestras ZAMn secas a 100°C, a) longitud de onda de excitación de 223 nm, b) longitud de onda de excitación de 298 nm

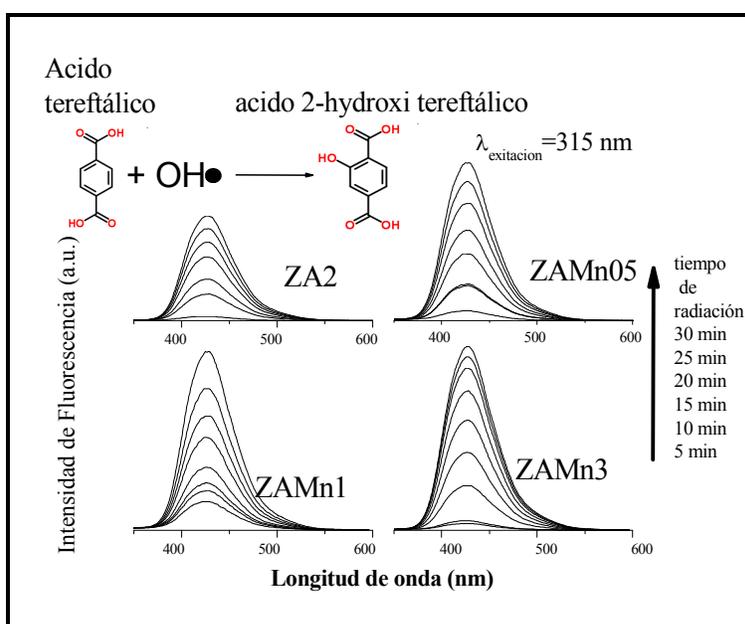
Como se observase en la **figura. 4.22 a)**, en los espectros de emisión excitados con una longitud de onda de 223 nm, la intensidad de fluorescencia no disminuyó considerablemente con la presencia de Mn. Únicamente la intensidad de la muestra ZAMn1 disminuyó un poco. Por otro lado en los espectros de emisión obtenidos con una longitud de onda de excitación de 298nm, la intensidad de fluorescencia en la muestras con Mn disminuyó considerablemente lo cual evidenció el efecto de la presencia de Mn. De acuerdo con Anpo [25-26], la disminución de la fluorescencia en un material puede ser causado por especies capaces de separar las cargas o acarreadores de carga fotogenerados, de las cuales se discute si las vacancias, agentes dopantes o moléculas absorbidas podría ser responsables responsable de dicha separación de cargas. El fenómeno de fluorescencia en un material se da cuando un electrón es excitado de su estado basal dejando un estado disponible para ser ocupado por un electrón (hueco), los cuales puede recombinarse rápidamente emitiendo un fotón para

desprenderse de esa energía de excitación. Cuando agentes separadores de carga están presentes en el material como en este caso el Mn, el electrón o el hueco pueden ser atraídos por el separador de cargas logrando la separación. Una vez separadas dichas cargas fotogeneradas, el electrón no puede recombinarse con el hueco y entonces la energía obtenida por la fotoexcitación puede desprenderla en forma de calor ocupando secuencialmente estados vibracionales intermedios hasta que eventualmente, dicho electrón pueda recombinarse con el hueco. Este fenómeno produce una disminución de la intensidad de fluorescencia de los materiales fotoexcitados debido a un retardo en la recombinación de cargas producida por la separación de estas gracias a la presencia de un agente separador de cargas como por ejemplo un dopante. En el presente caso, los materiales ZAMn presentaron una marcada disminución de la fluorescencia como se mencionó anteriormente, con lo cual estos resultados sustentan la hipótesis planteada en la que la presencia de Mn como dopante actúa como un agente separador de cargas. Esto ayuda en un proceso fotocatalítico en el cual se busca lograr la separación de cargas permitiendo que eventualmente, estas migren hacia la superficie del material en donde se encuentran adsorbidas especies como OH en el caso de los materiales HDL y se logre la generación de radicales oxidantes en el caso de los  $h^+$ . por otro lado la separación de cargas también permite favorecer la migración de electrones fotogenerados hacia la superficie que permite la transferencia de  $e^-$  hacia especies adsorbidas para favorecer un proceso de reducción.

### **4.3.6 Detección de Radicales OH.**

Para confirmar que la degradación se debe a la generación de radicales OH• se realizó el estudio de la detección de radicales OH• generados por los materiales ZAMn bajo radiación UV-254nm. Para esto, se empleó como molécula de prueba el ácido tereftálico (AT), el cual que presenta fotoluminiscencia una vez que se ha incorporado un grupo

OH a su estructura en forma de radical libre [27]. Se tomaron alícuotas cada 5 minutos, de la solución fueron analizadas por espectroscopía de fluorescencia de líquidos. Los espectros de fluorescencia se muestran en la **figura 4.23**. Como puede observarse, en todas las muestras, la intensidad de la banda centra a 425 nm incrementó con el tiempo de radiación. Esta banda corresponde a la emisión del ácido 2 hidroxitereftálico. La aparición de esta banda es atribuida a la generación de radicales OH• por los materiales ZAMn bajo radiación UV-254 nm, que son capturados por AT. Desafortunadamente, la capacidad de degradación de los materiales solo permitió el monitoreo de la generación de dichos radicales durante 30 minutos, ya que el seguimiento que se le hizo por espectroscopia UV-Vis de líquidos a la misma solución mostró que después de 30 minutos la molécula generada comienza a ser degradada. En los muestras obtenidas con los materiales con Mn, se observó un marcado incremento en la intensidad con respecto al material de referencia ZA2. Dicho incremento fue mayor para el material ZAMn1. Estos resultados sustentaron que el mecanismo propuesto para la degradación de fenol puede llevarse a cabo vía radicales OH•, la cuales son especies altamente oxidantes.

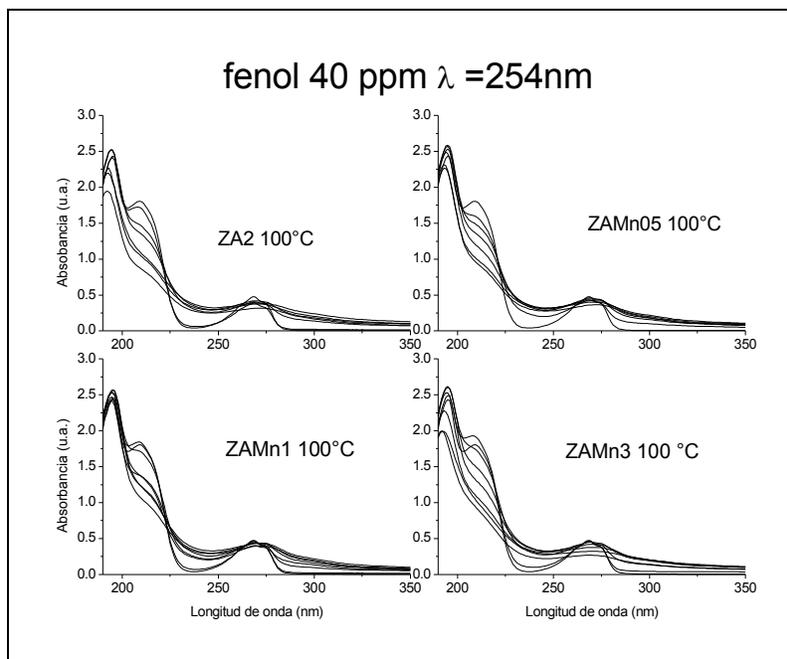


**Fig. 4.23.** Resultados del estudio de detección de radicales OH por la técnica de fluorescencia de líquidos.

Con estos resultados de caracterización se pudo concluir que se logró satisfactoriamente la obtención de materiales HDL con una gran posibilidad de emplearse como materiales fotoactivos y concretamente como catalizadores. La estructura laminar e hidróxilada, la composición cercana a la nominal en el intervalo de 0.5-1% en mol respecto al contenido nominal de Zn, la propiedades ópticas incrementadas por la presencia de Mn y la capacidad que tiene este catión como dopante para propiciar la separación de cargas e incrementar la generación de radicales  $\text{OH}\cdot$ , Seleccionar a los materiales ZnAlMn como los materiales idóneos para la pruebas de fotoactividad en la degradación de fenol..

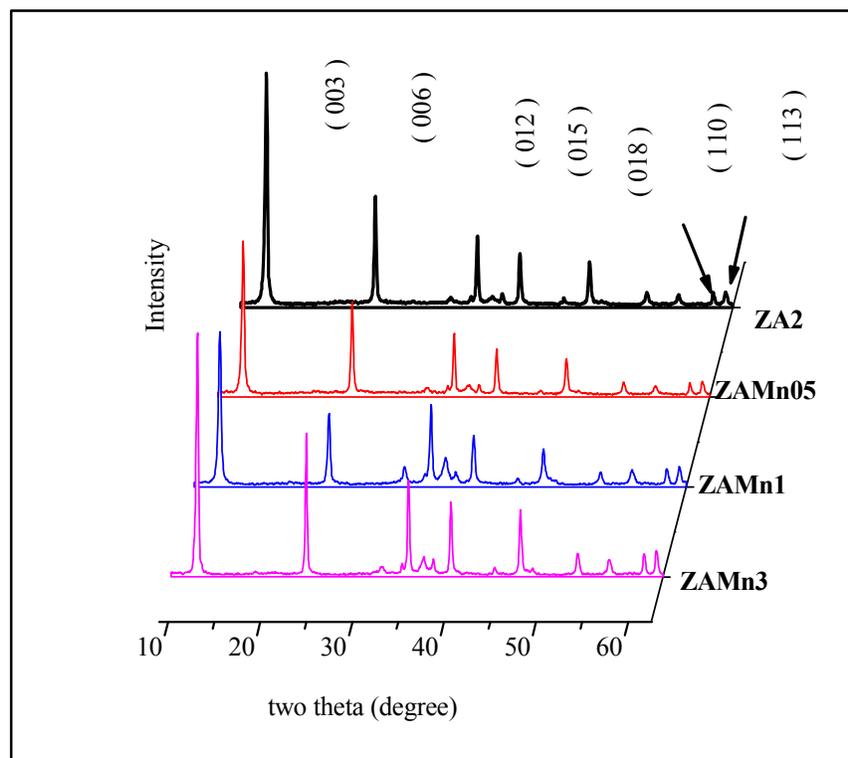
### 4.3.7 Pruebas fotocatalíticas de los materiales ZAMn

Las primeras pruebas realizadas fueron hechas con los sólidos sintetizados y secados  $100^\circ\text{C}$  con la finalidad de evaluar su desempeño como fotocatalizador sin un tratamiento térmico previo. Los sólidos secados a  $100^\circ\text{C}$ , obtenidos después de la síntesis ya presentar la estructura laminar. Los resultados de la evaluación se muestran en la **figura 4.24**.



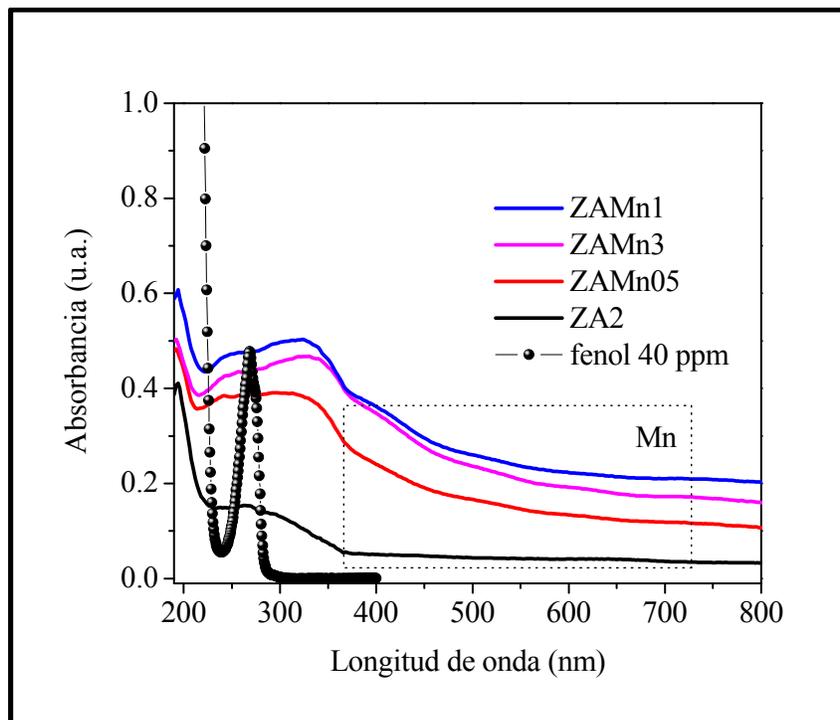
**Fig. 4.24.** Degradación fotocatalítica de fenol con los materiales ZAMn sintetizados y secados a  $100^\circ\text{C}$ .

Como se puede observar, los resultados con los materiales secados a 100°C no mostraron un buen desempeño en la degradación de fenol. Esto probablemente se debe a que en la superficie de los materiales se encuentran adsorbidos residuos de la síntesis que impiden la generación de especies oxidantes. Por ejemplo el carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) podría ser el responsable de que los huecos generados por la radiación no generen los radicales hidroxilos debido a que estos carbonatos actúen como una trampa de estos huecos. Debido a esto, los materiales secados a 100°C fueron sometidos a un tratamiento térmico a 450°C. A esta temperatura son eliminados los residuos de la síntesis y se recupera la estructura laminar por efecto memoria [22]. Una vez calcinados los sólidos calcinados fueron dispersados en una solución de fenol por 6 horas y recuperados por liofilización. Para confirmar la recuperación de la estructura los patrones de difracción de los materiales recuperados se muestran en la **Figura 4.25**.



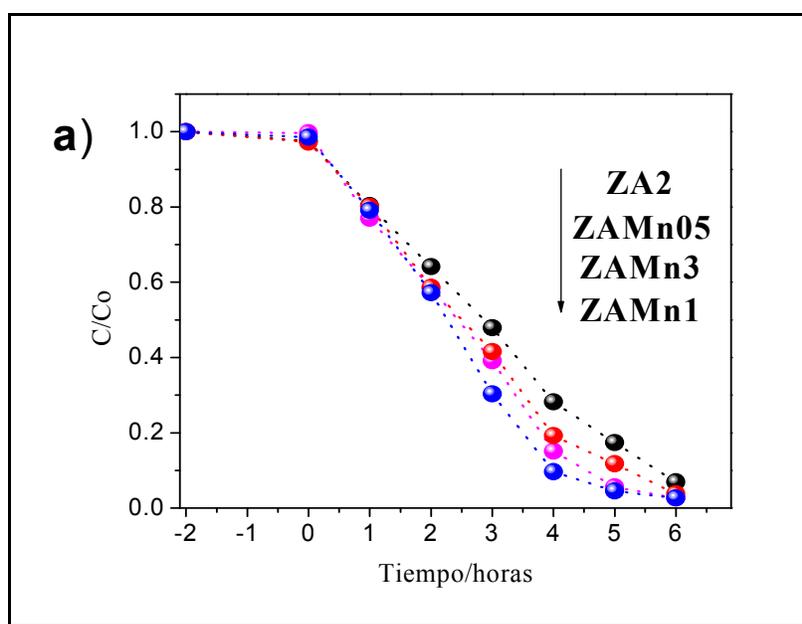
**Figura. 4.25.** Difractogramas de los sólidos previamente calcinados a 450°C, dispersados en una solución de fenol por 6 horas recuperados por liofilización.

Como se puede observar, los materiales recuperados se reconstruyeron y recuperó su estructura laminar. Debido a que no se observaron desplazamientos del pico de difracción debido a la reflexión producida por el plano (003), se concluyó que el espacio interlaminar quedó inalterado, la cual significa que no se absorbió el fenol entre las láminas. De igual manera los espectros de absorción de sólidos fueron obtenidos para las muestras reconstruidas. Los espectros se muestran en la **figura 4.26**, donde se puede observar al igual que en los materiales secos a 100°C el incremento en la capacidad de absorción debido a la presencia de Mn se conserva. También es mostrado el espectro característico de la molécula de fenol (40 ppm) y como se puede observar no se aprecian cambios considerables en los espectros de los sólidos. Esto sugirió lo que el fenol no pudo adsorbir considerablemente en la superficie de estos materiales.



**Figura 4.26.** Espectros Uv-vis de los materiales ZAMn previamente calcinados a 450°C, dispersados en una solución de fenol por 6 horas y recuperados por liofilización. Espectros obtenidos en un espectrofotómetro UV-Vis-Nir JASCO V 570.

Una vez confinada la recuperación de la estructura HDL hidroxilada, los materiales ZAMn calcinados fueron evaluados en la degradación de fenol. Las mediciones por espectroscopia uv-vis indicaron que no hubo cambios en la concentración de la solución fenol durante 1 hora de adsorción, **Figura 4.27**. Una vez transcurrido este tiempo la lámpara de luz UV fue encendida y la reacción se siguió tomando alícuota de 5 mL cada hora. El seguimiento del remanente de la solución de fenol fue determinado por espectroscopia UV-vis.

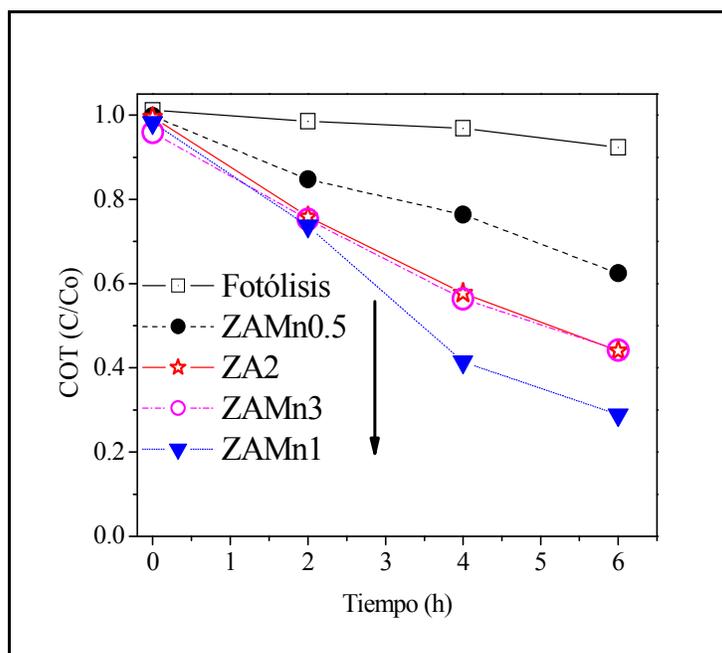


Los resultados de actividad fotocatalítica mostraron que los materiales presentan comportamiento similar durante las primeras dos horas de radiación, sin embargo, a partir de la tercera hora se observan pequeñas variaciones entre las tendencias del perfil de degradación. El material presentó la mejor capacidad de degradación del fenol fue el ZAMn 1. Al igual manera que en los resultados de la caracterización la mejor actividad de este material es debido a que presentó un grado muy aceptable de cristalinidad, una composición cercana a la nominal y por tanto el contenido óptimo de Mn que puede

incorporarse a la estructura se alrededor del 1% molar y la capacidad para absorber la radiación así como para producir radicales  $\text{OH}\bullet$ , pueden ser los factores a los que se les puede atribuir estos resultados.

### 4.3.8 Carbono orgánico total

En la **figura 4.28**, se muestra los resultados del remanente de carbono orgánico total. Aquí puede compararse el grado de mineralización de los sólidos observando que el material con 1% de manganeso nominal **ZAMn1** muestra una mayor capacidad de transformar las moléculas orgánicas provenientes del fenol así como de los subproductos-intermediarios de la reacción lo que hizo proponer que este material tiene la capacidad de generar una mayor cantidad de especies oxidantes de los compuestos orgánicos en este caso radicales  $\text{OH}\bullet$ .

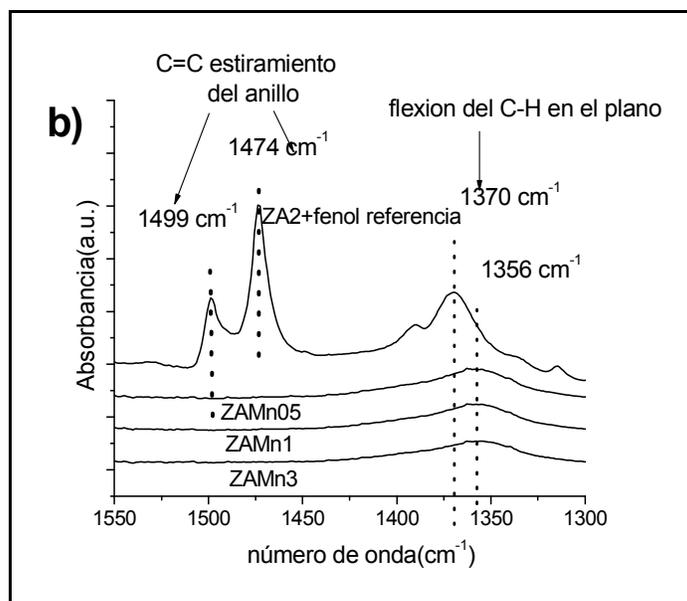


**Figura. 4.28.** Resultados del grado de mineralización mediante la determinación del carbono orgánico total.

### 4.3.9 Espectroscopia infrarroja de los sólidos empleados en la reacción

En la **figura 4.29**, se muestran los espectros de infrarrojo del material de referencia junto con vibraciones de la molécula. Junto con estos se muestran los espectros de los

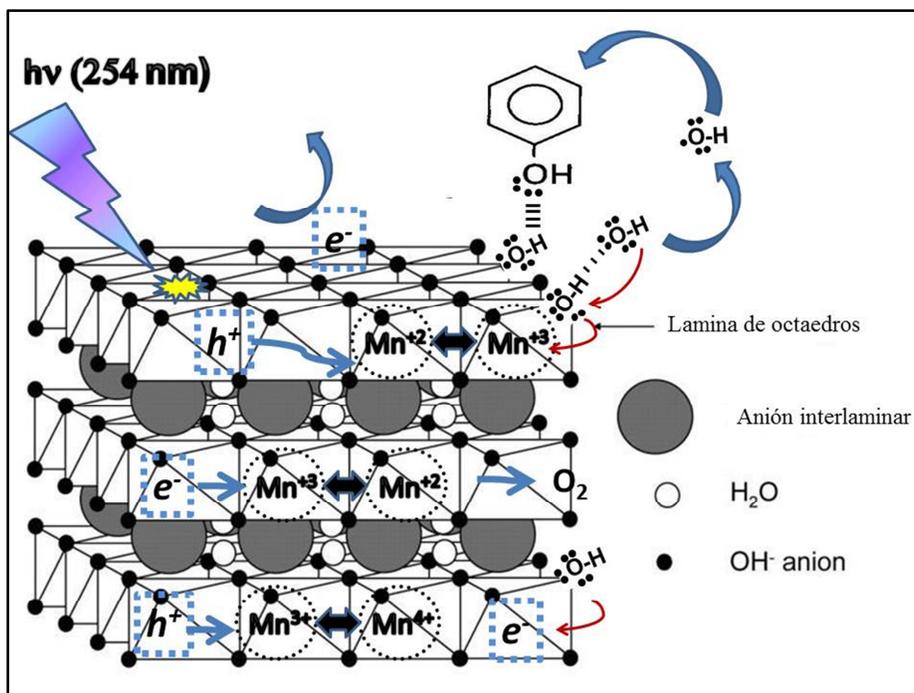
materiales Zn/Al con Mn empleados en la reacción y recuperados, esto con la finalidad de descartar la posible adsorción del fenol sobre el sólido producida por la radiación. Para la obtención de la referencia, fueron mezclados 200mg de sólido con 40mg de fenol. Las señales a  $1499\text{ cm}^{-1}$  y  $1474\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento del enlace C=C del anillo aromático no aparecieron en las muestras recuperadas después de la reacción. La señal a  $1370\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión del grupo C-H en el plano tampoco apareció en las muestras recuperadas. Aparentemente esta banda se recorrió a valores mayores de número de onda (mayor energía) lo cual puede deberse a enlaces formados con especies de Mn que pudieron haber cambiado su estado de oxidación y que generaron dichos enlaces para compensar su carga. Estos resultados demostraron que el fenol no se puede adsorber considerablemente sobre la superficie de los materiales HDL ZAMn con lo cual los modelos cinéticos para la degradación de fenol no cumple con una de las condiciones necesarias para emplear dicho modelo, por ejemplo, el modelo de Langmuir-Hinshelwood, en el cual es indispensable la adsorción del fenol en la superficie del fotocatalizador [28-36].



**Figura 4.29.** Espectros de infrarrojo de los sólidos recuperados después de las reacciones fotocatalíticas.

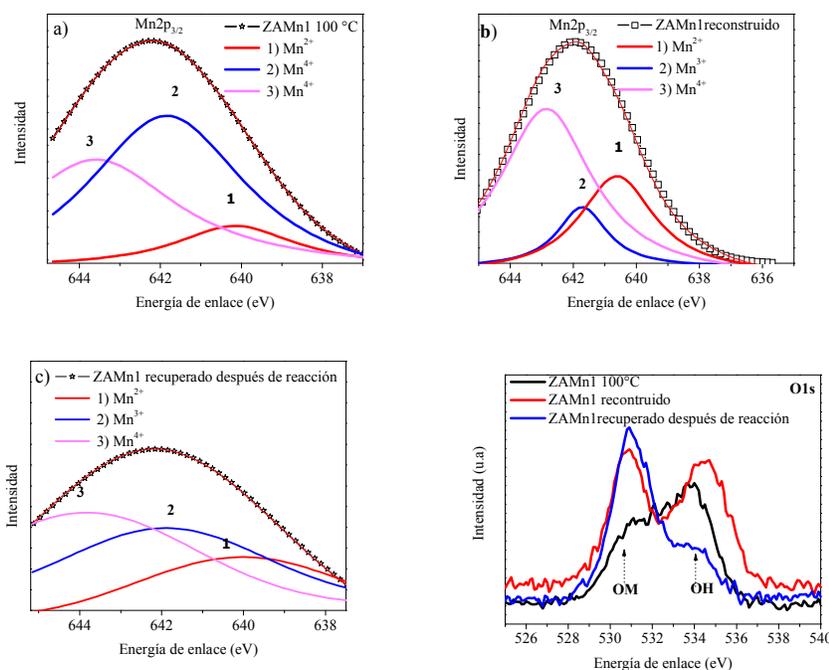
#### 4.3.10 Mecanismo propuesto

En la **figura 4.30**, se muestra el mecanismo propuesto del papel que juega el Mn como agente dopante separador de cargas. Los electrones fotoexcitados ( $e^-$ ) se mueven por las láminas produciendo una deficiencia de carga electrónica en los estados fundamentales de los iones del  $O^{2-}$  o  $Zn^{2+}$ , que es donde se lleva a cabo la excitación, los cuales pueden ser compensados con electrones de los átomos vecinos produciendo la movilidad de cargas. De igual manera este proceso puede ser interpretado como el proceso análogo al de movilidad de cargas descrito en semiconductores. Los electrones fotogenerados  $e^-$  pueden ser transferidos hacia moléculas adsorbidas en la superficie como  $O_2$ . Los  $h^+$  fotogenerados en las láminas pueden ser atrapados por el  $Mn^{2+}$  o  $Mn^{3+}$  [37], induciendo momentáneamente un cambio en el estado de oxidación del manganeso a  $Mn^{3+}$  o  $Mn^{4+}$  respectivamente.



**Figura 4.30.** Mecanismo propuesto para el papel del Mn como agente separador de cargas dentro de los materiales HDL ZnAl en la degradación de fenol.

Para recuperar su carga original, el  $\text{Mn}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{4+}$  oxida a los  $\text{OH}^-$  de la superficie recuperando su estado de oxidación  $\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{3+}$  y produciendo  $\text{OH}^\bullet$ . El  $\text{OH}^-$  cede un electrón al sólido y se desprende como radical  $\text{OH}^\bullet$ . Subsecuentemente los  $\text{OH}^\bullet$  reaccionan con las moléculas de fenol oxidándolas. Estos radicales subsecuentemente pueden atacar al anillo aromático de la estructura fenólica u otros compuestos orgánicos propiciando así su degradación. Por otro lado ha sido reportado que los estados disponibles Mn 3d actúan como trampa de electrones incrementando la separación de cargas [37-45].  $\text{Mn}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{4+}$  puede capturar  $e^-$  fotogenerados cambiando momentáneamente su estado de oxidación a  $\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{3+}$ . Esto favorece la separación de cargas y produce una acumulación de  $\text{h}^+$  los cuales pueden moverse hacia los  $\text{OH}^-$  adsorbidos en la superficie para oxidarlos y producir  $\text{OH}^\bullet$ . Para recuperar sus estados de oxidación ( $\text{Mn}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{4+}$ ), los  $e^-$  capturados se transfieren hacia especies adsorbidas como el  $\text{O}_2$  o protones  $\text{H}^+$  con los cuales se puede llevar a la generación  $\text{H}_2$  [46,47].



**Fig.4.31.** Resultados de espectroscopía fotoelectronica de rayos x de las muestras: a) ZAMn1 secada a 100°C, b) ZAMn1 reconstruida en solución acuosa, c) ZAMn1 recuperada después de reacción. d) O1s de las tres muestras.

Para la presente situación, la captura de las cargas fotogeneradas puede ser aprovechado para incrementar la separación de cargas independientemente del contenidos de  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  o  $Mn^{4+}$  ya que la mezcla de estos estados de oxidación favorece la captura ya sea de  $e^-$  o  $h^+$  lo cual favorece la eventual generación de  $OH\cdot$  para la degradación de fenol.

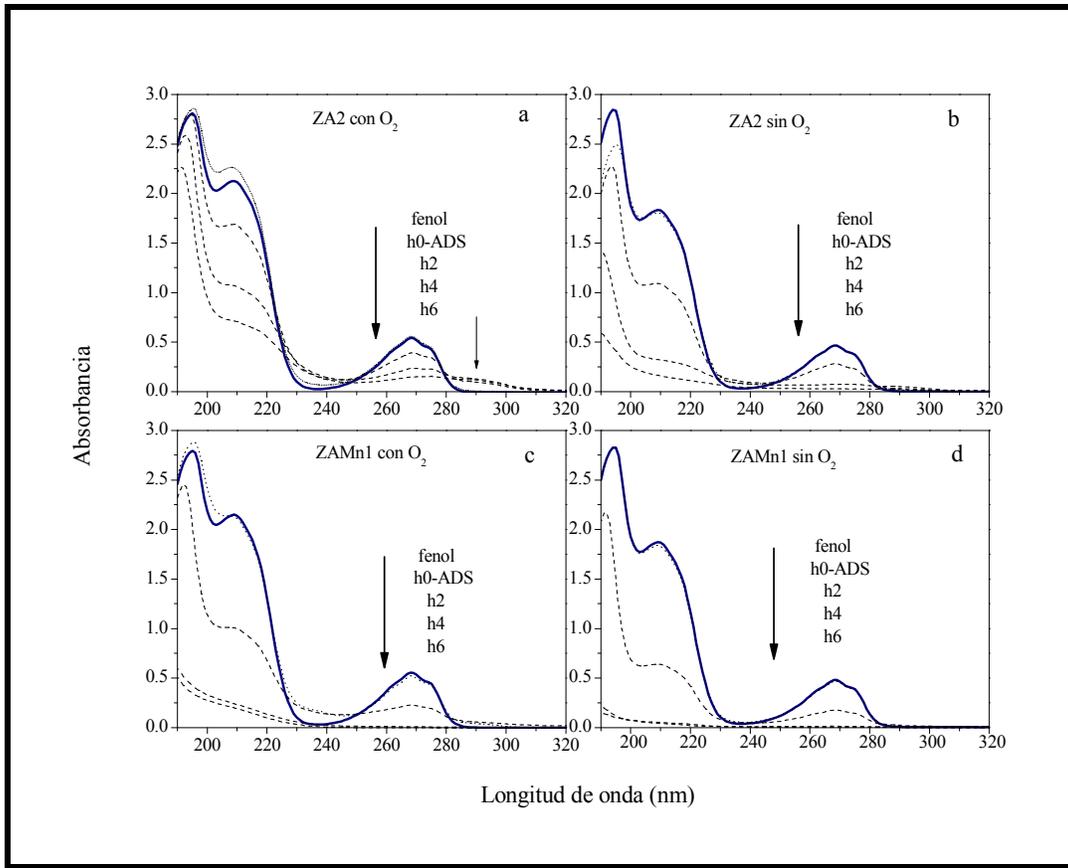
### 4.3.11 Análisis de los estados de oxidación de Mn

Los resultados de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se muestran en la **figura 4.31**. Debido a las complicaciones técnicas generadas por el considerable grado de hidratación de las muestras analizadas (muestras hidroxiladas), las señales correspondientes a  $Mn\ 3p_{1/2}$  y  $Mn3p_{3/2}$  no se resolvieron completamente. Únicamente resultados aceptables para la resolución de la señal  $Mn3p_{3/2}$  pudieron ser obtenidos. Ya se ha reportado algunos casos similares. Por ejemplo, en la incorporación de Mn en medio acuoso a una matriz empleando métodos electroquímicos de síntesis, se obtiene una muestra con un alto grado de hidroxilación debido a que solo fue aplicado un tratamiento de secado y no de calcinación antes del análisis de los estados de oxidación [48]. Como puede observarse en las **Figuras 4.31 a) b) y c)**, el espectro correspondiente a la señal  $Mn3p_{3/2}$  en la región de 645-638 eV [48-50]. Como aproximación, la deconvolución de la curva ajustada al espectro mostró la presencia de los estados de oxidación  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$  en todas las muestras secadas a  $100^\circ C$ , reconstruidas en medio acuoso y recuperadas después de la reacción. Las señales que aparecieron a 642.28eV 641.68 y 642.28 son generalmente asignadas a  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$  respectivamente [48-50]. La presencia de  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$  en las muestras analizadas después de: la síntesis, la reconstrucción y recuperadas después de la reacción, refuerza la hipótesis planteada en la que fue sugerido que la presencia de una mezcla de estados de oxidación aumenta la actividad fotocatalítica, como se describió

en el mecanismo propuesto. Por otro lado, en la **figura 4.31 d)**, los espectros de la señal O1s del material ZAMn1 secados, reconstruido y recuperados después de la reacción también son mostrados. De acuerdo con la literatura, el espectro O1s corresponde a dos señales atribuidas a los enlaces OM y OH [48-50]. La señal OH se atribuye a aniones estructurales así como del agua adsorbida en la superficie. El incremento de la intensidad de la señal OM se atribuyó a un incremento de los enlaces M-O asociado con los cambios de estados de oxidación de  $Mn^{2+}$  y  $Mn^{3+}$  los cuales pudieron formarse durante el tratamiento térmico (calcinación). En el espectro correspondiente a la muestra recuperada después de la reacción, pudo observarse un incremento de la intensidad correspondiente a la señal OM. Estos resultados se asociaron a un cambio de los estados de oxidación de Mn inducido por la radiación UV, lo cual soporta la idea planteada en el mecanismo de reacción en donde se propuso un cambio dinámico de los estados de oxidación del Mn producidos por dicha radiación.

### **4.3.12 Análisis del material ZAMn1 en degradación fotocatalítica sin fuente de O<sub>2</sub>**

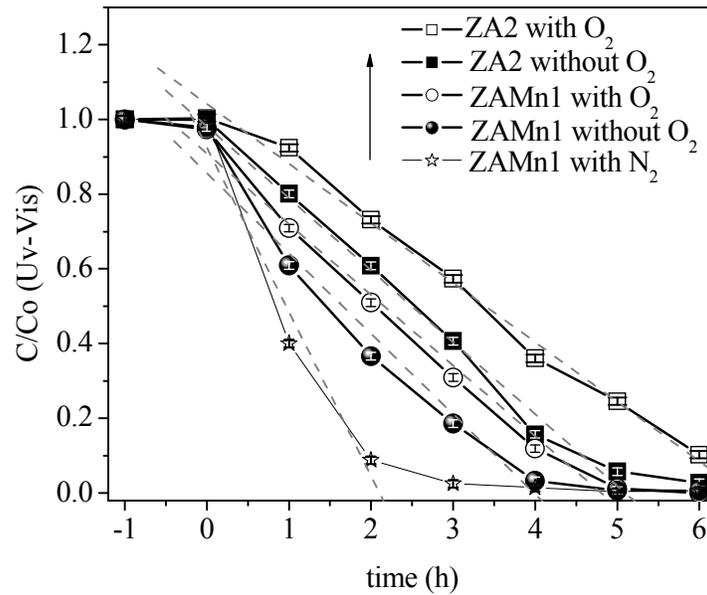
Como estudio complementario la degradación de fenol fue realizada con y sin el burbujeo de aire como fuente de O<sub>2</sub> dentro del sistema. Previo a la evaluación, la suspensión formada por la solución de fenol y 200mg del sólido ZAMn1 calcinado a 450°C fueron mantenidos en agitación por 26 h en la oscuridad. Después de este tiempo fue determinado por espectroscopia UV-Vis de líquidos que el fenol es nulamente adsorbido. La evaluación de la influencia de la fuente de O<sub>2</sub> en la actividad fotocatalítica para la muestras ZA2 y ZAMn1 se muestran en la **figura 4.32 a)**.



**Figura 4.32.** Comparación de la degradación de fenol con y sin fuente de  $O_2$  para los materiales ZA2 y ZAMn calcinados a  $450^\circ C$ .

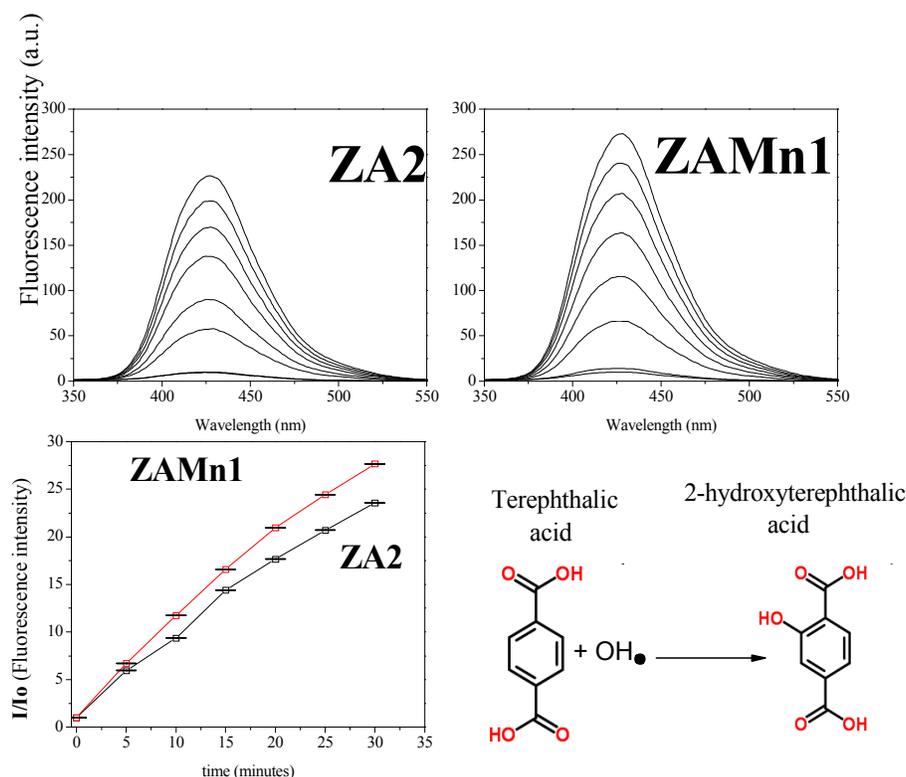
La **fig. 4.32 a**, muestra de degradación de fenol con la muestra ZA2 en presencia de  $O_2$ , en la **Fig. 4.31 b** se muestra la degradación sin  $O_2$ . Como puede observarse la degradación de fenol es análoga en ambos casos e incluso es mejor cuando la fuente de  $O_2$  es omitida dentro del sistema. Esto sugiere que el  $O_2$  no es determinante durante el proceso fotocatalítico e incluso podría no participar en este con lo cual el  $O_2$  puede no ser el captor de electrones fotogenerados adecuado para este tipo de materiales y por lo tanto no es necesaria la fuente de  $O_2$ . Por otro lado la evaluación del material ZAMn1 realizada bajo las mismas condiciones se muestra en la **fig. 4.32 c y d** respectivamente. Se observó que la degradación con la muestra ZAMn1 en condiciones aeróbicas (**Fig. 4.32. c**) fue mayor que con el material ZA2 lo que representa una mayor actividad fotocatalítica debido a la presencia de Mn. De igual manera en la muestra ZAMn1 en

condiciones anaeróbicas (sin O<sub>2</sub>) la degradación de fenol fue notablemente mayor que en la muestra ZA2. En condiciones anaeróbicas y aeróbicas, el material ZAMn1 presentó prácticamente la misma capacidad para degradar fenol. Como puede observarse en los espectros de la [figura 4.32](#), bajo condiciones aeróbicas, la presencia de una fuente de O<sub>2</sub> produce la aparición de un mayor contenido de intermediarios como se observa a 235 y 290 nm atribuido a la formación de benzoquinonas e hidroquinonas principalmente; mientras que en el sistema sin fuente de O<sub>2</sub> la formación de estos intermediario es prácticamente despreciable. Para corroborar la degradación en condiciones anaeróbicas, se realizó la degradación de fenol burbujeando N<sub>2</sub> dentro del sistema de reacción. La representación gráfica de la degradación de fenol como una función del tiempo se muestra en la [figura 4.33](#). En ambos caso, sin O<sub>2</sub> y con burbujeo de N<sub>2</sub> se observó una mejora en el comportamiento durante la degradación de fenol e inclusive asegurando el medio anaeróbico se mejora la capacidad de degradación. Desafortunadamente no existen estudios previos que aporten indicios de las posibles especies que estén actuando como captores de los electrones fotogenerados para recuperar la electroneutralidad del material. Estos resultados demostraron la factibilidad del material ZAMn1 para emplearlo bajo condiciones anaeróbicas y sin rigurosa necesidad de emplear una fuente de O<sub>2</sub> y atribuyendo el incremento de la actividad a la presencia de Mn actuando como un separador de cargas fotogeneradas



**Fig. 4.33.** Comparación de la evaluación fotocatalítica de los materiales ZA2 y ZAMn1 en la degradación de fenol bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas.

De igual manera la generación in situ de radicales  $\text{OH}\bullet$  fue determinada sin una fuente de  $\text{O}_2$ . En la **Fig. 4.34** se muestran los resultados obtenidos para la detección de radicales de las muestras ZA2 y ZAMn1 sin fuente de  $\text{O}_2$  en el sistema de reacción. En esta figura puede observarse una comparación de los espectros de fluorescencia correspondiente a la formación del ácido 2-hidroxitereftálico como función del tiempo de radiación. La mayor intensidad se observó en las muestras obtenidas con el material ZAMn1. Sin embargo en ambos casos la formación de radicales  $\text{OH}\bullet$  es producida en ausencia de una fuente de  $\text{O}_2$ .



**Fig. 4.34.** Estudio de detección de la formación de radicales OH con los materiales ZA2 y ZAMn1 calcinados a 450 °C sin una fuente de O<sub>2</sub> dentro del sistema.

En el caso de la degradación de fenol con estos materiales, un primer orden cinético obtenido bajo el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [28] no fue que mejor se ajustó a los resultados obtenidos. Debido a su baja capacidad de adsorción de fenol en los materiales ZnAlMn, no se ajusta al modelo L-H [30-33] por lo cual algunos autores explican que no todos los experimentos fotocatalíticos pueden ser explicados por este modelo [33-36]. El modelo L-H es aplicable a reacciones que siguen los siguientes pasos: i) adsorción de las especies reactivas sobre la superficie del catalizador, ii) la reacción involucra las especies adsorbidas, iii) desorción de los productos de reacción.

En la propuesta del presente trabajo, las reacciones toman lugar fuera o en lugares muy próximos a la superficie del material [36-38]. Los materiales LDH en solución se encuentran recubiertos de un alto contenido de aniones OH en su superficie [51]. Para

un modelo de orden cinético cero, los parámetros cinéticos pueden estar relacionados con los radicales OH• producidos por el sólido [36-38,52]. El alto y constante contenido de OH en la superficie de los materiales HDL, le permite al sistema ser independiente de la concentración de OH en la superficie, ya que se mantiene constante. Esto es congruente con la condición para producir radicales OH• en la superficie de un fotocatalizador de manera continua. Asumiendo que los radicales OH generados reaccionan rápidamente con las moléculas de fenol del medio, la degradación puede ser atribuida al ataque de estos radicales y puede ser monitoreado indirectamente mediante la desaparición de la molécula de fenol. Así en una aproximación al modelo de L-H, el recubrimiento de la superficie corresponde a los OH adsorbidos en la superficie del material HDL y la actividad fotocatalítica corresponde a la producción de OH• que reaccionan con las moléculas de fenol oxidándolas. De esta manera un orden cinético cero fue el que mejor se ajusta a los resultados obtenidos con los materiales ZA2 y ZAMn1 bajo una aproximación al modelo de L-H donde la desaparición de la concentración de fenol es una medida indirecta de los OH• producidos. El ajuste lineal fue obtenido empleando la ecuación 4.1

$$\frac{C}{C_0} = \frac{K_{app}}{C_0} t + 1 \dots \text{ecuación 4.6}$$

donde,  $C$  es la concentración de fenol al tiempo  $t$ ,  $C_0$  es la concentración inicial de fenol después del posible equilibrio de adsorción-desorción,  $t$  es el tiempo y  $K_{app}$  es la constante aparente de la reacción. Los parámetros cinéticos cálculos se muestran en la **tabla 4.9**.

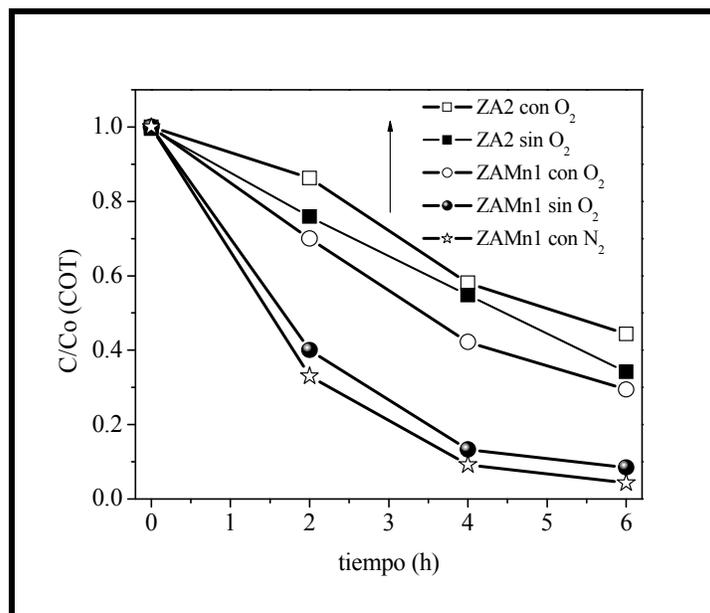
**Tabla 4.9.** Constante de reacción, obtenida para la degradación de fenol en condiciones aeróbicas (con O<sub>2</sub>) y anaeróbicas ( sin O<sub>2</sub>, con N<sub>2</sub>) para un modelo lineal de orden cero y porcentaje de degradación.

<b>muestra</b>	$K_{app} (\pm 0.0002 \text{ mmolL}^{-1}\text{h}^{-1})$		<b>% degradado (6h) (<math>\pm 1</math>)</b>	
	$\frac{C}{C_0} = \frac{K_{app}}{C_0} t + 1$			
	con O <sub>2</sub>	sin O <sub>2</sub>	con O <sub>2</sub>	sin O <sub>2</sub>
<b>ZA2</b>	0.0508	0.0614	80	90
<b>ZAMn1</b>	0.0603	0.0685 con N <sub>2</sub> 0.1401	85	99 con N <sub>2</sub> 99

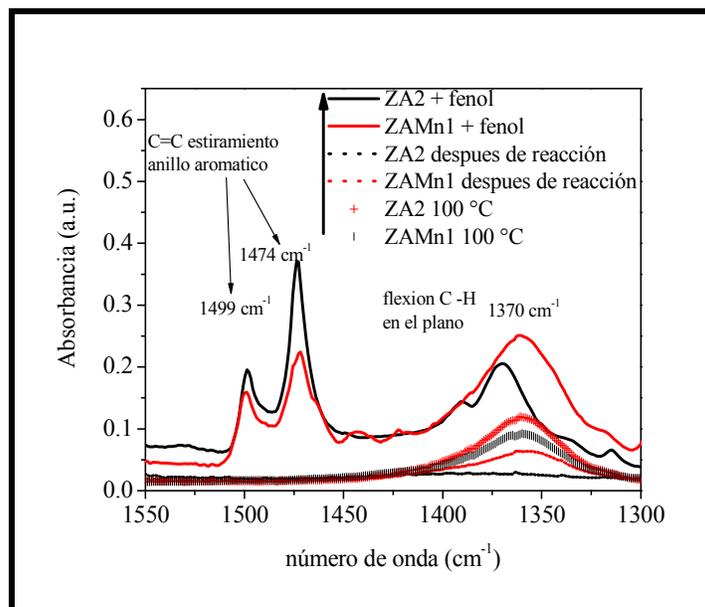
De acuerdo con los resultados la degradación en condiciones aeróbicas y anaeróbicas son muy similares por lo que la presencia de una fuente de O<sub>2</sub> aparentemente no es necesaria incluso bajo condiciones anaeróbicas la actividad fotocatalítica es ligeramente mejorada. Los porcentajes de degradación después de 6 h de iluminación alcanzan 80 y 85 % en la reacciones con O<sub>2</sub>, mientras que en las reacciones sin O<sub>2</sub> se alcanza el 99% de degradación con ambos materiales. Por otro lado, en los estudios de carbono orgánico total, la muestra ZAMn1 alcanzo un porcentaje de mineralización de 90%, sin fuente de O<sub>2</sub> y 70% con O<sub>2</sub>. La muestra ZA2 alcanzó un 66% sin O<sub>2</sub> y solo un 55% con O<sub>2</sub>. En estos resultados se pudo observar el efecto de la incorporación de Mn como dopante, el cual mejora, mejorando la capacidad oxidante del material ZnAl HDL bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas, **figura 4.35**.

Para confirmar la eliminación de fenol los sólidos empleados en la reacción fueron recuperados secados a 100°C y analizados por espectroscopia infraroja. La comparación entre los materiales secados a 100°C y las muestras recuperadas después de la reacción junto con las muestras de referencia se muestran en la **figura. 4.36**. Como se puede observar la vibraciones que aparecen a 1499 y 1474 cm<sup>-1</sup> correspondientes a vibraciones C=C del anillo aromático solo aparecen en las muestras de referencia ZA2+ fenol y

ZAMn1 + fenol. Tanto en la muestra recuperada y las secadas a 100°C después de la síntesis solo aparece la señal a 1370 cm<sup>-1</sup> correspondiente la vibración de estiramiento del grupo C-H de la muestras hidroxiladas. Esta confirma la efectiva eliminación de fenol del medio.



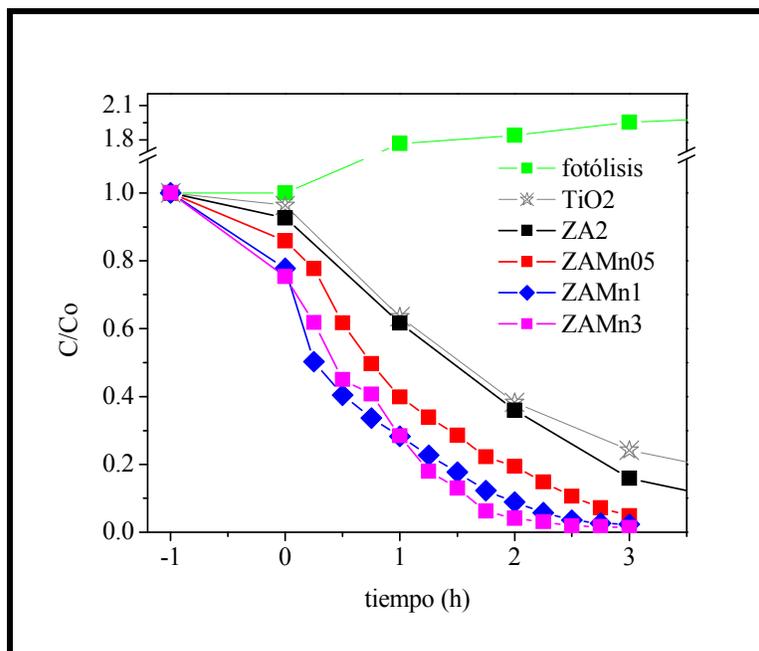
**Figura 4.35.** Resultados de carbono orgánico total de la degradación de fenol obtenidos con las muestras ZA2 y ZAMn1



**Figura 4.36.** Espectros infrarrojos de las muestras ZA1 y ZAMn1 secadas a 100 °C después de la síntesis y recuperadas después de la degradación fotocatalítica de fenol.

#### 4.3.13 Evaluación fotocatalítica de los materiales en la degradación de 4clorofenol ZAMn

La actividad fotocatalítica de los materiales ZAMn también fue evaluada en un compuesto fenólico diferente, el 4clorofenol (4Clfenol) en condiciones aeróbicas y a la misma concentración de fenol 0.425 mmol/L para asegurar una comparación manteniendo constante el número de moléculas. Los resultados de actividad obtenidos se muestran en la **figura 4.37**. En la gráfica se observa que en ausencia de catalizador (fotólisis) se observó un incremento de la relación  $C/C_0$  al igual que en el caso de fenol atribuido a la formación de un complejo polimérico el cual no aparece en presencia de sólido [19]. Antes de iniciar la reacción los materiales se dispersaron en la solución de 4clorofenol y se mantuvo en la oscuridad por 4 h para permitir el equilibrio de adsorción-desorción.



**Figura 4.37.** Degradación de 4clorofenol en condiciones aeróbicas con los materiales ZAMn calcinados a 450°C y TiO<sub>2</sub>-p25 como referencia comercial.

A diferencia de fenol, un contenido considerable de 4clorofenol (abreviado como 4Clfenol) fue adsorbido durante el periodo de adsorción-desorción en la oscuridad, el

contenido de 4Clfenol adsorbido se reporta en la **tabla 4.10**. Como se puede observar, la cantidad de 4Clfenol adsorbido incrementa con el contenido de Mn. El comportamiento para la degradación de 4Clfenol mostrado en la fig. 4.36 indicó que el material más activo fue el ZAMn1 así como el ZAMn1, sin embargo para el material ZAMn1 la composición es similar a la obtenida en ZAMn1 por lo que la puede atribuirse la actividad a un mismo tipo de muestra. La degradación con los materiales con Mn alcanzo un 95-99% después de 3 h de radiación, mientras que el TiO<sub>2</sub> fue superado por todas la muestras y alcanzó solo un 76% de degradación.

**Tabla 4.10.** Contenido de 4Clfenol adsorbido, constante cinética de reacción y % degradado con las muestras calcinadas 450°C.

muestra	4Clfenol Adsorbido [ mmol/L]	4Clfenol Primer orden cinético $k$ (h <sup>-1</sup> )	% degradado 4Clfenol (3 horas)
TiO <sub>2</sub>	0.02 (3.7 %)	440 x10 <sup>-3</sup>	76
ZA2	0.05 (7.4 %)	607 x10 <sup>-3</sup>	84
ZAMn05	0.09 (14.2 %)	916 x10 <sup>-3</sup>	95
ZAMn1	0.15 (22.2 %)	1208 x10 <sup>-3</sup>	98
ZAMn3	0.17 (24.7 %)	1290 x10 <sup>-3</sup>	99

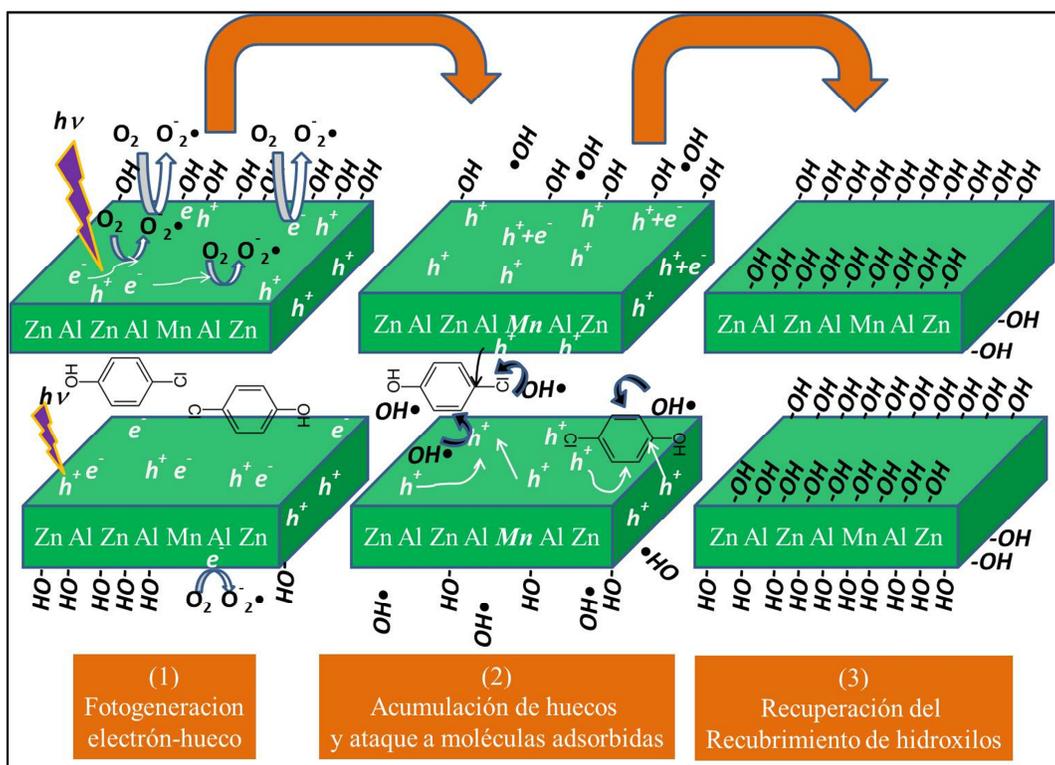
La degradación de 4Clfenol cumple con los requerimientos para emplear el modelo L-H y determinar los parámetros cinéticos. En este caso el mejor ajuste de la curva en la **Figura 4.37**. es un ajuste de primer orden bajo el modelo L-H usando la ecuación 4.7

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app}t \dots \text{ecuación 4.7}$$

donde  $C_0$  es la concentración inicial después de alcanzar el equilibrio de adsorción,  $K_{app}$  es la constante aparente de la reacción la cual puede ser calculada del ajuste lineal graficando  $\ln(C_0/C)$  vs  $t$ , y  $C$  es la concentración de 4Clfenol remanente al tiempo  $t$ . La constante cinética calculada está reportada en la **tabla 4.10**. Los valores obtenidos para los materiales con Mn variaron de 2.07 a 2.92 veces más grandes que el TiO<sub>2</sub> y de 1.5 a 2.12 veces mayores que ZA2. En analogía con la degradación de fenol es destacable que la degradación de 4Clfenol se lleva a cabo en aproximadamente la mitad del tiempo necesario para degradar el fenol.

Como ya se ha mencionado, los radicales OH• son altamente reactivos con los compuestos orgánicos y a estos se les atribuye la capacidad de degradación de los fotocatalizadores. Actualmente en la literatura es aceptado que las especies intermediarias activas durante la reacción incluye los huecos fotogenerados ( $h^+$ ), los radicales OH• y el radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones anaeróbicas [24,53]. Así entonces los  $h^+$  pueden reaccionar directamente con las moléculas orgánicas adsorbidas en la superficie del material o con los aniones OH y moléculas de H<sub>2</sub>O formando radicales [24,27,54-56]. Los electrones fotogenerados  $e^-$  pueden ser capturados por las moléculas de O<sub>2</sub> adsorbidas en la superficie y formar el radical  $O_2^{\cdot-}$  el cual subsecuentemente reacciona con la moléculas de agua del medio para generar peróxido de hidrógeno y con la radiación de constante, la descomposición de este peróxido formando más radicales [24,53]. En el caso de los materiales HDL ZAMn empleados en la degradación de 4Clfenol, se propone que los electrones fotogenerados pueden ser atrapados por O<sub>2</sub> adsorbido en la superficie del material o por los Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, **Figura 4.38 paso (1)**. A su vez, los Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> pueden transferir los  $e^-$  capturados hacia el O<sub>2</sub> que forma el radical superóxido. Por otro lado los huecos fotogenerados pueden ser capturados por Mn<sup>2+</sup> o por el Mn<sup>3+</sup> evitando la

recombinación de los  $e^-$  y su movilidad. La continua radiación sobre los materiales produce un acumulamiento de  $h^+$  en el material, los cuales pueden migrar hacia la superficie **Figura 4.38 paso (2)**. Estos  $h^+$  pueden oxidar las especies adsorbidas en la superficie del material. Los huecos que llegan a la superficie pueden oxidar a las moléculas de 4clfenol adsorbidas así como a los OH para formar radicales  $OH\bullet$  que subsecuentemente también pueden atacar a las moléculas de 4Clfenol.



**Figura 4.38.** Mecanismo propuesto para la degradación de 4Clfenol con los materiales ZAMn calcinados a 450°C.

Gracias a esta capacidad de ataque de los  $h^+$  se puede atribuir un reducción del tiempo necesario para degradar este compuesto fenólico comparado con el fenol mediante u efecto sinérgico de entre  $h^+$  y  $OH\bullet$ . Por último los OH desprendidos de la superficie del solido se recuperan fácilmente gracias a la presencia de los materiales en medio acuoso **Figura 4.38 paso (3)**. La continua radiación sobre los materiales produce que las

especies de Mn se encuentren en un cambio dinámico de estados de oxidación gracias al intercambio de carga con las especies de la superficie cediendo o recibiendo carga electrónica como se propuso en el mecanismo de la degradación de fenol. Ambos procesos, ataque de hidroxilo y ataque de los huecos hacia el 4Clfenol adsorbido acelera la degradación del compuesto

### Referencias

- [1] S. P Newman, W. Jones, P. O'Connor, D. N. Stamires, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 153-155
- [2] A. S. Bookin, V. A. Drits, *Clays Clay Miner.* 41 (1993) 551-557.
- [3] A. S. Bookin, V. I. Cherkashin, V. A. Drits *Clays Clay Miner.* 41 (1993) 558-564.
- [4] D. Carrizo, M. del Arco, E. García-López, G. Marci, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 342-343 (2011) 83-90.
- [5] W. Meng, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *J. Porous Mater.* 11 (2004) 97-105.
- [6] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernández, J. A. L. Díaz-Góngora, R. Gómez, *Catal Today* 150 (2010) 353-357.
- [7] G. Fan, W. Sun, H. Wang, F. Li, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 467-474.
- [8] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, *J. Catal.* 279 (2011) 123-135.
- [9] E. Martín del Campo, J. S. Valente, T. Pávon, R. Romero, A. Mantilla, R. Natividad, *J. Catal.* 50 (2011) 11544-11552.
- [10] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernández, J. A. L. Díaz-Góngora, R. Gómez, *Catal. Today* 148 (2009) 119-123.
- [11] K. Dutta, S. Das, A. Pramanik, *J. Colloid Interface Sci.* 366 (2012) 28-36.
- [12] E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. V. Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 296-304.
- [13] J. S. Valente, F. Tzompantzi, J. Pince J. G. H Cortez, R. Gómez, *J. Catal.* 90 (2009) 330-338.
- [14] F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Bañuelos, J. L. Fernández, R. Gómez, *J. Catal.* 54 (2011) 257-263.
- [15] S. Velu, N. Shah, T. M. Jyothi, S. Sivasanker, *Microporous Mesoporous Mater.* 33 (1999) 61-75.
- [16] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Second Edition, Addison-Wesley publishing company, Inc. USA, 1978, pp 501-505.
- [17] P. Benito, I. Guinea, F. M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 292-302.
- [18] R. López, R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1-7.
- [19] H. Chun H, W. Yizhong, T. Hongxiao, *Chemosphere* 41, (200) 1205-1209
- [20] K. Dutta, S. Das, A. Pramanik, *J. Colloid Interface Sci.* 366 (2012) 28-36
- [22] F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Bañuelos, J. L. Fernández, R. Gómez, *Top. Catal.* 54 (2011) 257-263.
- [23] T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka *Appl. Catal., A.* 325 (2007) 105-111
- [24] X. Wang, P. Wu, Y. Lu, Z. Huang, N. Zhu, C. Lin, Z. Dang, *Sep. Purif. Technol.* 132 (2014) 195-205.
- [25] K. Mori, H. Yamashita, M. Anpo, *RSC advances* 2 (2012) 3165-3172
- [26] M. Anpo, *J. CO2 Util.* 1 (2013) 8-17.
- [27] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 207-210.
- [28] J. M. Hermann, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
- [30] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *Catal. Commun.* 9 (2008) 82-84.
- [31] A. Mills, J. Wang, D. F. Ollis, *J. Catal.* 243 (2006) 1-6.
- [32] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, *Appl. Catal., B* 79 (2008) 108-109.
- [33] D. F. Ollis, *Top. Catal.* 35 (2005) 217-223.
- [33] O. Tokode, R. Prabhu, L. A. Lawton, Peter K. J. Robertson, *Appl. Catal., B* 156-157 (2014) 398-403.
- [34] P. K. J. Robertson, L. A. Lawton, B. Münch, J. Rouzade, *Chem. Commun.* (1997) 393-394.

- [35] S. Valencia, F. Cataño, L. Rios, G. Restrepo, J. Marín, *Appl. Catal., B* 104 (2011) 300-304.
- [36] S. Upadhyaya, D. Ollis, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2625-2631.
- [37] M. Liu, Y. Lu, L. Ma, D. Jing, L. Gou, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 730-36.
- [38] G. Wakefield, S. Lipscomb, E. Holland, J. Knowland, *Photochem. Photobiol. Sci.* 3 (2004) 648-652.
- [39] E. B. Gracien, J. Shen, X. R Sun, D. Liu, M. Li, S.D. Yao, J. Sun, *Thin Solid Films* 115 (2007) 5287-5297.
- [40] R. Ullah, J. Dutta, *J. Hazard. Mater* 156 (2008) 194-200.
- [41] Y. Xu, B. Lei, L. Gou, W. Zhou, Y. Liu, *J. Hazard. Mater* 160 (2008) 78-82.
- [42] L. Zhang, D. He, P. Jian, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1414-1416.
- [43] L. Gomathi-Devi, N. Kottam, S.G. Kumar, *J. Phys. Chem, C* 113 (2009) 15593-15601.
- [44] L. Gomathi-Devi, S. G. Kumar, B. N. Murthy, N. Kottam, *Catal Commun.* 10 (2009) 794-798.
- [45] S. Paul, P. Chetri, A. Choudhury, *J. Alloyd Compd.* 583 (2014) 578-586.
- [46] J. Kim, Y. Park, H. Park, *Int. J. Photoenergy* (2014) doi: 10.1155/2014/324859
- [47] J. Kim, W. Choi, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1042-1045.
- [48] A.A. El-Moneim, *Int. J Hydrogen Energy* 36 (2011) 13398-13406.
- [49] F. Li, Zhang, D.G. Evans, X. Duan, *Colloids Surf.,A* 244 (2004) 167-177.
- [50] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A.R. Gerson, R. St. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717-2730.
- [51] S. K. You, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 7 (1995) 348-354.
- [52] G. Sivalingam, K. Nagaveni, M. S. Hegde, G. Madras, *Appl. Catal., B* 42 (2003) 23-28.
- [53] T. Hirakawa, K. Yawata, Y. Nosaka. *Appl. Catal., A.* 325 (2007) 105-111
- [54] L. Sun, J. R. Bolton *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 4127-4134.
- [55] G. Sivalingam, K. Nagaveni, M. S. Hegde, G. Madras, *Appl. Catal., B* 42 (2003) 23-28
- [56] C. Y. Chang, Y.H. Hsieh, L. Hsieh, K. S. Yao, T. C. Cheng, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 897-903.

### Conclusiones

- ✓ La capacidad de absorción fotónica de los materiales Hidróxidos Dobles Laminares HDL a base de ZnAl es mayor que en materiales MgAl gracias a las propiedades ópticas que le confiere la presencia de Zn a estos compuestos hidroxilados.
- ✓ La presencia Zn promueve la capacidad de absorción fotónica de los materiales hacia HDL de ZnAl hacia la región del azul, ampliando la región del espectro en el éstos materiales pueden ser empleados como materiales fotoactivos.
- ✓ En materiales los HDL de ZnAl la obtención de una composición cercana a los valores nominales se obtiene satisfactoriamente por el método de síntesis de coprecipitación.
- ✓ La incorporación isomórfica de un catión dopante como el Mn, se logra satisfactoriamente en materiales ZnAl. En estos materiales se preserva la estructura laminar con una alta cristalinidad. Por el contrario, en materiales HDL de MgAl la incorporación de Mn reduce su cristalinidad.
- ✓ Los mecanismos de activación de materiales HDL ZnAl y MgAl son diferentes. Los materiales ZnAl pueden ser fotoactivados mediante un mecanismo análogo al de una fotorreacción sensitizada, en donde la excitación inicial se lleva a cabo en el catalizador. En los materiales MgAl la excitación inicial se lleva a cabo en las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador en mecanismo análogo al de una fotorreacción catalizada.
- ✓ Los materiales ZnAl presentan mejor actividad fotocatalítica que los materiales de MgAl gracias a que la activación del material depende principalmente de la capacidad de absorción de la radiación de activación (UV 254nm).

- ✓ La incorporación de Mn como agente dopante incrementa significativamente las propiedades ópticas de los materiales HDL de ZnAl y preservan la estructura con buena cristalinidad y composición.
- ✓ La presencia de Mn dentro de la estructura HDL de ZnAl promueve un incremento de la actividad fotocatalítica, que se atribuye principalmente a la habilidad de separar las cargas fotogeneradas cuando se encuentra presente como dopante y en una mezcla de estados de oxidación.

### Perspectivas

- Realizar el estudio análogo de los materiales MgAl dopados con Mn para entender el posible papel del Mn en la actividad fotocatalítica pudiendo actuar como un sitio fotoactivo del material HDL.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales ZnAl dopados con Mn en reacciones de reducción como producción de H<sub>2</sub> y reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>.
- Evaluar la capacidad de los materiales ZnAlMn para actuar como material soporte de otros materiales fotocatalíticamente activo a fin de emplearlo como un cocatalizador o para formar heterojunciones.
- Aplicar los materiales ZnAlMn en una estrategia dual para aprovechar los contaminantes orgánicos presentes en medio acuoso actuando como moléculas de sacrificio para la producción de fuentes alternas de energía, degradación de contaminantes para la producción de H<sub>2</sub>.
- Realizar un estudio completamente catalítico para lo cual será necesario determinar el modelo cinético de la reacción de degradación y/o reducción.
- Aplicar los materiales ZnAlMn en la formación de celda fotosensitizadas para la captura de radiación solar.

## PUBLICACIONES

Publicaciones generadas en el trascurso del proyecto doctoral

Publicaciones incluidas en la tesis

- A. Mantilla, G. J. Acatitla, **G. Morales Mendoza**, F. Tzompantzi, R. Gómez, “*Photoassisted Degradation of 4-chlorophenol and p-Cresol using MgAl Hydrotalcites*” Ind. Chem. Res. 50 (2011) 2762-2767.
- **Getsemani Morales-Mendoza**, Francisco Tzompantzi, Cinthia García Mendoza, Rosendo López, Verónica De la Luz, Soo-Wohn Lee, Tae-Ho Kim, Leticia M. Torres Martínez, Ricardo Gómez, “*Mn-doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts for the 4-chlorophenol photodegradation*” Appl. Clay Sci. 118 (2015) 38-47.

Publicaciones relacionadas con el proyecto doctoral de la tesis

- Margarita Sanchez Dominguez, **Getsemani Morales Mendoza**, Maria. J. Rodríguez-Vargas, Claudia C. Ibarra Malo, Arturo A. Rodríguez-Rodríguez, Andrea V. Vela González, S.A. Pérez-García, Ricardo Gomez. “*Synthesis of Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by the novel oil-in-water (O/W) microemulsion method and their use for the photocatalytic degradation of phenol*” J. Environ. Chem., Eng. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.010>  
Aceptado
- Angeles Mantilla, Guadalupe Valverde-Aguilar, Víctor Suárez, Elizabeth Navarro-Cerón, Rodrigo Rodríguez, Francisco Tzompantzi, **Getsemani Morales-Mendoza**, “*Effect of the Method of Synthesis in the Photoactivity of TiO<sub>2</sub>-Co and TiO<sub>2</sub>-CoCe Materials*” J. NanoSci. Nanotechnol. 15 (2015) 7272-7274.

Trabajos sometidos a revisión para publicación

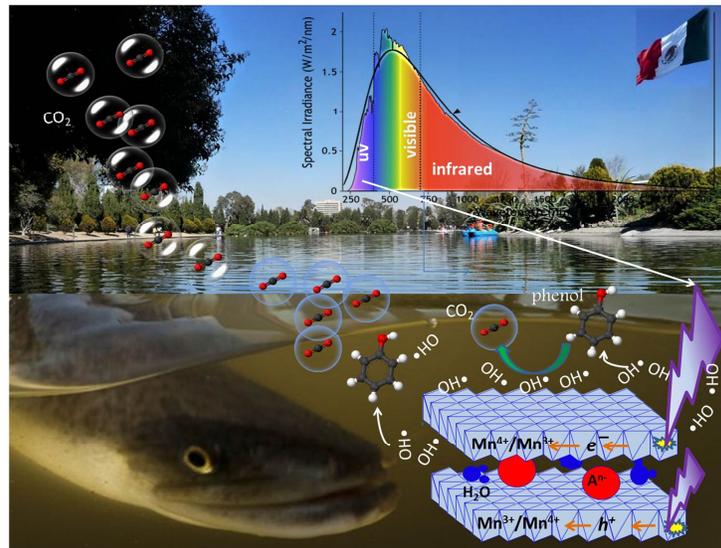
- **Getsemani Morales-Mendoza**, Mayra Alvarez-Lemus, Rosendo Lopez, Francisco Tzompantzi, Rajesh Adhikari, Soo Wohn Lee, Leticia M. Torres-Martínez, Ricardo Gómez “*Combination of Mn oxidation states improves the photocatalytic degradation of phenol with ZnAl LDH materials without a source of O<sub>2</sub> in the reaction system*” Catalysis Today, sometido , en revision (R1)
- M. Suárez-Quezada, G. Romero-Ortiz, V. Suárez, **G. Morales-Mendoza**, E. Navarro Cerón, L. Lartundo-Rojas, F. Tzompantzi, S. Robles , R. Gómez and A. Mantilla, “*Photodegradation of phenol using reconstructed Ce doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts*” Catalysis Today, sometido , en revision (R1)

- Alejandro Pérez-Larios, Agileo Hernández-Gordillo, Getsemani Morales-Mendoza, Luis Lartundo-Rojas, Ángeles Mantilla, Ricardo Gómez, “*Enhancing the H<sub>2</sub> evolution from water-methanol solution using Mn<sup>2+</sup>-Mn<sup>+3</sup>- Mn<sup>4+</sup> redox species of Mn- doped TiO<sub>2</sub> sol-gel photocatalysts*” *Catalysis Today*, sometido, en revision (R1)

### Publicaciones adicionales

- Tzompantzi, Y. Carrera, **G. Morales-Mendoza**, G. Valverde-Aguilar, A. Mantilla, “*ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layered double hydroxides as catalysts precursors for the esterification of oleic acid fatty grass at low temperature*” *Catal. Today* 212 (2013) 164-168.
  
- Angeles Mantilla, Francisco Tzompantzi, **Getsemaní Morales-Mendoza**, Gabriela Jácome-Acatitla, Ricardo Gómez, “*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phosphated Green Catalysts with High Selectivity to Ecological Gasoline C<sub>8</sub>= by Dimerization of Isobutene*” *J. NanoSci. Nanotechnol.* 15 (2015) 7254-7261.

*“El problema de entender los procesos fotocatalíticos, más allá de encontrar las leyes físicas y químicas que los gobiernan, es descubrir cómo aprovecharlos para nuestro beneficio y cómo transmitir ese conocimiento a nuestra sociedad, para así dejar de lastimar el único punto en el universo que la creación, hasta ahora, nos ha otorgado para sobrevivir. ”*



## GETMOME

Getsemani Morales Mendoza

Diciembre 2015



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
Unidad Iztapalapa

Fecha : 08/12/2015

Página : 1/1

#### CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE DISERTACIÓN PÚBLICA de DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA) del alumno GETSEMANI MORALES MENDOZA, matrícula 210180537, quien cumplió con los 328 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha catorce de diciembre del 2015 presentó la DEFENSA de su DISERTACIÓN PÚBLICA cuya denominación es:

ESTUDIO DE LOS MATERIALES HIDROXIDOS DOBLE LAMINARES (HDL) COMO FOTOCATALIZADORES PARA LA DEGRADACION DE COMPUESTOS FENOLICOS PRESENTES EN MEDIO ACUOSO

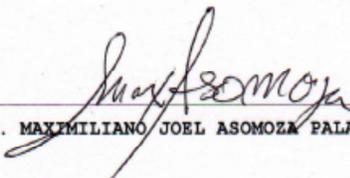
Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 180 créditos y el programa consta de 483 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

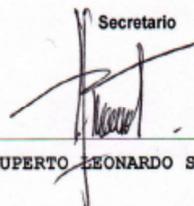
Aprobar

#### JURADO

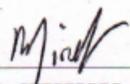
Presidente

  
DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

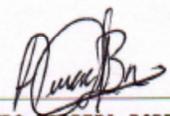
Secretario

  
DR. RUPERTO LEONARDO SALGADO JUAREZ

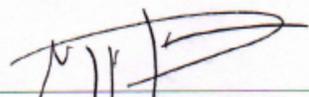
Vocal

  
DRA. MIRELLA GUTIERREZ ARZALUZ

Vocal

  
DR. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ

Vocal

  
DRA. MARGARITA SANCHEZ DOMINGUEZ



ESTUDIO DE LOS MATERIALES  
HIDROXIDOS DOBLE LAMINARES  
(HDL) COMO FOTOCATALIZADORES  
PARA LA DEGRADACION DE  
COMPUESTOS FENOLICOS  
PRESENTES EN MEDIO ACUOSO

En México, D.F., se presentaron a las 15:00 horas del día 14 del mes de diciembre del año 2015 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS  
DRA. MIRELLA GUTIERREZ ARZALUZ  
DR. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ  
DRA. MARGARITA SANCHEZ DOMINGUEZ  
DR. RUPERTO LEONARDO SALGADO JUAREZ



GETSEMANI MORALES MENDOZA  
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)  
DE: GETSEMANI MORALES MENDOZA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

*Aprobar*

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

VOCAL

DRA. MIRELLA GUTIERREZ ARZALUZ

VOCAL

DR. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ

VOCAL

DRA. MARGARITA SANCHEZ DOMINGUEZ

SECRETARIO

DR. RUPERTO LEONARDO SALGADO JUAREZ