

Síntesis y caracterización de Al_2O_3 modificado con impurezas de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ aplicado en la fotodegradación de contaminantes fenólicos usando luz UV

Posgrado en Ciencias (Química)

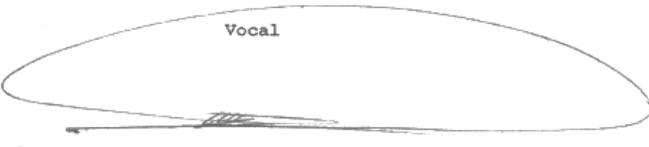
Tesis que presenta:
Q. Yanet Piña Pérez

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Química)

Con la asesoría del:

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

JURADO

Presidente	Secretario
 DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS	 DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ
Vocal	Vocal
 DR. RUBEN ARROYO MURILLO	 DR. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ
Vocal	
 DR. MANUEL SANCHEZ CANTU	

Ciudad de México, 18 de mayo del 2018.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00146

Matrícula: 2131800338

Síntesis y caracterización de Al_2O_3 modificado con impurezas de Ce^{4+}/Ce^{3+} aplicado en la fotodegradación de contaminantes fenólicos usando luz UV

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 18 del mes de mayo del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS
DR. RUBEN ARROYO MURILLO
DR. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ
DR. MANUEL SANCHEZ CANTU
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ



YANET PIÑA PÉREZ
ALUMNA

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:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: YANET PIÑA PÉREZ

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 a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

VOCAL

DR. RUBEN ARROYO MURILLO

VOCAL

DR. ARTURO BARRERA RODRIGUEZ

VOCAL

DR. MANUEL SANCHEZ CANTU

SECRETARIO

DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

Agradecimientos

En primera instancia agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por las facilitar sus instalaciones, laboratorios y equipos para poder concluir mis estudios de doctorado, y a CONACYT por la beca otorgada durante el desarrollo de este proyecto de investigación (CVU y No. Becario 507712/286023).

Le agradezco a mi director de tesis el Dr. Francisco Tzompantzi y al Dr. Ricardo Gómez por su dedicación, amplia experiencia y conocimiento transmitido a lo largo de mi permanencia en las instalaciones del laboratorio de ecocatálisis.

A los miembros del jurado Dr. Maximiliano Joel Asomoza Palacios, Dr. Miguel Ángel García Sánchez, Dr. Rubén Arroyo Murillo, Dr. Manuel Sánchez Cantú y al Dr. Arturo Barrera González por su interés en este tema de investigación, además de sus valiosas observaciones y sugerencias para el mejoramiento del presente trabajo.

Al comité conformado por el Dr. Raúl Pérez Hernández y por el Dr. Rubén Arroyo Murillo que le dieron seguimiento a este trabajo desde sus inicios y hasta su culminación. Y al Dr. Próspero Aceveda Peña por su colaboración en las pruebas foto-electroquímicas.

A todos mis compañeros del laboratorio que me han brindado su amistad, su confianza y sus conocimientos, siempre los voy a recordar.

A mi Tavo por su apoyo incondicional por su amistad y su cariño. Le agradezco a mi familia que siempre me ha apoyado y han estado conmigo en los momentos más importantes de mi vida, por sus valiosos consejos, por su ejemplo y por todo lo que me han brindado, a mi mamá Hortencia, a mi papá Luis y a mis hermanitos Luis Enrique y Aritzel que son la alegría de mi vida.

Índice

	Página
Resumen	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
Objetivos.....	5
Capítulo 1. Antecedentes.....	7
1.1. Contaminantes Fenólicos	9
1.2. Procesos de Oxidación Avanzada	11
1.3. Principio de Fotocatálisis.....	13
1.4. Materiales No-Semiconductores Aplicados en Fotocatálisis.....	16
1.5. Proceso de Sensibilización en Materiales de tipo Aislante.....	17
1.6. Generalidades del Al ₂ O ₃	19
1.7. Generalidades del Cerio.....	22
1.8. Método de Síntesis Sol-Gel	23
Capítulo 2. Experimental.....	27
2.1. Síntesis de los Materiales por el Método Sol-Gel.....	29
2.2. Técnicas de Caracterización	31
2.2.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido	31
2.2.2. Difracción de Rayos X	31
2.2.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.....	31
2.2.4. Adsorción-Desorción de N ₂ a -196 °C	31
2.2.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa	32
2.2.6. Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X	32
2.2.7. Caracterización Foto-Electroquímica: Curvas Mott-Shottky, Potencial de Circuito Abierto y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	32
2.3. Pruebas Fotocatalíticas.....	33
Capítulo 3. Resultados y Discusión	37
3.1. Caracterización de los Materiales	39



3.1.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido	39
3.1.2. Difracción de Rayos X	42
3.1.3. Propiedades Texturales	43
3.1.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa	46
3.1.5. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva	49
3.1.6. Caracterización Foto-Electroquímica.....	53
3.2. Evaluación Fotocatalítica.....	59
3.2.1. Mineralización de Contaminantes Fenólicos	59
3.2.2. Propuesta del Mecanismo de Reacción.....	68
Conclusiones.....	74
Perspectivas	75
Apéndice 1 (AP1). Técnicas de Caracterización	76
Bibliografía.....	94

Índice de Figuras

Fig. 1.1. Diagrama de los procesos de oxidación avanzada basados en los tratamientos de agua residual [9].	12
Fig. 1.2. Principales procesos de fotocatalisis en un semiconductor.	14
Fig. 1.3. Mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la oxidación de fenol en medio acuoso	15
Fig. 1.4. Mecanismo de reacción para la mineralización de fenol con Al_2O_3	19
Fig. 2.1. Esquema del proceso de síntesis sol-gel para la obtención de alúminas modificadas con cerio	30
Fig. 2.2. Reactor de fotocatalisis empleado para llevar a cabo la mineralización de contaminantes fenólicos	34
Fig. 3.1. Análisis TGA y DSC bajo atmósfera de aire de los materiales frescos: A. AC0 y B. AC5.....	40
Fig. 3.2. Espectroscopía FT-IR del material AC0 a diferentes temperaturas de calcinación a) 100, b) 200, c) 300 y d) 400 °C	41
Fig. 3.3. Difracción de rayos X de los materiales: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5. En el fondo de la figura se muestra el patrón de difracción típico de CeO_2 (COD 9009008).....	43
Fig. 3.4. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5.....	44
Fig. 3.5. Distribución de tamaño de poro de los materiales: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5	45
Fig. 3.6. $F(R)$ en función de la longitud de onda de: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5.....	48
Fig. 3.7. Gráfico de Tauc: estimación de la energía de banda prohibida para los materiales sintetizados: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5	49
Fig. 3.8. Espectro XPS: A. Espectro general de a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5, B. Espectro del orbital $Ce3d$ de a) AC05, b) AC1, c) AC3 y d) AC5, C. Deconvolución del espectro XPS del orbital $Ce3d$ de la muestra AC5 y D. Deconvolución del espectro XPS del orbital $O1s$ de la muestra AC5	50
Fig. 3.9. Espectro XPS del orbital $O1s$ de las muestras a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5	52

Fig. 3.10. Imagen SEM y espectro EDX mapeo elemental del material AC5.	52
Fig. 3.11. Curvas de Mott-Schottky medidas a una frecuencia de 1 kHz, en un electrolito 0.03 M KClO ₄ (pH neutro). Películas de los materiales: AC0, AC05, AC1, AC3 y AC5	54
Fig. 3.12. Variación de potencial de circuito abierto (OCP) en función del tiempo, de las películas formadas con los materiales sintetizados: AC0, AC05, AC1, AC3 y AC5. Se realizaron tres perturbaciones de “encendido” y “apagado” para evaluar la acumulación de electrones fotogenerados en el fotocatalizador	55
Fig. 3.13. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en la oscuridad (off) y bajo iluminación UV (on) de a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5	58
Fig. 3.14. A. Concentración relativa de carbono orgánico total (TOC) en función del tiempo de reacción. B. Porcentaje de mineralización de fenol a 180 min de reacción.	61
Fig. 3.15. Espectros UV-Vis de A. 4-clorofenol, B. fenol, C. p-cresol y D. 4-nitrofenol durante las reacciones fotocatalíticas empleando 200 mg de catalizador AC1 y 40 ppm de contaminante	62
Fig. 3.16. Espectros de absorción de los posibles productos intermediarios formados en el proceso de degradación de contaminantes fenólicos.....	63
Fig. 3.17. Concentración relativa de TOC durante el proceso fotocatalítico de las moléculas: 4-clorofenol, fenol, p-cresol y 4-nitrofenol empleando 200 mg del catalizador AC1 y 40 ppm de solución contaminante.	64
Fig. 3.18. Ciclos de reacción usando el material AC1 en una solución de 40 ppm de fenol seguido por TOC	65
Fig. 3.19. Mediciones de FT-IR después de la reacción fotocatalítica usando el material AC1. a) ciclo 1, b) ciclo 2 y c) ciclo 3. d) FT-IR de la mezcla mecánica de fenol/AC1 y e) molécula de fenol.	66
Fig. 3.20. A. Concentración relativa en función del tiempo de reacción, B. Cinética de orden cero y C. Constante cinética por gramo de catalizador en función de la masa de catalizador para el material AC1 calcinado a 400°C.....	67
Fig. 3.21. Espectros de fluorescencia de la prueba de producción de radicales hidroxilo A. Fotólisis de cumarina, y usando los fotocatalizadores: B. AC1, C. AC0 y D. TiO ₂ -P25 (Degussa).....	69
Fig. 3.22. Prueba de producción de radicales hidroxilos. Intensidad de fluorescencia (465 nm) en función del tiempo de iluminación con luz UV para la molécula de prueba cumarina	70
Fig. 3.23. Prueba fotocatalítica en ausencia y presencia de oxígeno en el medio de reacción para la fotodegradación de fenol con el material AC1	72
Fig. 3.24. Mecanismo de reacción que involucra la sensibilización de la molécula orgánica en la superficie de la alúmina dopada con Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	73

Fig. AP.1. Termograma de la descomposición de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Tomado de D.A. Skoog, sexta Ed., Principios de Análisis Instrumental).....	77
Fig. AP.2. Esquema representativo de la Ley de Bragg.....	79
Fig. AP.3. Representación de los diferentes tipos de vibraciones moleculares.	81
Fig. AP.4. Clasificación de las isotermas de fisisorción (Tomado de Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051-1069).....	83
Fig. AP.5. Clasificación de los lazos de histéresis (Tomado de Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051-1069)	85
Fig. AP.6. Representación de la reflexión difusa y especular en una superficie sólida.....	86
Fig. AP.7. Representación esquemática de las transiciones electrónicas a) directas, e b) indirectas (Tomado de J. Phys. Chem. B 103 (1999) 630-640)	88
Fig. AP.8. Representación del principio de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X..	89
Fig. AP.9. A. Esquema de un semiconductor tipo n mostrando las bandas de valencia y de conducción (BV y BC, respectivamente), la energía de banda prohibida (E_g), el nivel de Fermi (E_f), y los estados redox en solución (Ox y Red) con su correspondiente nivel de Fermi $E_{f(\text{redox})}$. B. Equilibrio electrónico entre el semiconductor tipo n y el par redox en solución. C. Caso en el que el semiconductor está en su potencial de banda plana [72]	93



Índice de Tablas

Tabla 1.1. Lista de la EPA de contaminantes fenólicos prioritarios.....	10
Tabla 1.2. Materiales no semiconductores para la degradación de moléculas orgánicas en fotocatalisis	16
Tabla 1.3. Formas polimórficas de la alúmina en función de la temperatura de calcinación [22].....	20
Tabla 3.1. Propiedades texturales y energía de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados	46
Tabla 3.2. Propiedades semiconductoras, E_{fb} y N_d , obtenidos a partir de las curvas de Mott-Schottky en la Fig. 3.11	54



Abreviaciones

EPA	Environmental Protection Agency	P _O	Presión de Saturación
FDA	Food and Drug Administration	XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
AOP	Advanced Oxidation Process	EDX	Dispersive Energy X-ray Spectroscopy
BV	Banda de Valencia	E_{fb}	Potencial de Banda Plana
BC	Banda de Conducción	EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
E_g	Energía de Banda Prohibida	OCP	Open Circuit Potential
$\cdot\text{OH}$	Radical Hidroxilo	C_{SC}	Capacitancia
$\text{O}_2\cdot^-$	Radical Superóxido	N_A	Número de Avogadro
-OH	Grupo Hidroxilo	N_d	Densidad de Donadores
UV	Ultravioleta	F	Constante de Faraday
h^+	Hueco	ϵ_R	Permitividad Relativa
e^-	Electrón	ϵ_0	Permitividad del Vacío
TGA	Thermogravimetric Analysis	E_m	Potencial en el que se llevó a cabo la medición
DSC	Differential Scanning Calorimetry	R	Constante del Gas Ideal
DRX	Difracción de Rayos X	T	Temperatura Absoluta en Kelvin
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	TOC	Total Organic Carbon
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	4-CF	4-clorofenol
BET	En honor a Brunauer, Emmett y Teller	4-NF	4-nitrofenol
BJH	En honor a Barrer, Joyner y Halenda	ITO	Óxido de estaño e indio

Resumen

En el presente trabajo de investigación se presenta la síntesis y caracterización de Al_2O_3 modificado con cerio aplicado a la mineralización de contaminantes fenólicos, por medio de la fotocatalisis heterogénea, usando como fuente de energía una lámpara UV que emite a 254 nm.

Los materiales Al_2O_3 dopados con $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (con contenidos de cerio de 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % en masa) fueron sintetizados por el método sol-gel. Se realizó la caracterización de los materiales por análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X, adsorción-desorción de N_2 , espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. También, se realizaron algunas pruebas electroquímicas para complementar la caracterización de los materiales y en base a los resultados se realizó la propuesta del mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico involucrado. Los materiales fueron aplicados en la fotodegradación de fenol usando luz UV. El fotocatalizador que contiene cerio al 1.0 % (etiquetado como **AC1**) fue el más activo comparado con las otras muestras sintetizadas. Este catalizador fue seleccionado para degradar otros derivados fenólicos como 4-clorofenol, p-cresol y 4-nitrofenol. Los materiales sintetizados por el método sol-gel mostraron mejor actividad que TiO_2 -P25 Degussa. Las reacciones de fotodegradación fueron seguidas por espectroscopía UV-Vis y carbono orgánico total. Se propone un mecanismo de reacción que involucra la sensibilización de la molécula orgánica sobre la superficie de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Abstract

In the present work, the synthesis and characterization of Al_2O_3 modified with cerium are presented, the materials were applied to the mineralization of phenolic pollutants through the heterogeneous photocatalysis, using as a source of light a Hg mercury lamp that emits at 254 nm.

The Al_2O_3 materials doped with $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (with cerium contents of 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0 wt. %) were synthesized by the sol-gel method. The materials were characterized by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray dispersive energy spectroscopy. Also, some electrochemical tests were carried out to complement the materials characterization, and the proposal of the reaction mechanism was made. The materials were applied in the phenol photodegradation using UV light. The photocatalyst containing cerium 1.0 wt. % (labeled as **AC1**) was the most photo-active compared to the other synthesized samples. This catalyst was selected to degrade other phenolic derivatives such as 4-chlorophenol, p-cresol and 4-nitrophenol. The materials synthesized by the sol-gel method showed better photo-activity than TiO_2 -P25 Degussa. The photodegradation reactions were followed by UV-Vis spectroscopy and total organic carbon (TOC). It was proposed a reaction mechanism that involves the sensitization of the organic molecule on the $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ surface.

Introducción

En la actualidad, existe un fuerte problema de contaminación debido al aumento progresivo de la población y al desarrollo de industrias que se encargan de la producción de consumibles y nuevas tecnologías que facilitan y hacen más cómoda la vida cotidiana, además de satisfacer las necesidades básicas del hombre. No obstante, en las industrias se generan desechos que son vertidos al medio ambiente, generando serios problemas de contaminación. La mayoría de esos desechos no son biodegradables y, además, son capaces de generar problemas nocivos para la salud con la exposición continua a estos contaminantes. La molécula de fenol y sus derivados son un claro ejemplo, debido a su alta toxicidad y alta estabilidad química en solución acuosa. Debido a esta problemática ambiental y de salud pública, es importante desarrollar nuevas tecnologías que permitan la eliminación de contaminantes. En este proyecto de investigación, la experimentación se acotó a la eliminación de contaminantes fenólicos en solución acuosa empleando la fotocatalisis heterogénea. En este proceso de oxidación avanzada se emplea luz visible o ultravioleta que es aprovechada por un fotocatalizador para llevar a cabo todo un proceso de reacción químicas hasta llegar a la mineralización de los contaminantes orgánicos. Esta tecnología, permite el diseño, desarrollo y aplicación de nuevos materiales altamente eficientes y foto-estables, lo cual es un reto en la investigación de la fotocatalisis heterogénea.

Usualmente, en la bibliografía se encuentra, el uso de materiales con propiedades semiconductoras, principalmente TiO_2 , ZnO , entre otros; que son aplicados en la mineralización de compuestos fenólicos. Sin embargo, se ha encontrado un grupo de materiales que a pesar de tener una energía de banda prohibida amplia también han sido empleados en fotocatalisis. Entre estos materiales se encuentra el Al_2O_3 . En la literatura no existe información suficiente sobre Al_2O_3 aplicado en la eliminación de contaminantes orgánicos y tampoco se había reportado el mejoramiento de su actividad fotocatalítica con su modificación por la adición de Ce. Es por ello que, en el presente proyecto de investigación, se llevó a cabo la mineralización de fenol con Al_2O_3 modificado con impurezas de cerio para mejorar su fotoactividad. El comportamiento fotocatalítico que



presenta el óxido de aluminio no corresponde al de un material de tipo semiconductor, por lo que su actividad se atribuye, a un proceso de sensibilización de la molécula de fenol en la superficie de la alúmina y el aumento de su eficiencia de mineralización corresponde a la adición de cerio. El tema propuesto es novedoso debido a que no es usual encontrar trabajos enfocados en fotocatalisis empleando materiales de este tipo, además de que permitirá el diseño de nuevos fotocatalizadores tomando como base a los materiales con energía de banda prohibida ancha. A continuación, se presenta el planteamiento de los objetivos desarrollados durante la investigación.

Objetivos

Objetivo General

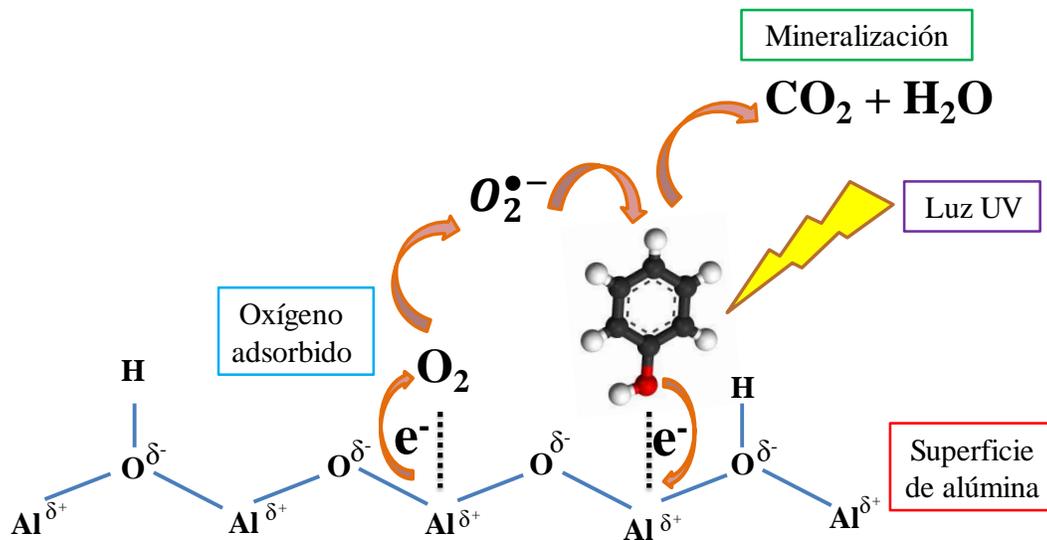
Mejorar las propiedades fotocatalíticas de Al_2O_3 modificándolo con la adición de cerio, al 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % en masa, para su aplicación en la mineralización de fenol y sus derivados. Proponer el mecanismo de reacción del proceso fotocatalítico en base a los resultados de las técnicas de caracterización de los materiales y su relación con la evaluación fotocatalítica.

Objetivos Específicos

- Emplear el método de síntesis sol-gel para la obtención de Al_2O_3 con impurezas de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ al 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % en masa, para obtener materiales que sean activos en fotocatalisis para la mineralización de fenol y sus derivados.
- Llevar a cabo la caracterización de los materiales sintetizados para conocer sus propiedades estructurales, espectroscópicas, texturales, electroquímicas, etc., con la finalidad de entender la relación entre las propiedades físicas y químicas del material y su comportamiento fotocatalítico.
- Emplear técnicas electroquímicas que permitan explicar cómo se modifica la transferencia de los portadores de carga con la adición de cerio en la alúmina.
- Estudiar el comportamiento de los materiales sintetizados en fotocatalisis heterogénea, para la mineralización de contaminantes orgánicos como fenol, 4-clorofenol, p-cresol y 4-nitrofenol.
- Proponer un mecanismo de reacción en base a los resultados de las pruebas fotocatalíticas y caracterización de los materiales.

Capítulo 1.

Antecedentes



1. Antecedentes

En este capítulo se podrá encontrar un marco teórico que fundamenta el desarrollo de esta investigación. Se realizó una búsqueda bibliográfica de los conceptos básicos de los temas implicados en este proyecto con la finalidad de tener un panorama más amplio que permita comprender y analizar los resultados obtenidos. Vale la pena mencionar que en la revisión bibliográfica no se encontraron trabajos publicados de la síntesis de óxido de aluminio modificado con cerio aplicados en la mineralización de contaminantes orgánicos, por lo que la investigación realizada es innovadora y de interés en el diseño y aplicación de nuevos materiales en fotocatalisis.

1.1. Contaminantes Fenólicos

La intensa contaminación del medio ambiente ha sido una de las mayores preocupaciones para la ciencia. Varios tipos de desechos industriales y agrícolas contienen fenoles. Muchos de estos compuestos y sus derivados son extremadamente peligrosos para los organismos vivos, ya que son altamente tóxicos y, por lo tanto, representan una seria preocupación ambiental [1, 2].

Los compuestos fenólicos están presentes en agua, suelo y aire, y proceden de distintas fuentes, tales como los procesos de fabricación de medicamentos, plásticos, pesticidas, pinturas, refinación de petróleo, etc. [3, 4]. Estos desechos orgánicos son de particular interés y preocupación para el medio ambiente debido a su alta toxicidad en organismos acuáticos y seres humanos. La Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) ha listado 11 compuestos fenólicos clasificados como contaminantes prioritarios (**Tabla 1.1**) [5].

Uno de los contaminantes altamente estable y resistente a la biodegradación es el fenol, por lo que uno de los objetivos principales en este trabajo de investigación, es mineralizar a esta molécula por medio de la fotocatalisis. El fenol es un sólido incoloro, de olor característico, soluble en agua (8.3 g / 100 mL, 20 °C) y disolventes orgánicos. Es comúnmente utilizado en diferentes ramas de la industria, como la producción de

alquilfenoles, cresoles, xilenoles, resinas de anilina y otros compuestos. También es utilizado en procesamiento de carbón, pesticidas, farmacéutica, explosivos, colorantes y producción textil. El fenol fue uno de los primeros compuestos inscrito en la lista de contaminantes prioritario de la Agencia de Protección Ambiental [6].

Tabla 1.1. Lista de la EPA de contaminantes fenólicos prioritarios.

Analito	Analito
Fenol	4-cloro-3-metilfenol
2-clorofenol	2,4,6-triclorofenol
2-metilfenol	2,4-dinitrofenol
2-nitrofenol	4-nitrofenol
2,4-dimetilfenol	penta-clorofenol
2,4-diclorofenol	

Se ha detectado fenol en aguas superficiales, agua de lluvia, sedimentos, agua potable, agua subterránea, agua de escorrentía proveniente de industrias y áreas urbanas y en sitios de desechos peligrosos. Es probable que el fenol en el suelo se filtre al agua subterránea. La Administración de Medicamentos y Alimentos [7] (FDA, por su siglas en inglés), así como la legislación de la comunidad europea [5] (EC, por sus siglas en inglés) establece que la concentración de compuestos fenólicos en agua de consumo humano no debe exceder 0.1 µg/L y en agua potable el valor máximo admisible es de 5 µg/L.

La contaminación de fenol representa una amenaza contra el medio ambiente y también para la salud humana. Cuando el fenol y sus derivados están presentes en el ecosistema acuático induce efectos tóxicos para la fauna marina [8].

El fenol posee efectos peligrosos y pueden ser tanto letales como crónicos. La exposición a largo plazo puede producir secuelas como respiración irregular, debilidad muscular, coma, y paros respiratorios en humanos. La exposición de fenol a corto plazo,

tiene como consecuencia, irritación de la piel, ojos y membranas mucosas. Los efectos crónicos debidos a la exposición de este contaminante orgánico pueden ser anorexia, pérdida de peso, diarrea, vértigo, salivación, y una coloración oscura de la orina. La exposición crónica en animales conduce a irritación en el sistema nervioso central, problemas gastrointestinales y en tejidos hepáticos, renales y cardiovasculares [9].

El factor esencial que determina la toxicidad del fenol es su reactividad frente a las biomoléculas de una célula y se relaciona con la facilidad de la donación de sus electrones libres a partir del sustrato oxidado; esto conlleva a la formación de radicales fenoxi, semiquinonas, metiluros de quinona, radicales superóxidos y peróxido de hidrógeno, los cuáles dañan todos los componentes de las células, dando lugar a importantes problemas de salud [6].

1.2. Procesos de Oxidación Avanzada

Una gran parte de los desechos generados por las industrias es derramada a ríos, lagos, cuencas, etc. y, generalmente, contienen contaminantes orgánicos que son tóxicos y poco biodegradables, por lo que un tratamiento biológico directo no es factible [10]. Debido a esta problemática de contaminación ambiental, existe una necesidad de tratar al agua residual contaminada por compuestos fenólicos antes de ser descargas a mares y ríos. Existen diversas tecnologías que son útiles para eliminar el fenol y sus derivados en aguas residuales industriales y se clasifican como métodos convencionales y procesos de oxidación avanzada [9].

Los procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) se basan en procesos fisicoquímicos que generan especies químicamente reactivas a temperatura y presión ambiente, con o sin catalizador, para posteriormente convertir a los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono y agua (mineralización), y son capaces de mineralizar a la mayoría de los contaminantes orgánicos, incluidos los fenólicos. Los principales procesos de oxidación avanzados son: foto-oxidación, ozonización, UV/H₂O₂, reacción Fenton, y la oxidación de aire húmedo, entre otros [11].

Los procesos de oxidación avanzada son técnicas amigables con el medio ambiente y son utilizadas para eliminar a los contaminantes orgánicos recalcitrantes que

no se pueden tratar fácilmente mediante los procesos convencionales debido a su alta estabilidad química.

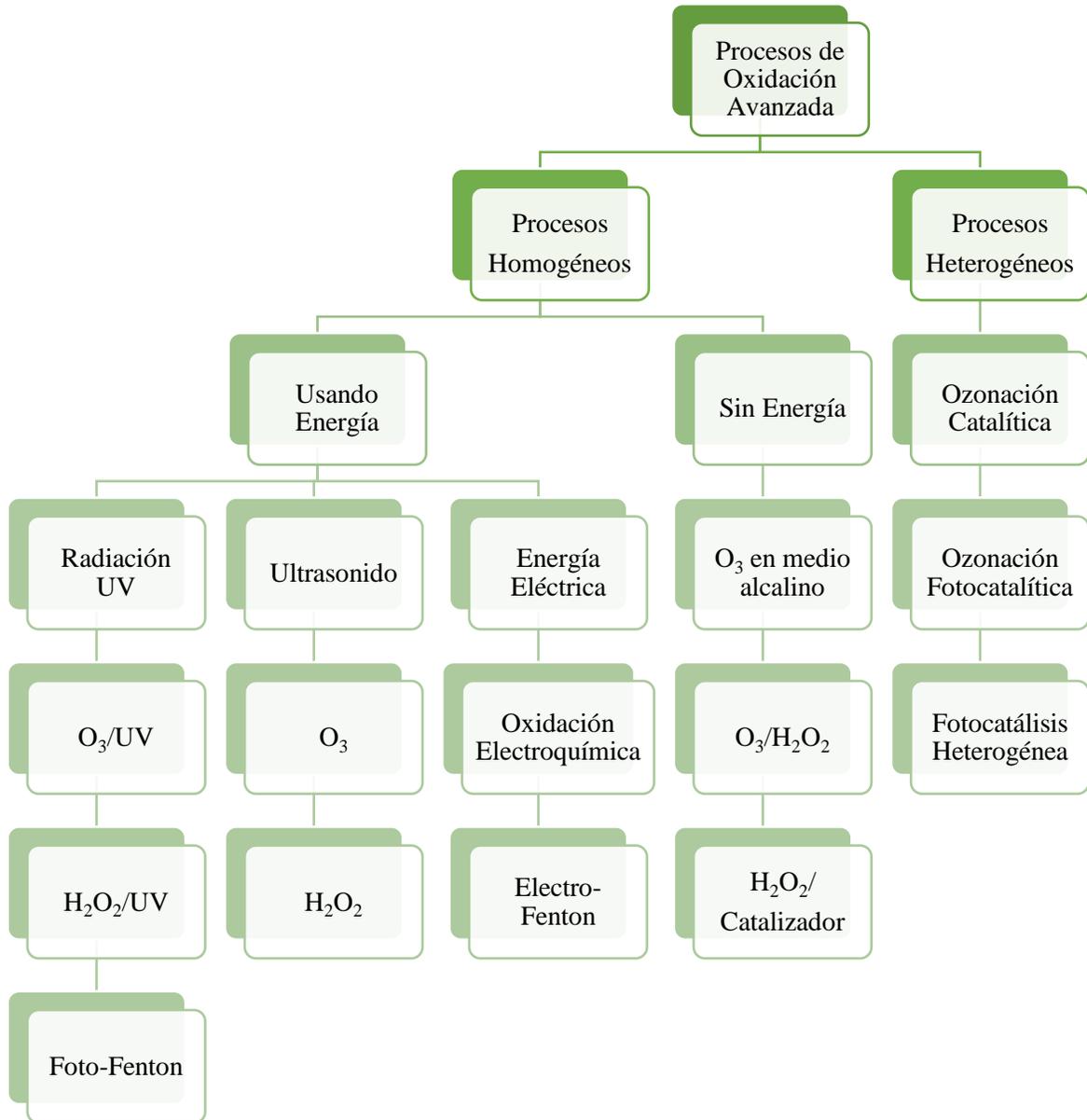


Fig. 1.1. Diagrama de los procesos de oxidación avanzada basados en los tratamientos de agua residual [11].

En los procesos de oxidación avanzada la degradación de contaminantes orgánicos se lleva a cabo en presencia de especies altamente reactivas como el ozono, peróxido de hidrógeno y radicales hidroxilos a temperatura y presión ambiente. Como

se muestra en la **Fig. 1.1**, hay dos tipos de AOP, procesos homogéneos y heterogéneos. Y, además, pueden clasificarse como procesos fotoquímicos o no fotoquímicos.

El mecanismo básico de los procesos de oxidación avanzada se centra en la generación de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) que son altamente reactivos debido a su potencial de oxidación (2.80 V). Estos radicales son oxidantes inestables, no selectivos y potentes en comparación con otros agentes oxidantes conocidos. El radical hidroxilo reacciona de manera eficiente para fragmentar contaminantes orgánicos en productos finales inocuos como CO_2 y H_2O . A pesar de ser una especie con tiempo de vida corta, el radical hidroxilo ataca a los contaminantes orgánicos a través de la abstracción de hidrógeno, la transferencia de electrones y la formación de un doble enlace con los compuestos orgánicos [11]. Este trabajo de investigación se centró en la fotocatalisis heterogénea, los principios de este proceso se describirán a continuación.

1.3. Principio de Fotocatálisis

La fotocatalisis heterogénea se encuentra en desarrollo en la actualidad y se enfoca en el proceso de oxidación avanzada [12]. Este proceso implica el aprovechamiento de luz ultravioleta o visible para la generación de portadores de carga, que son aprovechados para la formación de especies reactivas oxidantes que serán las iniciadoras del proceso de fotooxidación de la molécula orgánica. Generalmente, en la fotocatalisis heterogénea se emplean materiales con propiedades semiconductoras; no obstante, se ha reportado que algunos materiales con energía de banda prohibida ancha (SiO_2 y Al_2O_3), también son útiles para este tipo de procesos apoyados por la sensibilización de moléculas orgánicas en su superficie [13-17].

Cuando se emplea un material semiconductor, es posible excitar directamente a los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) mediante luz visible o UV (ver **Fig. 1.2**). Si la energía del fotón ($h\nu$) que incide sobre un semiconductor es mayor que la energía de la banda prohibida (E_g), los electrones de la banda de valencia serán promovidos a la banda de conducción. Este proceso tiene como consecuencia la producción del par electrón-hueco (e^-h^+). Los portadores de carga migran a la superficie del material, el electrón reduce a la molécula de oxígeno y el hueco oxida a la molécula de agua y grupos

OH⁻ adsorbidos en la superficie del material. Este proceso es el inicio de la generación de radicales [•]OH; esta especie química actúa como iniciadora del proceso de foto-oxidación, al ser altamente reactiva por su elevado potencial de oxidación (potencial estándar de reducción 2.80 V tomando como referencia el electrodo estándar de hidrógeno).

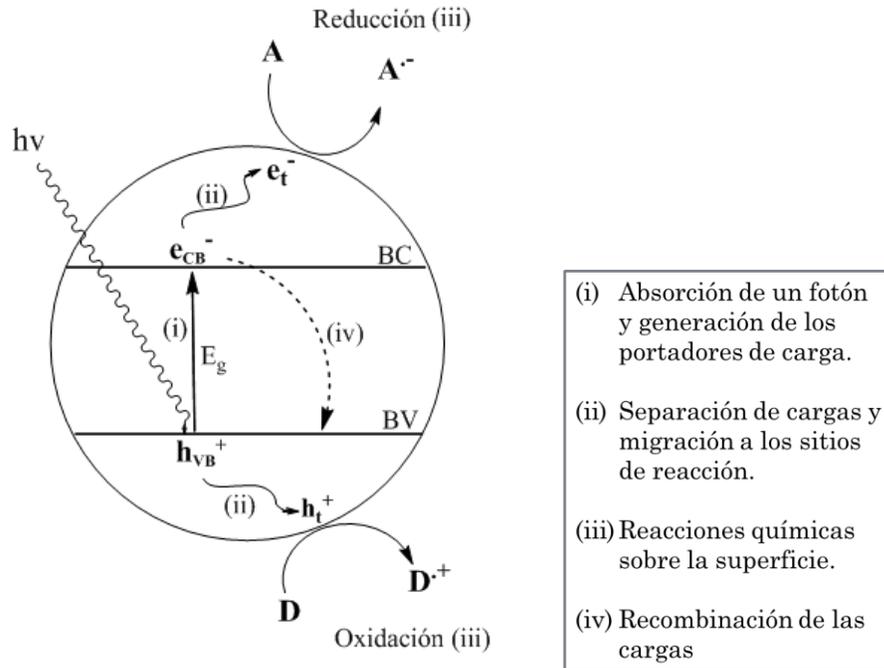


Fig. 1.2. Principales procesos de fotocatalisis en un semiconductor.

Los radicales hidroxilos reaccionan con la molécula de fenol, propiciando la formación de una serie de intermediarios, que son consecuencia del proceso de degradación, hasta llegar a productos como ácidos orgánicos simples, y posiblemente, hasta la mineralización total [18, 19].

En la **Fig. 1.3** se muestra el mecanismo retomado de la bibliografía para la oxidación de fenol, sin embargo, la confirmación de estos esquemas por estequiometría y la influencia de las variables tales como la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto en el medio y la concentración de catalizador en la formación y desaparición de los diferentes compuestos intermedios siguen siendo una pregunta abierta [18].

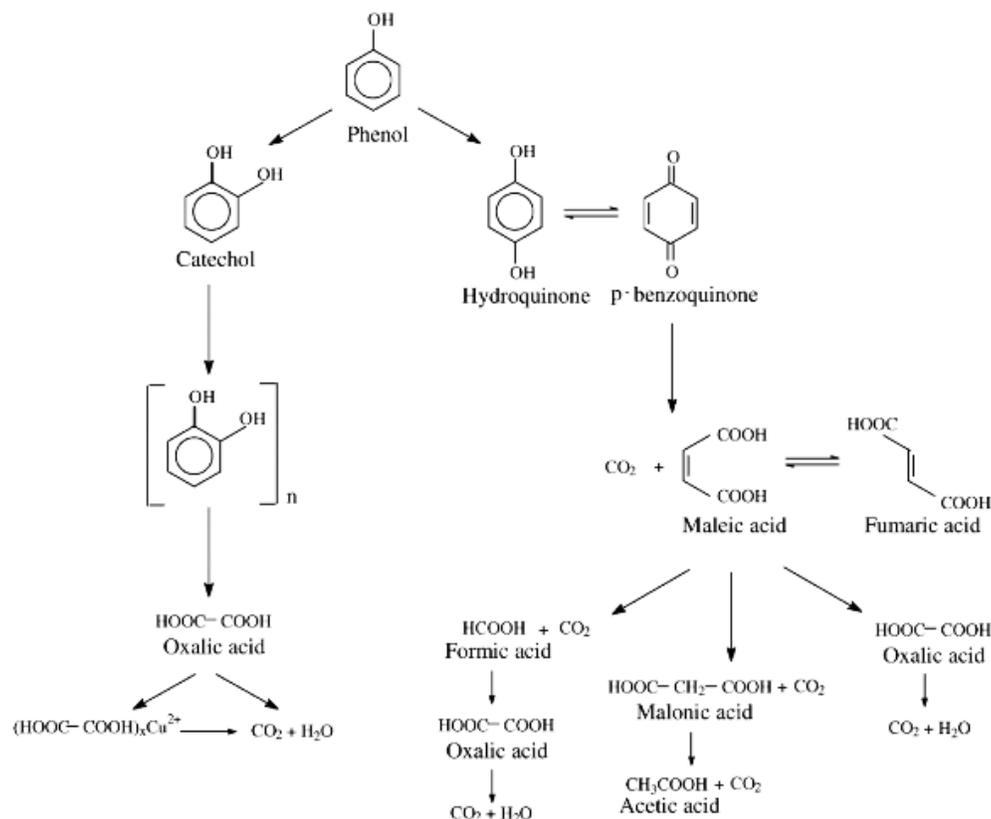


Fig. 1.3. Mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la oxidación de fenol en medio acuoso [18].

La conductividad de los semiconductores también se podrá elevar introduciendo una concentración muy baja de impurezas. Estos semiconductores reciben el nombre de semiconductores dopados o extrínsecos. Un semiconductor dopado con un elemento con menor número de electrones de valencia que el material de partida se denomina semiconductor tipo *p*, ello debido a que su conductividad está relacionada con el número de huecos positivos producidos por la impureza. Por otro lado, la adición de un donador de electrones a un semiconductor intrínseco hace aumentar la concentración de electrones. Esta vez la conductividad aumenta debido a los electrones adicionales que se encuentran en la banda de conducción. Estos semiconductores se denominan tipo *n*, debido a los portadores de cargas negativas o electrones.

Sin embargo, en el presente trabajo de investigación, el tipo de material que se empleará para la foto-oxidación de contaminantes fenólicos es óxido de aluminio que se ha

caracterizado como un material no semiconductor. No obstante, se ha encontrado que es posible aplicarlo en fotocátalisis heterogénea y, lo que se sugiere para este tipo de materiales, con energía de banda prohibida ancha, es que se lleva a cabo un proceso sinérgico entre la superficie del material, la interacción de la molécula orgánica en la superficie y la luz incidente. A continuación, se hará hincapié en el uso de materiales no semiconductores aplicados en fotocátalisis.

1.4. Materiales No-Semiconductores Aplicados en Fotocátalisis

En la literatura se han reportado algunos materiales no semiconductores que fueron aplicados en la degradación de colorantes y contaminantes fenólicos (ver **Tabla 1.2**). En estas publicaciones reportan que materiales con energía de banda prohibida amplia fueron activos para la degradación de contaminantes orgánicos.

Tabla 1.2. Materiales no semiconductores para la degradación de moléculas orgánicas en fotocátalisis.

Material	Molécula orgánica	Luz
CaO [20]	Rodamina 6G	254 nm
Hidrocalumita [21]	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	254 nm
Hidrotalcita Mg/Al [22]	2,4,6-triclorofenol	254 nm
Hidrotalcita Mg/Al [23]	Azul de metileno	Luz visible
SiO ₂ [15]	Ácido oxálico	254 nm
Al ₂ O ₃ [24]	Fenol	254 nm
Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ -ZrO ₂ [25]	Fenol	254 nm

En la mayoría de las publicaciones se propone que el mecanismo de reacción se lleva a cabo debido a la sensibilización de la molécula orgánica en la superficie del material, debido a que no es posible la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción por su energía de banda prohibida ancha. A continuación, se menciona una

descripción de los posibles mecanismos de reacción para materiales aislantes en fotocatalisis.

1.5. Proceso de Sensibilización en Materiales de tipo Aislante

La energía de banda prohibida de materiales aislantes es significativamente más ancha comparada con los materiales semiconductores. Por lo tanto, la realización de procesos fotocatalíticos en su banda de absorción intrínseca requiere irradiación con luz ultravioleta lejana. En estos casos, los procesos fotocatalíticos son de especial interés, ya que la luz es absorbida por defectos superficiales intrínsecos del catalizador o por complejos de adsorción.

En la última década se ha logrado un progreso significativo en la investigación de posibles aplicaciones de óxidos dieléctricos como fotocatalizadores. Tales sistemas pueden considerarse como una nueva clase prometedora de fotocatalizadores, capaces de iniciar transformaciones fotoquímicas y fotocatalíticas de moléculas adsorbidas bajo iluminación, no solo con la luz UV, sino que también con luz visible.

La existencia de sitios superficiales capaces de absorber luz en esta región espectral es el factor clave para lograr las reacciones fotoinducidas. Es conveniente dividir los procesos en dos grupos: 1) procesos inducidos por absorción de luz en la superficie "intrínseca" del óxido y 2) procesos inducidos por absorción de luz en las bandas de absorción de complejos de adsorción.

Los **procesos inducidos por absorción de luz en la superficie "intrínseca" del óxido**, se inician por la absorción de luz por diversos defectos superficiales y estructuras coordinadas insaturadas: en este caso, las moléculas adsorbidas pueden participar en la separación de carga y varias reacciones químicas. Sin embargo, su presencia no afecta las características espectrales de los procesos primarios.

Se ha demostrado que es posible iniciar los procesos fotocatalíticos mediante la absorción de la luz por defectos creados en los óxidos dieléctricos por la irradiación UV preliminar. Se ha establecido, de manera confiable, que dicha irradiación preliminar da como resultado la formación de defectos relativamente estables (centros de color) en la

superficie de los óxidos, que son capaces de absorber la luz UV e incluso visible e iniciar las transformaciones fotoquímicas de las moléculas adsorbidas.

En muchos casos, la iluminación en la banda de absorción de los defectos superficiales intrínsecos de los óxidos da como resultado la separación de carga y la estabilización de los centros de electrones y huecos en su superficie. Dichos centros son altamente reactivos. El mecanismo de formación de dichos centros en la superficie de MgO y CaO ha sido reportado.

Procesos inducidos por absorción de luz en las bandas de absorción de complejos de adsorción: en este caso, la luz es absorbida por un complejo de adsorción, y los parámetros espectrales de dichos procesos están determinados, tanto por la estructura de la superficie, las propiedades de sus sitios activos y las propiedades de las moléculas adsorbidas. La adsorción de las moléculas en la superficie de los catalizadores con una energía de banda prohibida amplia que posee propiedades ácidas o básicas a menudo va acompañada de la aparición de una coloración notable.

Esto indica la formación de complejos en la superficie, capaces de absorber la luz. La investigación de la naturaleza de tales complejos, así como la posibilidad del inicio de reacciones fotoquímicas y fotocatalíticas por iluminación en esta banda de absorción son de considerable importancia. La situación más simple tiene lugar en el caso de la formación de complejos entre las moléculas que interaccionan en la superficie del catalizador y los sitios superficiales donadores o aceptores de los catalizadores. En otras palabras, se lleva a cabo la sensibilización de la molécula orgánica en la superficie del catalizador. Este proceso se ha reportado en el caso de zeolitas ZSM-5, zirconia sulfatada y ZrO_2 [26].

En este sistema están involucrados, un sitio activo en la superficie (S), una molécula orgánica donadora adsorbida (D) y una molécula receptora, O_2 . Es muy probable que el primer paso sea la formación de un complejo, formado entre la superficie y la molécula orgánica, el cual es responsable de la absorción de luz, al ser este complejo excitado por la luz, causa una transferencia de carga del contaminante fenólico a la banda de conducción de la alúmina, el electrón fotogenerado es atrapado por la molécula de oxígeno para formar radicales $O_2^{\bullet-}$ y estas especies oxidantes serían las iniciadoras del proceso de mineralización de la molécula orgánica sensibilizada en la superficie del material [16, 17] (ver [Fig. 1.4](#)). En

otras palabras, la excitación térmica o inducida por la luz de tales complejos da como resultado la separación de carga y la estabilización de aniones radicales $O_2^{\bullet-}$ en la superficie.

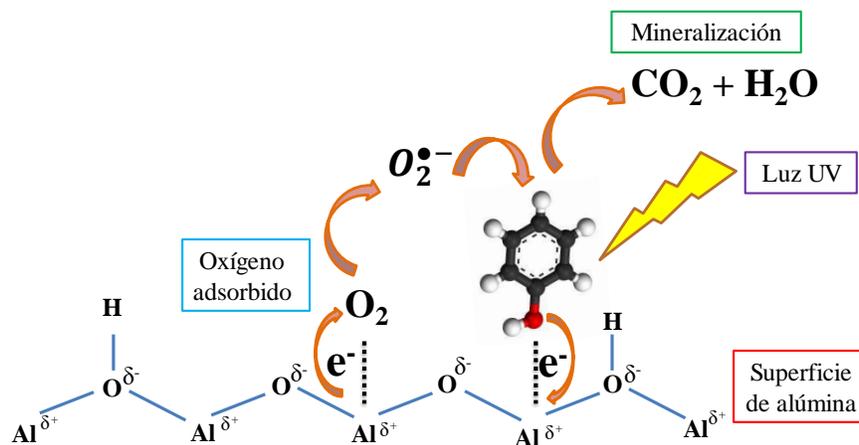


Fig. 1.4. Mecanismo de reacción para la mineralización de fenol con Al_2O_3 .

Los datos experimentales disponibles no son suficientes para dar una respuesta final sobre la composición de los complejos responsables de la absorción de la luz en dichos sistemas. No hay información disponible hasta la fecha sobre la estructura de los productos de oxidación formados en estos procesos. Sin embargo, estos estudios hacen posible afirmar que los óxidos con energía de banda prohibida ancha forman una nueva clase prometedora de sistemas fotocatalíticos capaces de trabajar bajo iluminación [26].

1.6. Generalidades del Al_2O_3

Los óxidos de aluminio son materiales ampliamente utilizados en materiales cerámicos, refractarios y abrasivos debido a su dureza, inercia química, alto punto de fusión, no volatilidad y resistencia a la oxidación y la corrosión. La importancia de la alúmina como catalizador o soporte catalítico también ha sido ampliamente reconocida por muchas reacciones químicas. La transparencia de la película de alúmina y una gran gama de sus propiedades amplían su aplicación también en óptica [27].

El Al_2O_3 existe en varias estructuras polimórficas metaestables llamadas alúminas de transición (χ , κ , γ , δ , η , θ) y una fase estable llamada α -alúmina (Tabla. 1.3). Las alúminas

de transición (en especial la fase γ) son partículas de tamaño pequeño y alta área superficial y tienen aplicación industrial como adsorbente, catalizador, soporte catalítico, recubrimientos, etc. La α -alúmina es usada como aislante eléctrico, refractario, capa protectora en la superficie de metales y aleaciones, etc. [28].

Tabla. 1.3. Formas polimórficas de la alúmina en función de la temperatura de calcinación [29].

Approximate packing of oxygen for the metastable Al_2O_3 structures	
hcp	
$\alpha\text{-AlOOH}$ (diaspore)	$\xrightarrow{700^\circ\text{-}800^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (gibbsite)	$\xrightarrow{150^\circ\text{-}300^\circ\text{C}} \chi \xrightarrow{650^\circ\text{-}750^\circ\text{C}} \kappa \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tohdite)	$\xrightarrow{700^\circ\text{-}800^\circ\text{C}} \kappa' \xrightarrow{750^\circ\text{C}} \kappa \xrightarrow{900^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Vapor (CVD)	$\rightarrow \kappa \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
fcc	
γAlOOH (boehmite)	$\xrightarrow{300^\circ\text{-}500^\circ\text{C}} \gamma \xrightarrow{700^\circ\text{-}800^\circ\text{C}} \delta \xrightarrow{900^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}} \theta \xrightarrow{1000^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (bayerite)	$\xrightarrow{200^\circ\text{-}300^\circ\text{C}} \eta \xrightarrow{600^\circ\text{-}800^\circ\text{C}} \theta \xrightarrow{1000^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Amorphous (anodic film)	$\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Melt	$\rightarrow \gamma \rightarrow \delta, \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Las diversas estructuras de la alúmina se pueden clasificar en dos categorías atendiendo al empaquetamiento de sus átomos: la cúbica centrada en las caras (fcc) o el empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) de aniones oxígeno. La forma en que están distribuidos los cationes en la red provoca la existencia de estructuras polimorfas en la alúmina. Las estructuras basadas en el empaquetamiento aniónico fcc incluyen las formas γ (cubica), η (cubica), θ (monoclínica), y δ (tetragonal u ortorrómbica), mientras que las estructuras basadas en el empaquetamiento hcp se representan en las fases α (trigonal), κ (ortorrómbica) y χ (hexagonal) [29]. Las fases metaestables pueden transformarse unas en otras hasta llegar a la fase más estable termodinámicamente (α) [30-32].

Las formas cristalinas de la alúmina tienen estequiometrías Al_2O_3 , AlO(OH) o Al(OH)_3 que corresponden a un nivel distinto de hidratación. Existen dos formas cristalinas del óxido de aluminio anhidro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La forma α se encuentra en la naturaleza

formando el mineral *corindón*. Su estructura puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones O^{2-} con cationes Al^{3+} ocupando dos tercios de los intersticios octaédricos. Se conocen también varias formas cristalinas del óxido de aluminio trihidratado o trihidróxido de aluminio. Una de las cuales, el polimorfo $\gamma-Al(OH)_3$, se encuentra en la naturaleza como el mineral *Gibbsita* y es formada por capas de octaedros que comparten aristas, de manera que la estructura del corindón puede describirse en términos de la condensación entre grupos hidroxilo de las capas de gibbsita. La estructura de la diáspora, $\alpha-AlO(OH)$, tiene un nivel intermedio de hidratación entre el corindón y la gibbsita. La estructura está formada por cadenas dobles de octaedros AlO_6 que se asocian mediante enlaces Al-O-Al para generar una estructura tridimensional que presenta canales donde se alojan los enlaces -OH. La comparación de las estructuras corindón, diáspora y gibbsita nos muestra que el aumento de la hidratación resulta en estructuras más abiertas y con una estructura tridimensional más débil. Así, la estructura del corindón es muy compacta (densidad de 4 g/cm^3), lo que unido a la fuerza de los enlaces Al-O explica no sólo su elevado punto de fusión y ebullición (2072 y $2977\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) sino su elevada dureza y resistencia química a la hidratación y ataque por ácidos, en otras palabras, $\alpha-Al_2O_3$ posee propiedades muy distintas a las de gibbsita que es mucho menos densa, más blanda y más reactiva.

El óxido de aluminio se puede obtener por la descomposición térmica del hidróxido de aluminio. El proceso de deshidratación de una alúmina y de otros óxidos metálicos hidratados no ocurre a una misma temperatura, sino que se produce de forma progresiva en un intervalo de temperatura. La reactividad en estado sólido tiene características muy distintas a la que ocurre en disolución. Las moléculas en una disolución se comportan primordialmente de forma independiente, ya que están muy alejadas entre sí y además todas están sometidas en un entorno idéntico. Sin embargo, en un sólido los grupos funcionales pueden tener una reactividad muy distinta en función de su localización en la superficie o en el interior del sólido, y estas diferencias se acentúan en sólidos amorfos debido a su estructura irregular. Además, la proximidad mutua de los grupos funcionales hace que la transformación de alguno de ellos pueda afectar la reactividad de aquellos que están cercanos. Por ello, el nivel de hidratación en un óxido de aluminio y sus características

estructurales pueden ser muy variables en función del método de su tratamiento, de su exposición a la humedad del aire y de otros factores [33].

Las fases metaestables de Al_2O_3 comúnmente se obtienen por una de las rutas resumidas en la **Tabla 1.3**. Las diferencias en la secuencia de transformación de fase generalmente se atribuyen a diferencias en la estructura del precursor. Los intervalos de temperatura de estabilidad dados para las alúminas de transición son solo aproximados y dependen, entre otras cosas, del grado de cristalinidad, la presencia de impurezas en los materiales de partida y la posterior historia térmica. Todas las fases observadas en las alúminas de transición son reproducibles y permanecen estables a temperatura ambiente, pero la secuencia de transformaciones no es reversible cuando la temperatura disminuye. Las secuencias de las transformaciones de fase informadas en la literatura sobre el paso de las estructuras metaestables de Al_2O_3 a la fase final estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ también es aproximada [29].

1.7. Generalidades del Cerio

Dado lo novedoso del material Al_2O_3 en la degradación de contaminantes de tipo orgánico se propone adicionar cationes cerio en bajas concentraciones para mejorar su fotoactividad. Uno de los óxidos de tierras raras más reactivo es el óxido de cerio, el cual, ha sido empleado como fotocatalizador en reacciones de producción de H_2 y en el tratamiento de agua residual [34, 35]. El óxido de cerio (CeO_2) exhibe una fuerte absorción en la región UV del espectro electromagnético, es un semiconductor tipo n [36] con un band gap de ~ 3.2 eV [37]. La combinación de óxido de cerio con otros semiconductores ha sido estudiada ampliamente, debido a su alta eficiencia en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, por ejemplo: $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CeO}_2$, $\text{SrTiO}_3\text{-CeO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, grafeno/ CeO_2 , LDHs/ CeO_2 , $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_x$, entre otros [38-40].

Se ha reportado en la literatura, que la adición de CeO_2 (hasta un 5.0 % en masa) sobre TiO_2 aumenta el área específica de estos materiales [41]. Y dado que todos los iones lantánidos tienen una estructura electrónica especial $4f^x 5d^y$ le proporciona propiedades ópticas diferentes [42]. En particular, el CeO_2 es atractivo debido a las propiedades ópticas asociadas al par redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, que actúa como una trampa de electrones [43, 44], y a la

formación de defectos por vacancias de oxígeno para mantener la electroneutralidad del material [42, 45, 46].

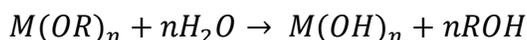
1.8. Método de Síntesis Sol-Gel

Se ha reportado ampliamente en la literatura la técnica sol-gel para obtener materiales Al_2O_3 [47-53], por lo que en el presente proyecto de investigación se propuso una metodología de síntesis para la elaboración de los óxidos de aluminio dopado con impurezas de cationes Ce^{4+}/Ce^{3+} que se aplicarán en la foto-oxidación de fenol. Una vía para la obtención de materiales sólidos es el proceso sol-gel, que se basa en la hidrólisis y condensación de un precursor que puede ser un alcóxido metálico en algún solvente, o sales metálicas en medio acuoso. El proceso sol-gel es un método de síntesis en el cual, partiendo de precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales inorgánicas, se obtiene un esqueleto del óxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerización a bajas temperaturas, lo cual permite la síntesis de fases metaestables del óxido e incluso de óxidos mixtos organometálicos. Las características especiales de los *soles* y *geles* permiten la síntesis de fibras, láminas, cadenas, geles y polímeros tridimensionales.

Los precursores más utilizados para la síntesis de óxidos por el método sol-gel, son indudablemente los alcóxidos metálicos que son muy reactivos con agentes nucleofílicos como moléculas de agua. Las propiedades de los materiales se pueden manipular controlando parámetros experimentales como la naturaleza del átomo metálico, el grupo *alquil*, la razón molar agua/alcóxido, catalizador, solvente, temperatura, pH, etc. [54, 55].

Las reacciones que representan el proceso sol-gel son la hidrólisis y condensación:

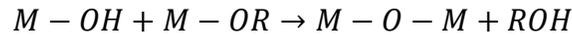
1. Hidrólisis: es la hidroxilación del precursor, conduciendo a la formación de enlaces M-OH.



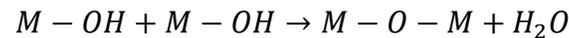
2. Condensación: ocurre después de la hidroxilación, es un proceso de policondensación, que conduce a la eliminación de moléculas de agua o de alcohol. La

condensación es un proceso complejo que dependiendo de las condiciones experimentales pueden ocurrir tres mecanismos competitivos:

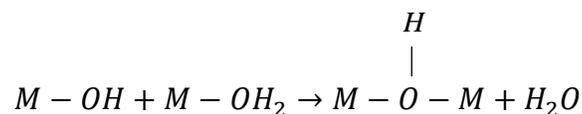
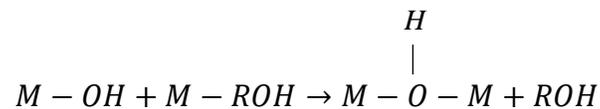
Alcoxolación



Oxolación



Olación



Estas cuatro reacciones químicas están involucradas en la transformación del alcóxido metálico a un óxido, y la estructura y morfología de éste, depende de la contribución relativa de cada reacción.

La adición de agua inicia el proceso de hidrólisis y polimerización conduciendo a la formación de un *sol*, que es una suspensión de partículas sólidas coloidales en un líquido, después se llegará a la desestabilización del *sol* para transformarse en un *gel*, el cual es un sólido coloidal amorfo con un componente fluido disperso y atrapado en un esqueleto tridimensional. La formación de enlaces no se detiene en el punto de gelificación. El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del *gel* que ocurre al transcurrir el tiempo después de la gelificación. Una vez envejecido el *gel*, debe someterse al proceso de secado y, posteriormente, al tratamiento térmico adecuado para obtener el óxido metálico que se desee.

Las ventajas reportadas al usar el método sol-gel son:

- Alta homogeneidad de los geles y materiales obtenidos.
- Posibilidad de obtener materiales de formas muy variadas: fibras, esferas, etc.
- Bajas temperaturas de síntesis.
- Obtención de nuevos sólidos cristalinos y no-cristalinos, debido a la posibilidad de controlar cada etapa del proceso.
- Mejores propiedades de los óxidos obtenidos: 1) área superficial específica grande; 2) distribución uniforme del tamaño de poro y de partícula; 3) homogeneidad y pureza superiores; 4) alto grado de estabilidad térmica y química para los metales soportados; 5) mejor resistencia mecánica y 6) mejor control microestructural para la formación de grupos metálicos [56].

Los principales inconvenientes del proceso sol-gel son:

- Elevado costo de los materiales de partida.
- Carbono residual.
- Riesgos por las disoluciones orgánicas.
- Larga duración del proceso.

Los factores que afectan el proceso sol-gel son:

- Tipo de precursor.
- Relación [precursor]/[H₂O]
- Solvente
- pH (ácido o alcalino)
- Temperatura
- Uso de aditivos
- Catalizador
- Presión

Capítulo 2.

Experimental



2. Experimental

En esta sección, se hará hincapié, en la descripción detallada del proceso de síntesis que se siguió para la obtención de las alúminas modificadas con diferentes contenidos de cerio. Además de que, se hará una breve descripción de las condiciones a las cuáles fue realizada la caracterización de los catalizadores sintetizados. Los materiales obtenidos fueron activos para la mineralización de contaminantes fenólicos, por lo que, también en este capítulo, se mencionarán las características del reactor empleado, con el que se llevaron a cabo las pruebas de fotocatalisis.

2.1. Síntesis de los Materiales por el Método Sol-Gel

Los materiales fueron obtenidos por el método de síntesis sol-gel. Se obtuvo Al_2O_3 sin dopar y Al_2O_3 modificado con diferentes contenidos de cerio, (0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % en masa). Para la síntesis de Al_2O_3 se realizó el siguiente procedimiento [57, 58]: Inicialmente, se disolvieron 0.2 mol de tri-sec-butóxido de aluminio ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$, Sigma Aldrich, 97 %) en 600 mL de 1-butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, J.T. Baker, 99.92 %) a 60 °C y se ajustó el pH a 5.0 con ácido nítrico (Solución 1). Posteriormente, se preparó otra solución que contiene 1.0 mol de agua destilada en 100 mL de metanol (CH_3OH , Reasol, 99.5 %) (Solución 2). Para realizar el proceso de hidrólisis y condensación, se agregó la Solución 2 a la Solución 1, gota a gota y manteniendo una agitación vigorosa. Posteriormente, la mezcla se mantuvo bajo agitación magnética a 90 °C durante 3 h. Transcurrido este tiempo, el gel obtenido se filtró y se lavó con agua para posteriormente secarlo a 100 °C y pulverizarlo en un mortero de ágata.

Los materiales Al_2O_3 con impurezas de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ fueron sintetizados *in situ*, y se utilizó como fuente de cationes de cerio el reactivo nitrato de Ce (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka Chemika, 99 %). Se agregaron las cantidades adecuadas de este reactivo a la Solución 2, para obtener materiales con cationes de cerio al 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % en masa. El resto del proceso de síntesis es similar al que se mencionó anteriormente, la **Fig. 2.1** muestra un esquema representativo del proceso de síntesis sol-gel.

Finalmente, los materiales obtenidos fueron calcinados a 400 °C (de acuerdo a los resultados de TGA-DSC que se discutirán en el capítulo 3) por 12 h con una rampa de calentamiento de 0.5 °C min⁻¹. Los materiales Al₂O₃, y Al₂O₃ modificado con Ce⁴⁺/Ce³⁺ al 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % en masa, se nombraron como **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**, respectivamente.



Fig. 2.1. Esquema del proceso de síntesis sol-gel para la obtención de alúminas modificadas con cerio.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido

En este trabajo el análisis TGA y DSC (por sus siglas en inglés) se llevó a cabo en un equipo STA 1000 empleando una atmósfera de aire, con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un intervalo de temperatura de 25-800 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.2. Difracción de Rayos X

Los difractogramas de DRX fueron obtenidos en un equipo Bruker D2 Phaser con detector Linex eye con radiación Cu-K α ($\lambda=1.54184\text{ \AA}$). Los difractogramas fueron medidos en el intervalo de 20 a 80 $^{\circ}$ en 2θ , en intervalos de 0.01 $^{\circ}$ y tiempo de 0.6 s por cada paso.

2.2.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja de los materiales se realizó en un espectrofotómetro IRaffinity-1 Shimadzu con transformada de Fourier FT-IR en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con 200 sacanes y resolución de 8.0 cm^{-1} .

2.2.4. Adsorción-Desorción de N₂ a -196 $^{\circ}\text{C}$

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron determinados usando un equipo Autosorb-3B (Quantachrome). Previo a estas mediciones los materiales sintetizados fueron desorbidos a 300 $^{\circ}\text{C}$ por 12 h. El área superficial específica y distribución de poro se obtuvieron usando los métodos BET y BJH, respectivamente.

2.2.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa

En el presente trabajo se midió la función $F(R)$ en función de la longitud de onda (de 190 a 800 nm), en un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 100 usando el accesorio de esfera de integración y BaSO_4 como referencia.

2.2.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se llevó a cabo usando un espectrómetro de fotoelectrones Thermo K-Alpha equipado con una fuente monocromática de rayos X (1486.6 eV). El paso de energía del espectro de inspección fue 1 eV, pero en la exploración de los orbitales O1s, Al (2p) y Ce (3d), el paso de energía fue ajustado para obtener aproximadamente 600 puntos por cada distribución. El pico de energía $4f_{7/2}$ a 84.0 ± 0.1 eV y la línea de Ag-3d_{5/2} posicionada en 368.22 eV son usadas para calibrar la escala BE del espectrómetro.

2.2.7. Caracterización Foto-Electroquímica: Curvas Mott-Shottky, Potencial de Circuito Abierto y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La preparación de las películas para la caracterización electroquímica se realizó como se menciona a continuación. Una suspensión del fotocatalizador fue preparada usando etanol como solvente a una concentración de 1.0 gL^{-1} . Una alícuota de la dispersión se vertió sobre sustratos ITO (óxido de estaño e indio), previamente fue limpiado en acetona y agua MilliQ, y secado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 0.5 h.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos. Un electrodo Ag/AgCl/3M KCl fue usado como electrodo de referencia [$E_{\text{Ag/AgCl/3M KCl}} = 0.210 \text{ V/SHE}$]. El contra electrodo fue una barra de grafito (99.9995 %, Alfa Aesar) y las películas sobre ITO previamente preparadas fueron usadas como electrodo de trabajo. La solución 0.03 M KClO_4 (electrolito soporte) fue preparada usando agua Millipore y KClO_4 al 97 % de pureza.

La iluminación se realizó usando una lámpara de Hg de 100 W. Las propiedades semiconductoras de las películas fueron estimadas del gráfico de Mott-Schottky. La capacitancia espacio-carga de las películas fue medida en la oscuridad ($\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$) a una frecuencia de 1 kHz con perturbación AC de $\pm 10 \text{ mV}$ (pico a pico) en una ventana de potencial sin corrientes farádicas. Las mediciones EIS se hicieron en potencial de circuito abierto en la oscuridad y bajo iluminación en una frecuencia entre 100 kHz y 100 MHz con perturbación AC de $\pm 10 \text{ mV}$ (pico a pico). Todos los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Potentiostat/Galvanostat E&GG-PAR, modelo 283, acoplado con un analizador de frecuencia Solartron modelo SI 1260.

2.3. Pruebas Fotocatalíticas

Las evaluaciones fotocatalíticas se realizan en un reactor de vidrio, cubierto con una chaqueta de enfriamiento, con capacidad de 250 mL (ver [Fig. 2.2](#)). La fuente de luz fue una lámpara de mercurio UV Pen-Ray (longitud de onda de 254 nm e intensidad de 2.2 mWcm^{-2}) protegida con un tubo de cuarzo. Se llevó a cabo la fotodegradación de 200 mL de una solución de fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Mallinckrodt, 99.5 %) con una concentración de 40 ppm ($4.25 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$), a la cual se le agregó una masa de 200 mg de catalizador. La suspensión se mantuvo con burbujeo de aire (para mantener O_2 en el medio de reacción) y agitación durante todo el tiempo de reacción fotocatalítica. Para monitorear la reacción, se tomaron alícuotas de 3.0 mL, cada 30 min, durante 3 h, usando un filtro con una membrana de nylon ($0.45 \mu\text{m}$, Millipore). La fotodegradación de fenol se observó por espectroscopía UV-Vis con un equipo Varian Cary 100 en la región UV (de 190 a 350 nm) también, se llevó a cabo la cuantificación de Carbono Orgánico Total (TOC, por sus siglas en inglés), empleando un equipo Shimadzu TOCV-CSH, para comprobar que la mineralización de los contaminantes orgánicos se lleve a cabo.



Fig. 2.2. Reactor de fotocatalisis empleado para llevar a cabo la mineralización de contaminantes fenólicos.

También se realizó la fotólisis (ausencia de catalizador), para asegurar que la mineralización de fenol se lleva a cabo por efecto de la interacción de la luz con el material. Otro experimento fue preservar el sistema en la oscuridad (adsorción), estas condiciones fueron aplicadas para todos los materiales durante 30 min, transcurrido este tiempo, la lámpara se encendió y se tomaron alícuotas durante la reacción de fotocatalisis como ya se mencionó anteriormente. $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fue empleado como material de referencia para comparar la eficiencia fotocatalítica de las alúminas modificadas con cerio.

Para estudiar la estabilidad fotocatalítica de este tipo de materiales, se realizaron tres ciclos consecutivos de reacción con duración de 4 h cada uno. Durante 12 h de reacción se usó el mismo catalizador, el sistema se mantuvo bajo agitación y burbujeo de aire y se tomaron alícuotas de 3 mL cada hora y se monitorearon por TOC y UV-Visible.

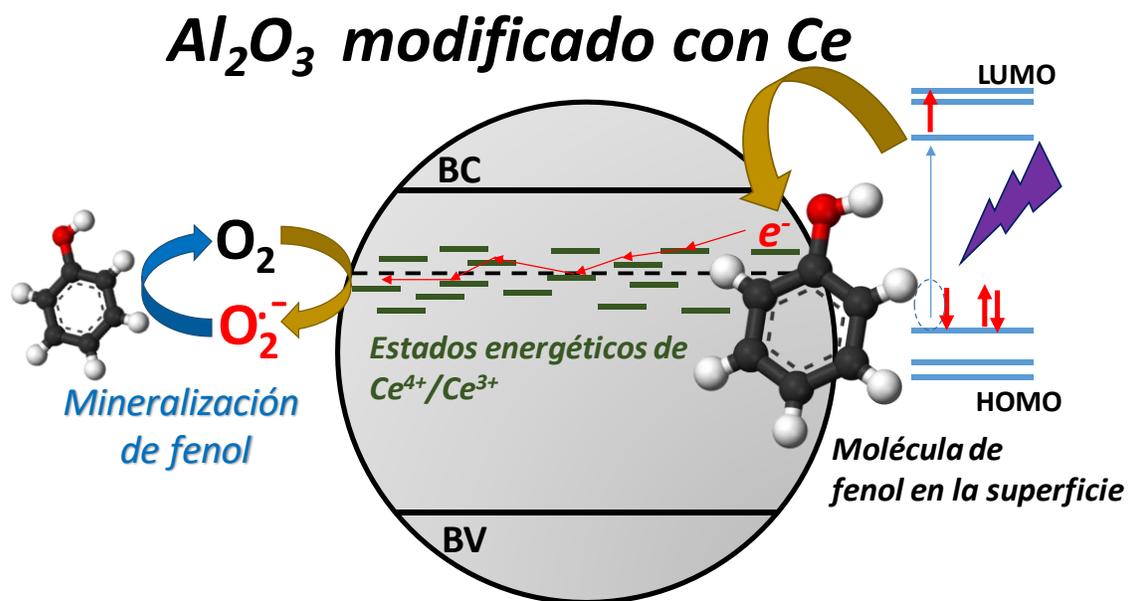
Posteriormente, se estudió la influencia del grupo funcional sustituyente en la posición *para* del anillo aromático de fenol, para esto se eligieron las moléculas p-cresol, 4-clorofenol y 4-nitrofenol; para llevar a cabo este experimento, se seleccionó el fotocatalizador más activo (ver [Fig. 3.14](#)).

Con la finalidad de elucidar el mecanismo de reacción, se llevó a cabo una prueba de producción de radicales $\bullet\text{OH}$, empleando como molécula de prueba a la cumarina [59], estos experimentos fueron monitoreados empleando un espectrómetro Sinco modelo FS-2. Para esto, 200 mg de **AC0** fueron adicionados a 200 mL de una solución 1×10^{-3} M de cumarina (con agitación magnética), en presencia de aire y luz UV. Esta reacción fue monitoreada cada 5 min durante 30 min. A las alícuotas obtenidas se les midió su espectro de fluorescencia de emisión excitando a 332 nm. El mismo procedimiento fue aplicado para **AC1** y $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (Degussa). Adicionalmente, se hizo la fotólisis de cumarina (ausencia de catalizador).

Finalmente, para corroborar la importancia de O_2 en el proceso de mineralización, se efectuó un experimento con el material más activo. Para observar este efecto, se realizó la mineralización de fenol en ausencia de oxígeno, para esto, se burbujeó N_2 antes y durante la reacción fotocatalítica con el fin de purgar el oxígeno disuelto en la mezcla solución-catalizador.

Capítulo 3.

Resultados y Discusión



3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de los Materiales

En esta sección, se presentan los resultados y discusión de la caracterización de los materiales Al_2O_3 y Al_2O_3 dopado con $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, a diferentes contenidos de cerio (0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % en masa de cerio), los cuales fueron nombrados como **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**, respectivamente. Los materiales se caracterizaron por análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X, fisisorción de N_2 , espectroscopía de reflectancia difusa, espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, cuyos resultados se discuten a continuación. Además, se llevaron a cabo algunas pruebas fotoelectroquímicas como curvas de Mott-Schottky, potencial de circuito abierto y espectroscopía de impedancia electroquímica, con la finalidad de determinar el tipo de semiconductor “*n*” o “*p*” de estos materiales, la facilidad de recombinación del par electrón-hueco, el acumulamiento de electrones fotogenerados en la banda de conducción y la oposición al paso de corriente al incrementar el contenido de Ce en Al_2O_3 .

3.1.1. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido

La temperatura de calcinación fue seleccionada en base a los resultados de TGA y DSC de los materiales frescos (sin calcinar) obtenidos por el método de síntesis sol-gel, los cuales se observan en la **Fig. 3.1**. Únicamente se muestran los fotocatalizadores **AC0** y **AC5** como materiales representativos, ya que el resto de los materiales presentó procesos endotérmicos y exotérmicos similares, así como, pérdidas de masa en los mismos intervalos de temperatura. Los materiales presentaron una pérdida de masa desde la temperatura ambiente hasta 170 °C, aproximadamente, junto con un pico ancho de tipo endotérmico (centrado alrededor de 75 °C), atribuido a la pérdida de solvente y agua fisisorbida en la

superficie del material. Además, se encuentran dos picos de tipo exotérmico (uno agudo y otro ancho) acompañados de una pérdida de masa entre 170 y 350 °C aproximadamente, los cuales son asignados a la eliminación de grupos residuales orgánicos y a la condensación de grupos hidroxilo superficiales, respectivamente [60, 61]. Se cuantificó un porcentaje de pérdida total de masa para todos los materiales entre 43 y 50 % a 800 °C.

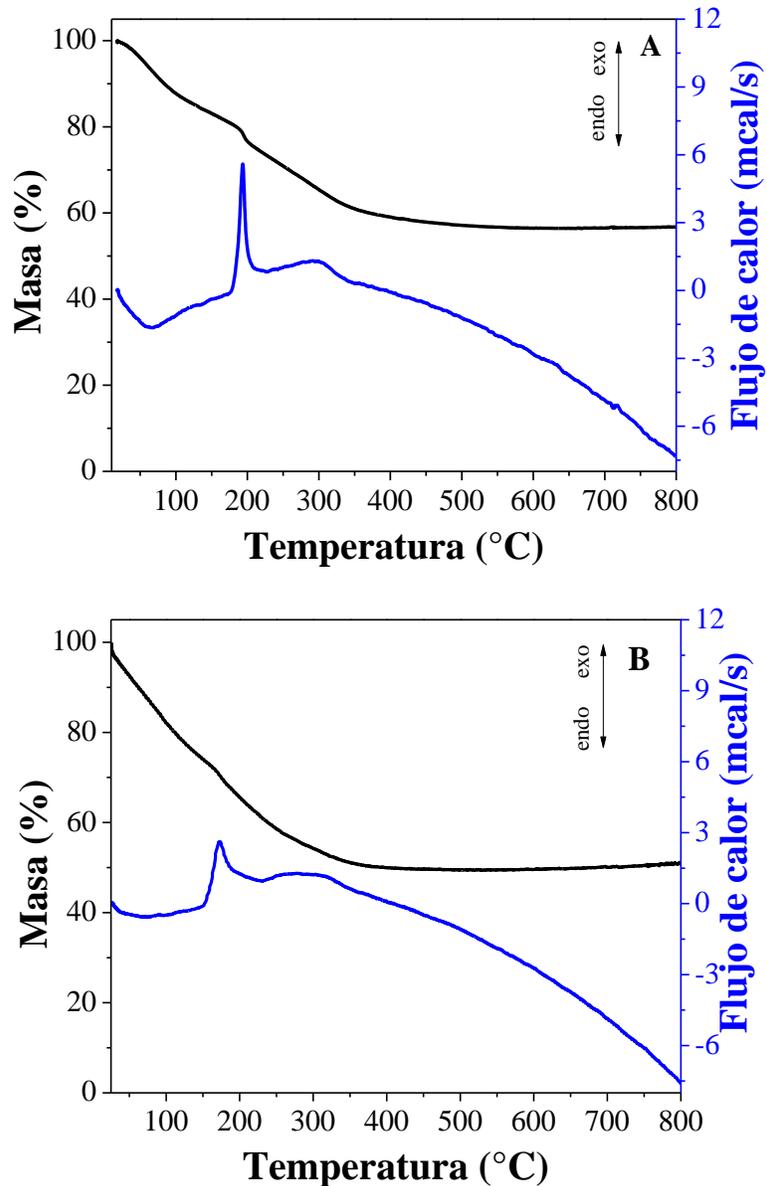


Fig. 3.1. Análisis TGA y DSC en atmósfera de aire de los materiales frescos: A) AC0 y B) AC5.

La asignación de las señales descritas anteriormente fue sustentada con la técnica de caracterización FT-IR. El material **AC0** fresco se calcinó a 200, 300 y 400 °C, y se llevó a cabo la medición de los espectros infrarrojos, estos resultados se pueden observar en la **Fig. 3.2**. La banda centrada en 3425 cm^{-1} fue asignada a vibraciones debidas a grupos -OH del agua, las bandas encontradas en 1641 y 1512 cm^{-1} son características de agua molecular adsorbida en la superficie, y las vibraciones debidas a grupos orgánicos están en, 1406 , 1345 , 1067 y 894 cm^{-1} (vibraciones -CH , C-O y C-C , respectivamente). De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que, al incrementar la temperatura de calcinación todas las bandas disminuyen de intensidad, y a una temperatura de calcinación de 400 °C no son apreciables. El material **AC0**, fresco y calcinado a 200 °C , muestran bandas características debidas a las diferentes vibraciones correspondientes a grupos hidroxilos y grupos orgánicos, sin embargo, al calcinarlo a 300 °C , las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos orgánicos son despreciables debido a su eliminación como se mostró en los resultados de DSC; no obstante, la banda entre 3800 y 2700 cm^{-1} , asignada a grupos hidroxilos sigue presente a 300 °C para su posterior pérdida al calcinar el material a 400 °C .

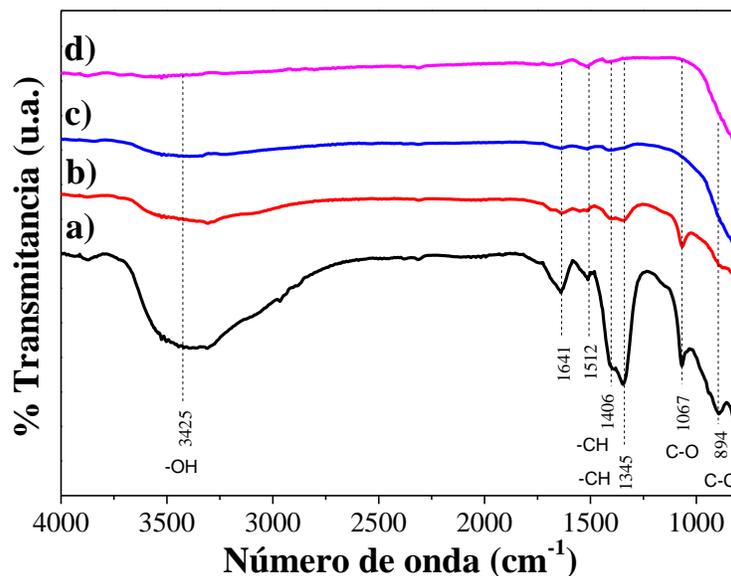


Fig. 3.2. Espectroscopía FT-IR del material **AC0** a diferentes temperaturas de calcinación a) 100 , b) 200 , c) 300 y d) 400 °C .

De acuerdo a la **Fig. 3.1**, vale la pena destacar que, a temperaturas superiores a 400 °C, no se observan picos exotérmicos o endotérmicos asociados a la pérdida de masa o cambios estructurales; es decir, con el análisis de la técnica TGA-DSC (**Fig. 3.1**) se aprecia que la alúmina y los óxidos de aluminio modificados con cerio son estables térmicamente entre 400 y 800 °C.

Entonces, a partir de los resultados descritos anteriormente, se seleccionó la temperatura de calcinación de los materiales a 400 °C, ya que a esta temperatura, no se observa solvente adsorbido ni restos de remanente orgánico, debido a la formación de sub-productos por el método de síntesis empleado, además de que, a temperaturas mayores de calcinación el área superficial específica tenderá a disminuir por efecto de sinterizado del material, este fenómeno podría afectar la actividad fotocatalítica porque habría menor área de contacto entre el material y el contaminante orgánico.

3.1.2. Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados y calcinados a 400 °C **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**, se muestran en la **Fig. 3.3**. Debido a que estos materiales presentan reflexiones anchas, es difícil asignarle alguna estructura cristalina que corresponda a los polimorfos del Al_2O_3 , que usualmente, se obtendrían con las condiciones de síntesis que se emplearon en este trabajo. Sin embargo, en un estudio previo [62] se sintetizó Al_2O_3 vía sol-gel, el cual fue calcinado a diferentes temperaturas, y de acuerdo al refinamiento Rietveld, se encontró que la estructura cristalográfica es de tipo gibbsita cuando el material es calcinado a 400 °C. Los picos de difracción de rayos X, correspondientes a los materiales sinterizados, son anchos, y se ubican en 28, 37 y 65° en el eje de 2θ característicos de la estructura gibbsita, con una red monoclinica [62, 63].

Además, se aprecia que, al incrementar el contenido de cerio en la alúmina, las reflexiones incrementan su anchura, comparados con el material **AC0**, lo cual es asociado con la inserción de cerio como dopante en la red cristalina de la alúmina. Los radios iónicos efectivos de Shannon-Prewitt de Ce^{3+} y Ce^{4+} son 101 y 87 pm, respectivamente, mientras que el de Al^{3+} es de 53.5 pm, para un número de coordinación 6. La evidente diferencia de

tamaño de radio iónico entre Ce y Al provoca que la red cristalina de la alúmina se distorsione perdiendo cristalinidad, lo que sugiere que los iones cerio estén ocupando sitios intersticiales en la red de la alúmina. Vale la pena destacar que, no se observan picos de difracción característicos de óxido de cerio para ninguno de los materiales [64, 65], lo cual descarta la posibilidad de formar un material compuesto (composito). Estos resultados sugieren que el dopante adicionado es incorporado a la red de Al_2O_3 .

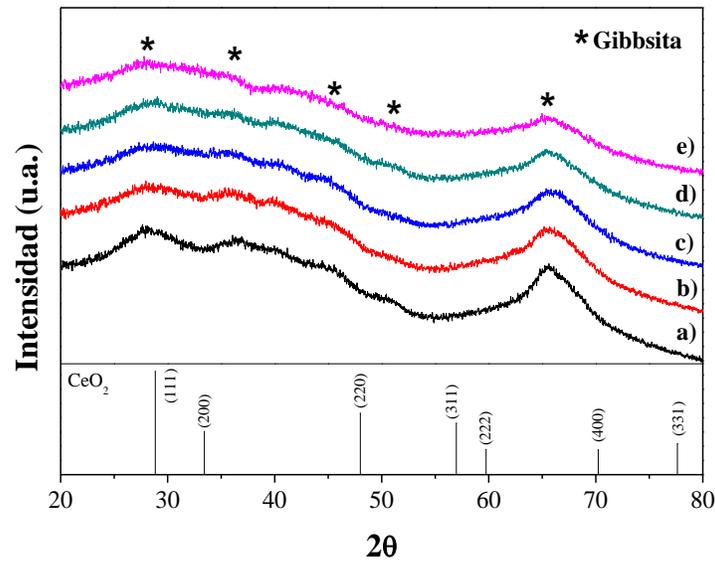


Fig. 3.3. Difracción de rayos X de los materiales: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5. En el fondo de la figura se muestra el patrón de difracción típico de CeO_2 (COD 9009008).

3.1.3. Propiedades Texturales

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales sintetizados, **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**, se muestran en la **Fig. 3.4**. De acuerdo a la clasificación IUPAC, estas isothermas corresponden al Tipo IV (a) con lazo de histéresis Tipo H2 (b) [66, 67], este tipo de isothermas es característico de materiales mesoporosos. La presencia de mesoporos mejora las propiedades de difusión del material e incrementa la cantidad de sitios activos accesibles. Usualmente las isothermas de Tipo IV (a) están acompañadas de un lazo de histéresis. El tipo de lazo de histéresis, clasificado como H2 (b), es usualmente atribuido a la diferencia de tamaño entre la boca estrecha y el cuerpo ancho del poro, éstos tienen forma

de cuello de botella generalmente interconectados; las isothermas adsorción-desorción de N_2 de Tipo IV (a) son característicos de óxido de aluminio [66]. El proceso de fisisorción en materiales mesoporosos se lleva a cabo en tres pasos, el primero es la formación de una monocapa en la que todas las moléculas adsorbidas están en contacto directo con la superficie del adsorbente, de aquí se obtiene el área superficial específica; la segunda etapa consiste en el acomodamiento de multicapas en los poros y el tercer paso es la condensación capilar que está relacionada con la condensación del gas a una fase líquida a una presión menor que la presión de saturación P_0 , la condensación capilar refleja la transición de fase vapor-líquido en un sistema de volumen finito.

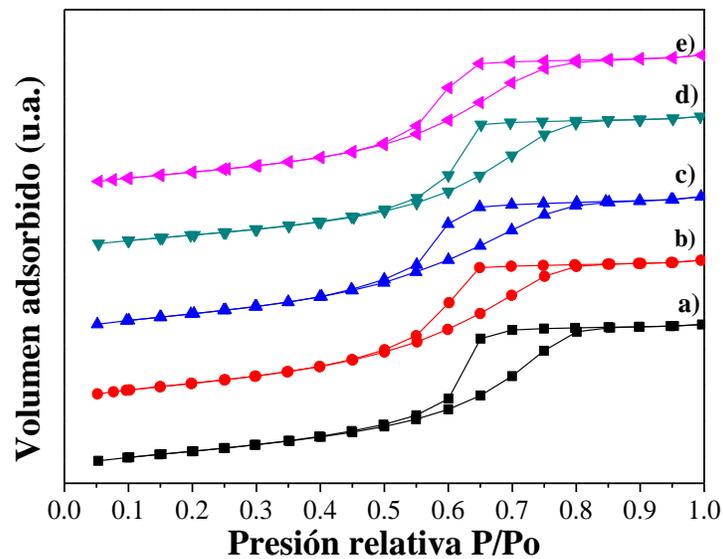


Fig. 3.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5.

En la **Fig. 3.4** se observa que a presiones relativas mayores a 0.8, aproximadamente, se llega a una meseta en la isoterma de adsorción, es decir, el volumen de adsorción no cambia al aumentar la presión relativa de N_2 , este fenómeno está relacionado con el llenado de los poros. No obstante, la isoterma de desorción muestra un lazo de histéresis que está asociado con una trayectoria de vaciado, que es diferente, a la trayectoria de llenado de los poros en la adsorción, esto se ve reflejado en que la desorción de las moléculas de N_2 comienza cuando se ve una disminución en el volumen adsorbido a presiones relativas de

0.65, aproximadamente. De acuerdo a la **Fig. 3.4**, se puede apreciar que el tipo de isoterma no cambia en su forma cuando la cantidad de cerio incrementa [68].

La **Fig. 3.5** muestra la distribución de tamaño de poro promedio estimada por el método BJH, de esta gráfica, se obtuvo el diámetro de poro a partir del máximo encontrado, cabe destacar que todos los materiales tienen un diámetro de poro promedio de 4.8 a 5.7 nm y un volumen de poro de 6.7 a $7.2 \times 10^{-1} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (ver **Tabla 3.1**).

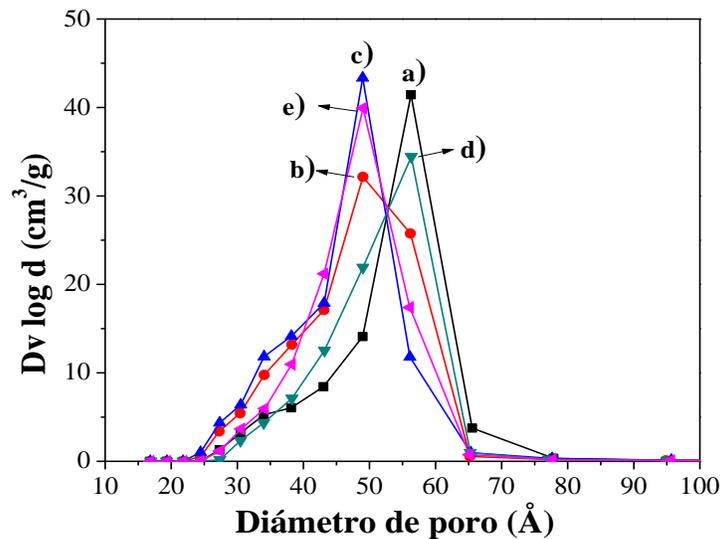


Fig. 3.5. Distribución de tamaño de poro de los materiales: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5.

Los materiales presentaron alta área específica, entre 367 - $436 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ver **Tabla 3.1**, lo cual es benéfico para el proceso fotocatalítico ya que a mayor área existe un mayor contacto entre la superficie del material y las moléculas orgánicas para su posterior mineralización. Sin embargo, la adición de Ce sobre Al_2O_3 no modificó significativamente sus propiedades texturales.

Tabla 3.1. Propiedades texturales y energía de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados.

Material	Área BET (m^2g^{-1})	Volumen de poro $\times 10^{-1}$ (cm^3g^{-1})	Diámetro de poro (nm)	$^\dagger E_g$ (eV)
AC0	412	7.3	5.6	3.9
AC05	436	7.2	4.9	3.6
AC1	428	6.9	4.8	3.5
AC3	367	6.7	5.7	3.4
AC5	399	6.8	4.9	3.3

† Datos estimados del gráfico de Tauc (ver Fig. 3.7)

3.1.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa

La espectroscopía de reflectancia difusa, es una técnica útil para estimar la energía de banda prohibida de materiales semiconductores y aislantes en forma de polvo. Se llevó a cabo la estimación de la energía de banda prohibida de los materiales **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**, a partir del gráfico de Tauc, (ver Fig. 3.7).

La función de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ para muestras infinitamente gruesas depende de la reflectancia de la muestra y de la referencia, y está descrita por las Ecs. 2.4 y 2.5 [69]:

El coeficiente de absorción α tiene la siguiente dependencia con la frecuencia [70]:

$$\alpha(\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, E_g es la energía de banda prohibida y n está relacionado con el tipo de transición electrónica del material debido a la absorción de fotones. Los posibles valores de n son 1/2, 3/2, 2 y 3 para la transición directa-permitida, directa-prohibida, indirecta-permitida e indirecta-prohibida, respectivamente. Es

posible ajustar la relación descrita en la **Ec. 3.1** a la ecuación de una recta sugiriendo una constante de proporcionalidad B para mantener la igualdad, como se ve a continuación:

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = Bhv - BEg \quad \text{Ec. 3.2}$$

De acuerdo a la técnica experimental que se propone, se lleva a cabo la medición de la función de Kubelka-Munk $F(R_{\infty})$ vs longitud de onda; sin embargo, la función de Kubelka-Munk es directamente proporcional al coeficiente de absorción (**Ec. 2.4**), por lo que se hace la siguiente aproximación sustituyendo $F(R_{\infty})$ en α :

$$(F(R_{\infty})hv)^{\frac{1}{n}} = Bhv - BEg \quad \text{Ec. 3.3}$$

Al graficar $(F(R_{\infty})hv)^{1/n}$ en función de hv (gráfico de Tauc), es posible estimar la energía de banda prohibida cuando se ajusta una recta en la región lineal del borde de absorción; E_g es estimado de la intersección a la abscisa al origen, en otras palabras, cuando $(F(R_{\infty})hv)^{1/n} = 0$ [69].

Las funciones $F(R)$ de **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**, se muestran en la **Fig. 3.6**. La señal observada se atribuye a la transferencia de carga del orbital O 2p al orbital Al 3s del óxido de aluminio [71]. Se observa que al aumentar el contenido de cerio en la alúmina la intensidad de la señal aumenta y el borde de absorción se desplaza a longitudes de onda mayores. Este desplazamiento indica que la energía de banda prohibida disminuye al incrementar el contenido de cerio en la alúmina debido a la formación de niveles energéticos por debajo de la banda de conducción y encima de la banda de valencia, este comportamiento es característico de materiales dopados, sobre todo si el dopante es un catión o presenta una especie factible de adquirir carga positiva.

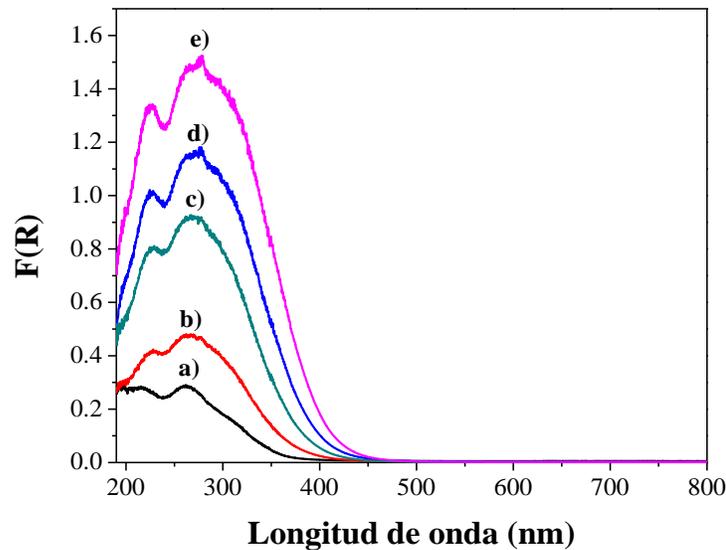


Fig. 3.6. $F(R)$ en función de la longitud de onda de: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5.

La **Fig. 3.7** muestra el gráfico de Tauc de los materiales sintetizados. Para realizar la estimación de la energía de banda prohibida se aplicó la **Ec. 3.3**, tomando en cuenta el diagrama de estructura de bandas de Al_2O_3 reportado en la literatura [71], el tipo de transición que corresponde a este material es de tipo directo-permitido por lo que a n se le asigna el valor de $\frac{1}{2}$. A los fotocatalizadores dopados con cerio se les asignó el mismo valor de n ya que la adición de impurezas no cambia el tipo de transición electrónica directa permitida.

En la **Tabla 3.1** se resumen los valores de E_g para **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**, los cuales son, 3.9, 3.6, 3.5, 3.4 y 3.3 eV, respectivamente. Como se puede observar, el incremento del contenido de cerio causa una disminución en la E_g debido al ensanchamiento de las bandas de valencia y de conducción del óxido de aluminio por la inserción de iones cerio en la red de la alúmina, esto se debe a que el cerio es menos electronegativo, o puede adquirir carga positiva, comparado con el aluminio y se forman enlaces menos covalentes.

El óxido de aluminio se caracteriza por tener la propiedad eléctrica de ser un material aislante ya que tiene un valor reportado de energía de banda prohibida de 8.7 eV [71]. Sin embargo, se ha encontrado que puede llegar a tener valores de E_g similares a los de un material semiconductor [72-75]. En este trabajo se encontró que el material **AC0** tiene una

energía de banda prohibida de 3.9 eV, esta disminución es debido a defectos superficiales, grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie y vacancias de oxígeno, los cuales generan estados electrónicos debajo de la banda de conducción y encima de la banda de valencia propiciando que la energía de banda prohibida disminuya.

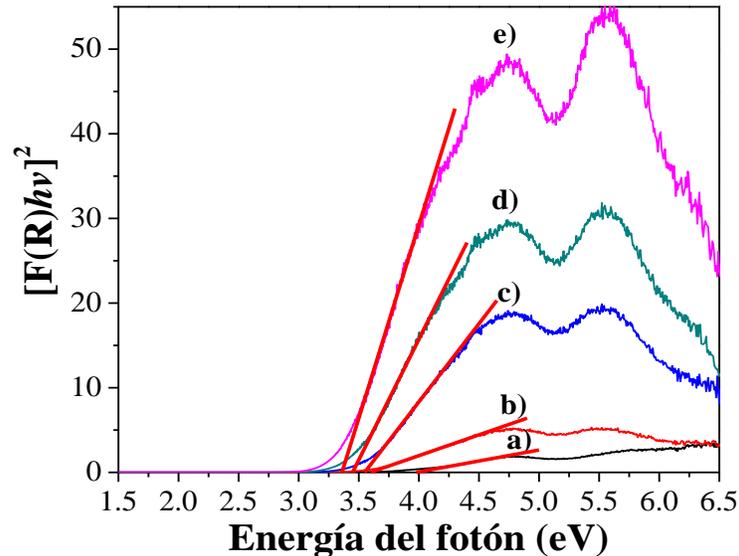


Fig. 3.7. Gráfico de Tauc: estimación de la energía de banda prohibida para los materiales sintetizados: a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5.

3.1.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva

Es bien conocido que los cationes de Ce existen en la naturaleza con dos estados de oxidación, 3+ y 4+, por lo que la técnica de XPS fue empleada para determinar el número de oxidación de las impurezas de cerio adicionadas en el óxido de aluminio. La **Fig. 3.8 A** muestra el espectro XPS de baja resolución de los materiales **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**, mostrando las señales correspondientes a oxígeno (entre 536 y 528 eV), aluminio (entre 78 y 72 eV) y cerio (entre 920 y 870 eV). Vale la pena mencionar que existe un incremento en la intensidad de las señales Ce3d debido al incremento del contenido de cerio adicionado en la alúmina (ver **Fig. 3.8 B**).

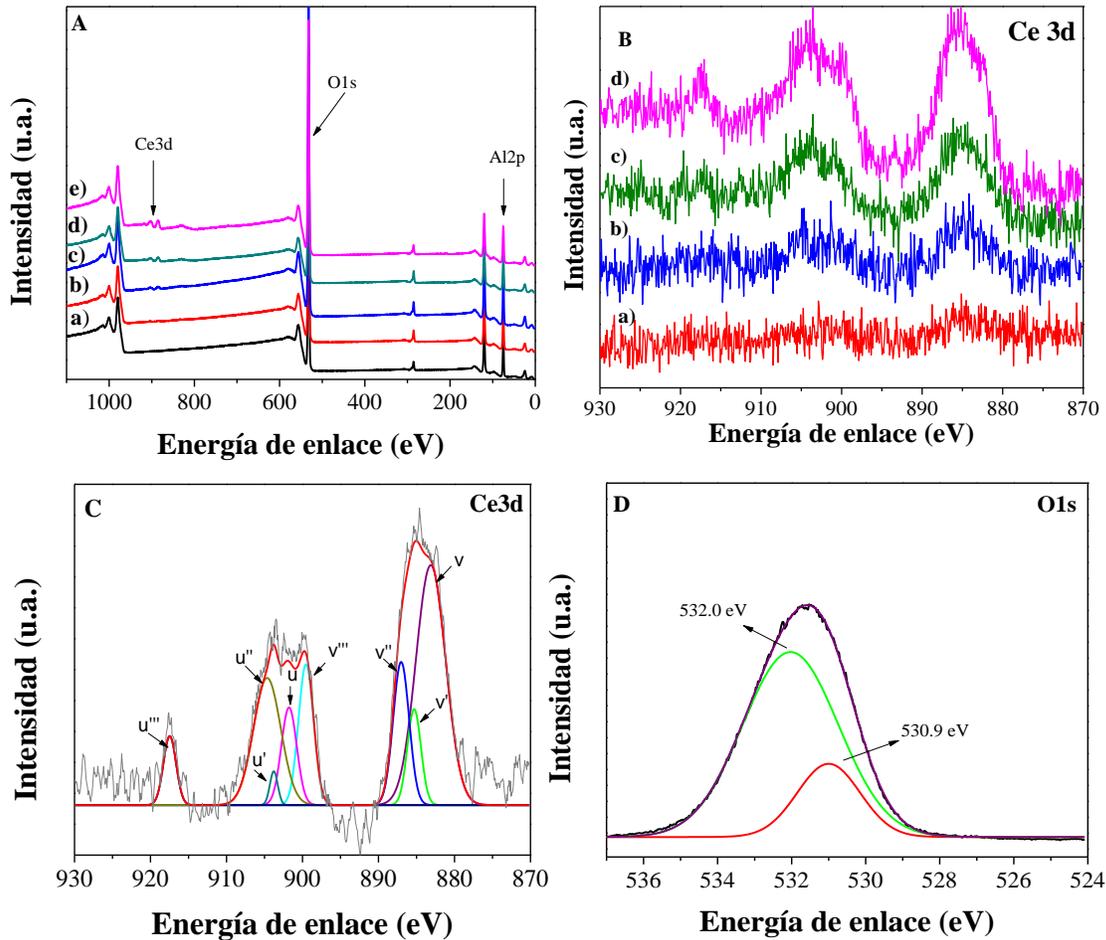


Fig. 3.8. Espectro XPS: A) Espectro general de a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5. B) Espectro del orbital Ce3d de a) AC05, b) AC1, c) AC3 y d) AC5. C) Deconvolución del espectro XPS del orbital Ce3d de la muestra AC5 y D) Deconvolución del espectro XPS del orbital O1s de la muestra AC5.

El espectro del orbital Ce3d puede ser dividido en cuatro pares de bandas spin-orbital ($3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$) denotado por v y u respectivamente: v(883.1 eV)/u(901.7 eV), v'(885.3 eV)/u'(903.7 eV), v''(887.0 eV)/u''(904.6 eV), y v'''(899.5 eV)/u'''(917.4 eV); donde los pares de bandas v/u, v''/u'' y v'''/u''' son asociados con el estado de oxidación 4+, y v'/u' corresponde al estado de oxidación 3+. Para poder apreciar con mayor claridad las señales anteriormente mencionadas, se realizó la deconvolución del espectro XPS del orbital Ce3d para el material AC5 (ver Fig. 3.8 C) concluyendo, que los cationes de cerio se encuentran presentes en una mezcla de estados de oxidación, debido a que se encontraron señales correspondientes a Ce³⁺

y Ce^{4+} , sugiriendo diferentes ambientes químicos en torno a dichos cationes y por lo tanto la presencia de vacancias de oxígeno para mantener la electro neutralidad en el material [76].

El espectro XPS del orbital O1s para el material **AC5** se muestra en la **Fig. 3.8 D**, la deconvolución de este espectro muestra dos bandas, una localizada en 532.0 eV asociada a la presencia de oxígeno en forma de grupos -OH y otra en 530.9 eV correspondiente a la presencia de oxígeno doblemente enlazado a un catión adjunto en forma de óxido [77]; de acuerdo a la intensidad de las bandas se puede afirmar que en la superficie del material se encuentran grupos -OH, preferentemente. La **Fig. 3.9** muestra los espectros XPS del orbital O1s de las muestras **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**, las cuales, no presentaron desplazamientos de la señal como se ha reportado para materiales compuestos o mixtos donde hay ligeros desplazamientos debido al diferente ambiente químico de sus componentes [78, 79], este resultado reafirma la idea de la obtención de materiales dopados.

La **Fig. 3.10** muestra el análisis EDX para la muestra **AC5**, los puntos verdes corresponden a aluminio, los puntos azules son asignados a oxígeno y los de color anaranjado a cerio; se puede observar que el Ce, está distribuido homogéneamente en la partícula analizada esto es debido al método de síntesis sol-gel que permite obtener materiales altamente homogéneos [80-82], además de que no hay cúmulos debidos a la posible formación de óxido de cerio, lo que refuerza los resultados de caracterización discutidos anteriormente, en los que se plantea que el cerio forma parte de la red de óxido de aluminio.

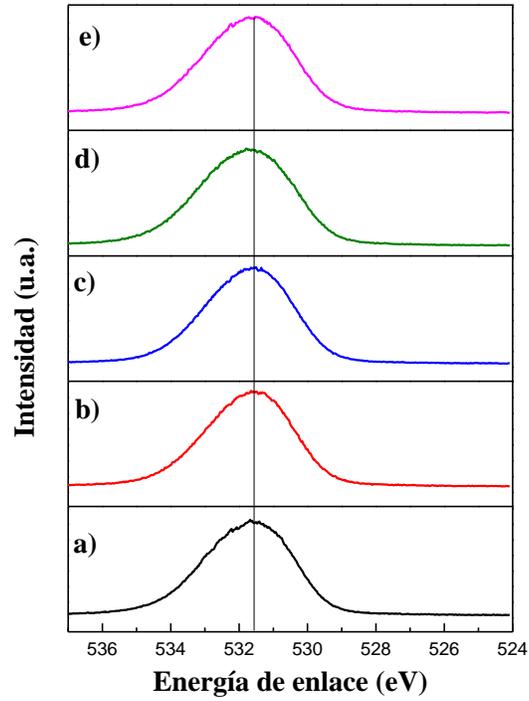


Fig. 3.9. XPS del orbital O1s de las muestras a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5.

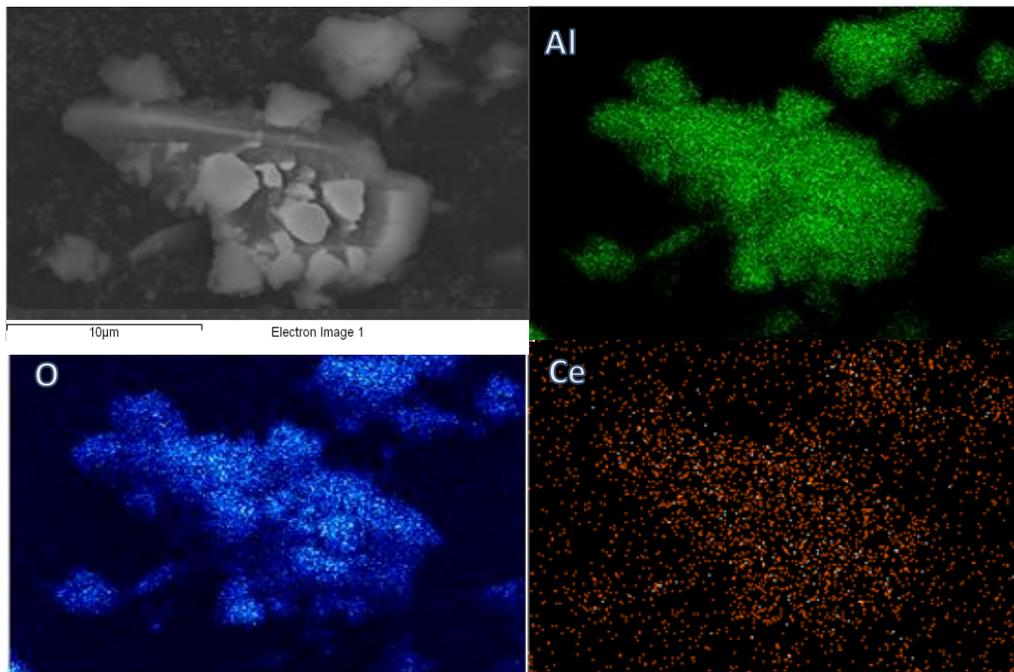


Fig. 3.10. Imagen SEM y espectro EDX mapeo elemental del material AC5.

3.1.6. Caracterización Foto-Electroquímica

3.1.6.1. Curvas Mott-Shottky

Las propiedades semiconductoras de los materiales sinterizados fueron determinadas mediante las curvas de Mott-Shottky (ver **Fig. 3.11**) [83]. En todos los casos se observa una pendiente positiva, indicando que los materiales presentan un carácter semiconductor tipo-*n*, usualmente asociado con defectos como vacancias de oxígeno. El potencial de banda plana (E_{fb}), y densidad de donadores (N_d), se obtuvieron a partir del ajuste en la región lineal de la ecuación de Mott-Shottky para semiconductores tipo-*n*, **Ec. 3.4**, como se muestra en la **Fig. 3.11**.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_R \epsilon_0} \left[E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right] \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde, C_{SC} (F) es la capacitancia, N_A es el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), N_d es la densidad de donadores por cm^{-3} , F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$), ϵ_R la permitividad relativa (asumida a un valor de 10 [84]), ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.8542 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), E_m es el potencial en el que se llevó a cabo la medición (en V), R es la constante del gas ideal ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta en Kelvin ($\sim 298 \text{ K}$). El tercer término en esta ecuación se asume como despreciable a temperatura ambiente, así que E_{fb} puede estimarse con una extrapolación lineal al eje de potencial, y N_d se obtiene a partir de la pendiente.

Los valores de E_{fb} y N_d estimados de la **Fig. 3.11** están resumidos en la **Tabla 3.2**. El valor de E_{fb} encontrado para la película correspondiente a **AC0** es -1.27 V, que es un valor muy cercano al reportado para Al_2O_3 [85-87]. Es evidente que la adición de Ce en Al_2O_3 , desplaza el valor del potencial de banda plana hacia valores menos negativos, acompañado con un incremento en el valor de N_d , indicando la generación de estados de energía por debajo de la banda de conducción del Al_2O_3 . Este comportamiento muestra que Ce está actuando como un dopante, que favorece la disminución de la energía de banda prohibida como ya se ha mencionado en espectroscopía UV-Visible de sólidos.

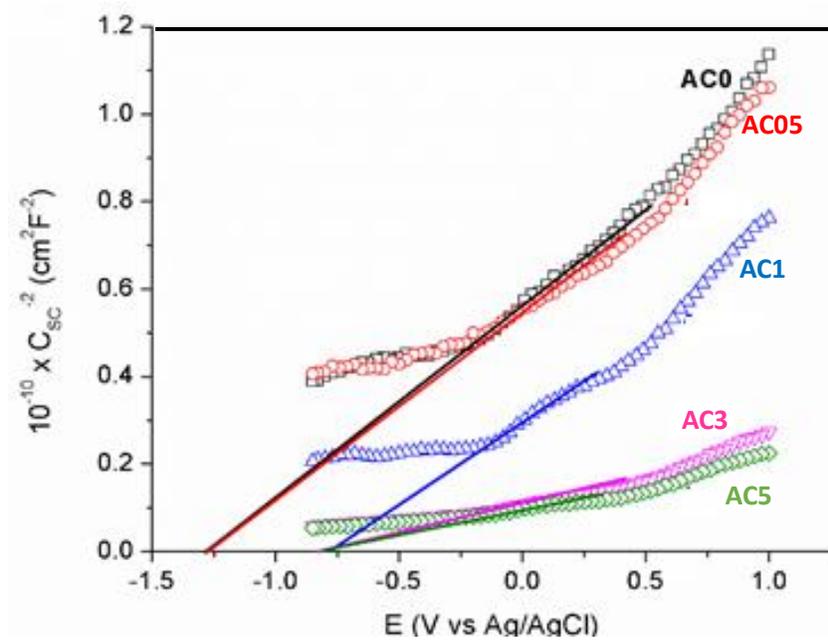


Fig. 3.11. Curvas de Mott-Schottky medidas a una frecuencia de 1 kHz, en un electrolito 0.03 M KClO_4 (pH neutro). Películas de los materiales: AC0, AC05, AC1, AC3 y AC5.

Tabla 3.2. Propiedades semiconductoras E_{fb} y N_d , obtenidos de la ecuación de Mott-Schottky.

Material	E_{fb} (V)	N_d ($10^{21} \times \text{cm}^{-3}$)
AC0	-1.27	6.8
AC05	-1.26	6.8
AC1	-0.76	7.3
AC3	-0.81	19.4
AC5	-0.78	21.7

3.1.6.1. Potencial de Circuito Abierto

Para estudiar el impacto del dopaje con Ce^{4+}/Ce^{3+} sobre la acumulación de electrones foto-generados en la alúmina, se evaluó el efecto de la iluminación mediante el potencial de circuito abierto (OCP) de las películas de los materiales **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**. Antes de la iluminación, se permitió llegar a un OCP estable en la oscuridad, y después, se realizaron tres perturbaciones, “encendido” y “apagado”, para evaluar la facilidad de recuperación del OCP, seguido de una etapa final en la recuperación de OCP en la oscuridad. Vale la pena mencionar que el electrolito fue previamente burbujeado con N_2 para remover el O_2 disuelto en la solución, para promover la acumulación de electrones fotogenerados en la banda de conducción del óxido o en los estados energéticos que están por debajo de la banda de conducción del material. Las curvas obtenidas de OCP para cada película de los materiales sintetizados se muestran en la **Fig. 3.12**.

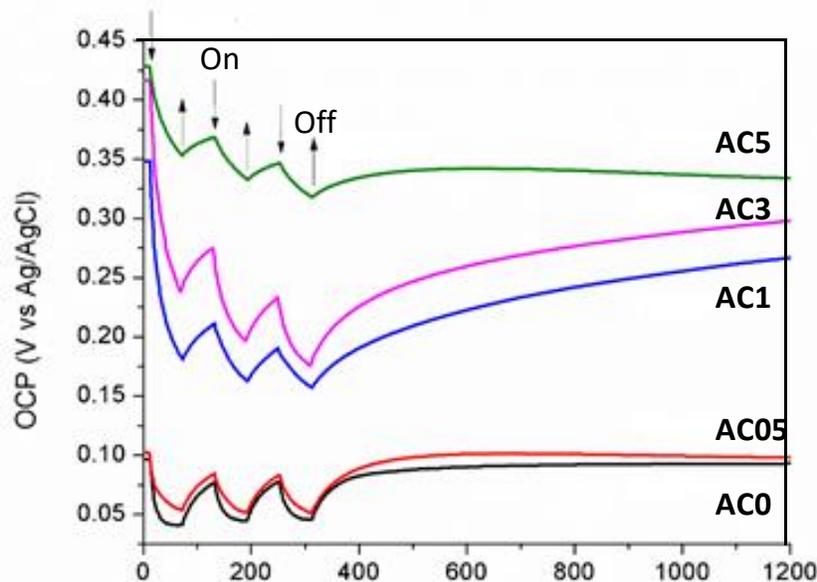


Fig. 3.12. Variación de potencial de circuito abierto (OCP) en función del tiempo, de las películas formadas con los materiales sintetizados: **AC0**, **AC05**, **AC1**, **AC3** y **AC5**. Se realizaron tres perturbaciones de “encendido” y “apagado” para evaluar la acumulación de electrones fotogenerados en el fotocatalizador.

Las mediciones de OCP en la oscuridad, al tiempo cero, muestran un vínculo con lo observado en el valor obtenido de E_{fb} en la oscuridad; obteniendo continuamente, valores más positivos con el incremento de Ce^{4+}/Ce^{3+} en el material. Esta medición refleja el equilibrio del nivel de Fermi del sólido y el potencial redox de la solución en la oscuridad.

Al iluminar durante 60 s al Al_2O_3 sin modificar (**AC0**), el potencial de circuito abierto se desplaza hacia valores menos positivos. Este comportamiento es típico de semiconductores tipo- n , indicando la acumulación de electrones fotogenerados en la banda de conducción. El OCP alcanza rápidamente un valor estable bajo iluminación, y cuando la iluminación es detenida (oscuridad), regresa a su valor inicial. En las demás perturbaciones se observó el mismo comportamiento demostrando que los electrones fotogenerados regresan rápidamente a la banda de valencia del óxido propiciando el proceso de recombinación.

No obstante, para las alúminas modificadas con Ce^{4+}/Ce^{3+} se observó que el comportamiento en el OCP bajo iluminación es ligeramente afectado, manifestando una respuesta más lenta que no permite alcanzar un valor estable. Este comportamiento es notable para los materiales **AC1**, **AC3** y **AC5**, donde el OCP se va hacia valores menos positivos, sin alcanzar un valor estable en el intervalo del tiempo de la medición, lo que indica que la adición de Ce^{4+}/Ce^{3+} en la estructura del Al_2O_3 provoca que el proceso de recombinación del par e^-h^+ sea más lento que en Al_2O_3 sin dopar. Los materiales **AC1** y **AC3**, que fueron dopados con 1.0 y 3.0% en masa de Ce, fueron los que presentaron el proceso más lento de recombinación de los electrones fotogenerados. Este comportamiento indica que los cationes de cerio en Al_2O_3 ayudan a disminuir el proceso de recombinación del par e^-h^+ y por consiguiente podría favorecer las reacciones fotocatalíticas en el proceso de oxidación de compuestos orgánicos; sin embargo, cuando estas trampas de electrones están en exceso, pueden evitar que los electrones fotogenerados produzcan especies oxidantes (como se verá en la sección de pruebas fotocatalíticas), siendo perjudicial para el proceso fotocatalítico. Vale la pena mencionar que la intensidad de la señal aumenta hacia valores más negativos al incrementar el contenido de cerio en el Al_2O_3 , alcanzando las máximas intensidades cuando el material Al_2O_3 contiene 1.0 y 3.0% en masa Ce (**AC1** y **AC3**, respectivamente) y posteriormente la intensidad tiende a disminuir a un mayor contenido de Ce, ver [Fig. 3.12](#). Los resultados observados en OCP sugieren que hay un

contenido óptimo de Ce en Al_2O_3 para obtener un mayor acumulación de electrones en la BC y esto lo presentaron los materiales **AC1** y **AC3**.

3.1.6.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Finalmente, se aplicó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, para evaluar el impacto de dopaje en la resistencia a la transferencia de carga en la interface semiconductor/electrolito, en la oscuridad y bajo iluminación. Las mediciones se realizaron sin la imposición de un potencial externo para simular las condiciones en las cuales se lleva a cabo el proceso de fotocátalisis. Además, se burbujeó aire a la solución para tener O_2 , el cual es una especie importante en el proceso de fotocátalisis. No se adicionó la molécula contaminante (fenol) ya que de acuerdo a los resultados de las pruebas fotocatalíticas se espera que la degradación de este contaminante ocurra por las especies oxidantes formadas por la reducción de O_2 .

El espectro EIS medido en la oscuridad y bajo iluminación se muestra en la **Fig. 3.13** para cada uno de las películas de los materiales sintetizados. La adición del dopante provoca una disminución en las impedancias medidas en la oscuridad (símbolos rellenos) y bajo iluminación (símbolos vacíos), mostrando que la inserción de especies $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ en la red cristalina de la alúmina induce defectos que disminuyen las impedancias.

Además, en todos los casos se observa que la luz (símbolos vacíos) da lugar a una reducción adicional de las impedancias, este efecto está relacionado con una disminución en la resistencia de transferencia de carga en los procesos redox que ocurren en la interface fotocatalizador/electrolito.

Vale la pena mencionar que las impedancias medidas bajo iluminación UV son grandes ($\text{M}\Omega$), en comparación con la esperada para un fotocatalizador tradicional como TiO_2 ($\text{k}\Omega$) [88]. Este resultado proporciona una idea del comportamiento fotocatalítico de los materiales a base de Al_2O_3 , en el cual los portadores de carga son generados en el óxido por la absorción de luz UV (como se observó en las mediciones de OCP ver **Fig. 3.12**), estos portadores de carga llevan a cabo reacciones de oxidación y reducción de especies

adsorbidas en la superficie del material que favorecen el proceso de oxidación de compuestos fenólicos como se discutirá más adelante.

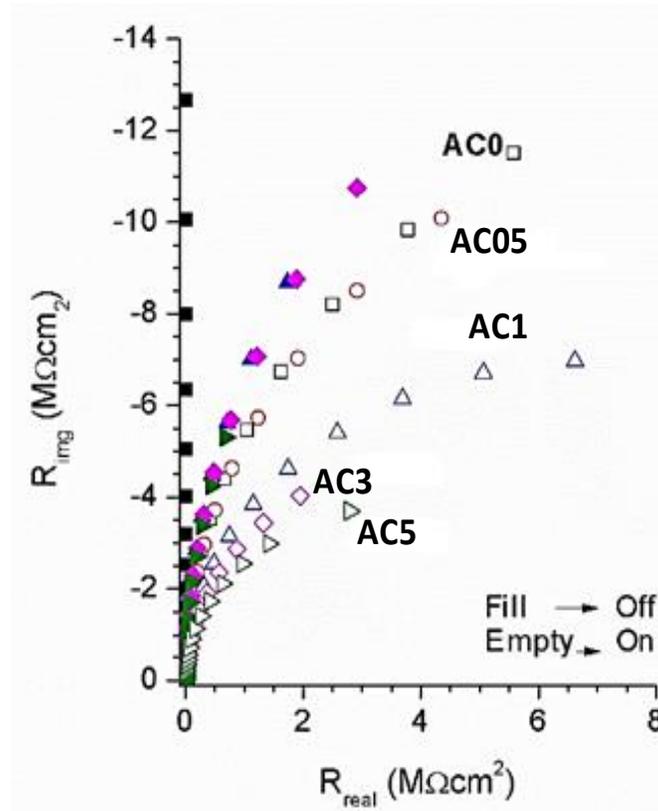


Fig. 3.13. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en la oscuridad (off) y bajo iluminación UV (on) de a) AC0, b) AC05, c) AC1, d) AC3 y e) AC5.

3.2. Evaluación Fotocatalítica

En esta sección, se analizarán y discutirán los resultados obtenidos de la aplicación fotocatalítica de los materiales sintetizados en la mineralización de fenol. Se realizaron estudios adicionales con el material más activo (**AC1**) como la mineralización de 4-clorofenol, p-cresol y 4-nitrofenol. Con el fin de evaluar la estabilidad del material más activo se realizaron los primeros ciclos de reacción. En base a los resultados obtenidos en la actividad fotocatalítica y en la caracterización de los materiales se propuso un mecanismo de reacción, el cual sugiere que estos materiales no siguen el proceso fotocatalítico de un semiconductor tradicional, sino que se lleva a cabo un proceso de sensibilización de la molécula orgánica en la superficie del catalizador para su posterior mineralización.

3.2.1. Mineralización de Contaminantes Fenólicos

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados para la mineralización de fenol fue estudiada bajo iluminación artificial UV (254 nm). La **Fig. 3.14 A** muestra la concentración relativa de carbono orgánico total (TOC) a partir de fenol, en función del tiempo de reacción, para los materiales sintetizados. El material TiO₂-P25 Degussa se incluyó en los resultados como material de referencia. Además, se llevó a cabo la reacción de fotólisis (sin catalizador) y otra en la oscuridad (prueba de adsorción). Es evidente que la concentración relativa de fenol para los experimentos de fotólisis y adsorción no disminuye con el tiempo de reacción; sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador como TiO₂-P25 y Al₂O₃ (puro (**AC0**) y dopado con cerio) el porcentaje del contaminante presente en la solución disminuye considerablemente, siendo los Al₂O₃ sintetizados los que presentaron mejor actividad que TiO₂-P25. Estos resultados demuestran que la mineralización de fenol es debido a la interacción con el contaminante orgánico y la superficie del fotocatalizador irradiado o activado por la luz UV.

La **Fig. 3.14 B** presenta el porcentaje de mineralización de fenol medido en los primeros 180 min de reacción fotocatalítica empleando los materiales sintetizado y al TiO₂-P25 como material de referencia. Como se puede observar el óxido de aluminio y las alúminas modificadas con cerio presentaron mejor eficiencia en la mineralización de fenol que el TiO₂-P25. Estos resultados demuestran que los materiales a base de alúmina pueden ser usados como fotocatalizadores con resultados prometedores en el proceso de mineralización de contaminantes orgánicos. El Al₂O₃ sin dopar, (**AC0**) presentó un porcentaje de mineralización de 79 % que es casi el doble que el TiO₂-P25 (42 %). La incorporación de Ce en Al₂O₃ modifica la eficiencia fotocatalítica, ya que al aumentar el contenido de dopaje, el porcentaje de mineralización de fenol incrementa hasta alcanzar un máximo cuando el material es dopado con 1.0 % de Ce (**AC1**), lográndose mineralizar un 94 % en los primeros 180 min de reacción. A contenidos de cerio ≥ 3.0 % la actividad disminuye, como lo demuestra el material dopado con 5.0 % de Ce (**AC5**) que presentó una eficiencia fotocatalítica similar que Al₂O₃ sin modificar (**AC0**). El comportamiento fotocatalítico de los materiales se relaciona con la caracterización fotoelectroquímica. La inserción de Ce en la estructura del Al₂O₃ provoca una mayor acumulación del par e⁻-h⁺ fotogenerados en la BC y BV del material, respectivamente, lo que provoca que una mayor cantidad de especies adsorbidas en la superficie del material puedan presentar reacciones redox y por consiguiente favorecer el proceso de mineralización de compuestos orgánicos. Los materiales que presentaron una mayor separación de cargas y una menor recombinación de estas fueron los materiales **AC1** y **AC3** (ver resultados OCP, sección 3.1.6.1), que fueron los materiales que presentaron la mejor fotoactividad, ver **Fig. 3.14**. De igual manera, al incrementar el contenido Ce en la estructura del Al₂O₃ disminuye la resistencia de transferencia de carga en la interface del catalizador/electrolito (ver resultados de EIS, sección 3.1.6.2), favoreciendo así las reacciones redox de especies adsorbidas en la superficie del material. A partir de estos resultados se intuye que hay un contenido óptimo de Ce en la estructura del Al₂O₃ que favorece una mayor generación de portadores de cargas y una menor resistencia de transferencia de carga en la interface del semiconductor/electrolito cuando el material es iluminado con luz-UV, esto ocurre cuando el material es dopado con 1.0 % en masa de Ce (**AC1**).

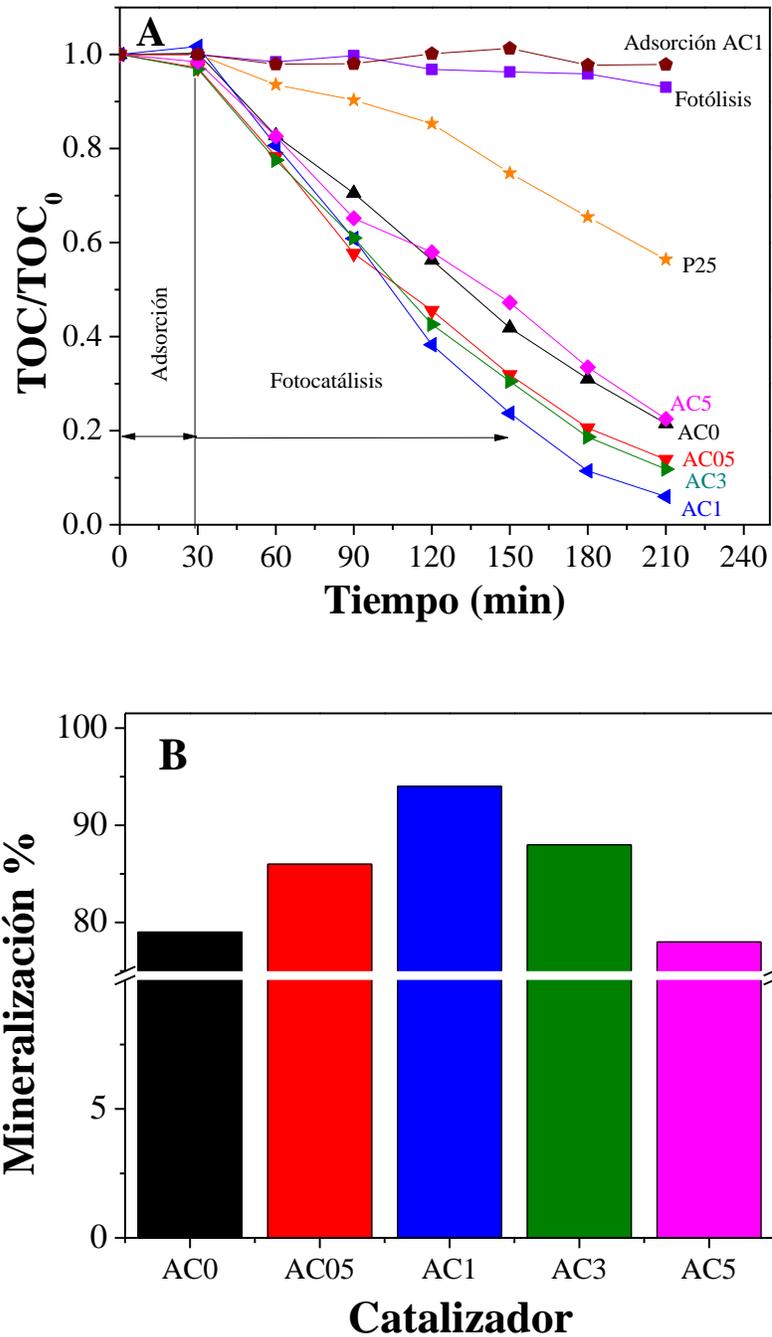


Fig. 3.14. A) Concentración relativa de carbono orgánico total (TOC) en función del tiempo de reacción. B) Porcentaje de mineralización de fenol a 180 min de reacción.

A partir de los resultados de la mineralización de fenol, **Fig. 3.14**, se encontró que el material **AC1** fue el que presentó la mayor eficiencia en la mineralización de fenol, por lo cual, este fotocatalizador fue seleccionado para la mineralización de otros derivados fenólicos como 4-clorofenol (4-CF), p-cresol y 4-nitrofenol (4-NF), con la finalidad de conocer la eficiencia de mineralización en función del grupo funcional sustituyente en la posición *para* del anillo aromático. La **Fig. 3.15** muestra los espectros de absorción de las moléculas orgánicas mencionadas anteriormente durante el proceso fotocatalítico empleando el material **AC1**. Como se puede observar las bandas características de cada compuesto disminuyen su intensidad con el tiempo de reacción, indicando que la concentración de estos compuestos disminuye en el seno de la solución.

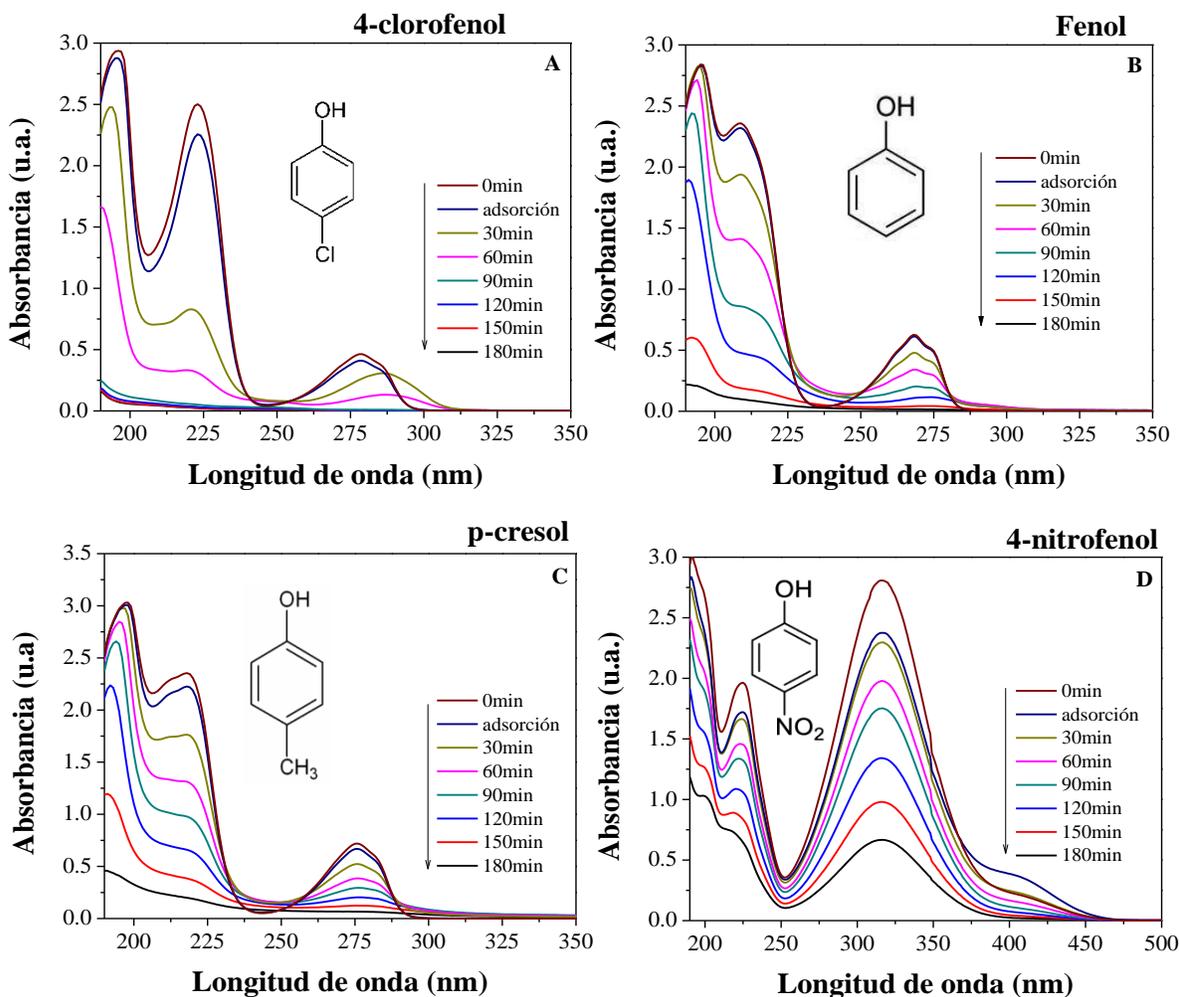


Fig. 3.15. Espectros UV-Vis de A) 4-clorofenol, B) fenol, C) p-cresol y D) 4-nitrofenol durante las reacciones fotocatalíticas empleando 200 mg de catalizador **AC1** y 40 ppm de contaminante.

Las bandas que aparecen en la región UV, son señales características de las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático, y su intensidad disminuye con el tiempo de reacción, este comportamiento confirma que el proceso de fotodegradación de las contaminantes fenólicos se está llevando a cabo empleando alúminas modificadas con cerio. En los espectros UV-vis de los compuestos fenólicos (ver **Fig. 3.15**) se puede observar la formación de nuevas bandas para cada uno de los contaminantes. Para el 4-clorofenol se forma una nueva banda a 287 nm (**Fig. 3.15 A**). El fenol presenta la formación nuevas bandas entre 227-250 nm y entre 283-300 nm (**Fig. 3.15 B**) y para el caso de p-cresol se observan nuevas bandas entre 233-254 nm y entre 289-312 nm (**Fig. 3.15 C**). La presencia de estas nuevas bandas indica la formación de productos intermediarios tales como benzoquinona, catecol e hidroquinona, los cuales son comúnmente formados en el proceso de oxidación de contaminantes fenólicos por fotocatalisis.

La **Fig. 3.16** muestra los espectros de absorción UV-Visible correspondientes a los intermediarios comúnmente formados en procesos de oxidación de compuestos fenólicos, entre estos se encuentran la benzoquinona, hidroquinona y catecol, los cuales presentan sus bandas, aproximadamente en los intervalos mencionados anteriormente. Durante el proceso de oxidación de compuestos fenólicos empleando óxido de aluminio como fotocatalizador, se forman productos intermediarios.

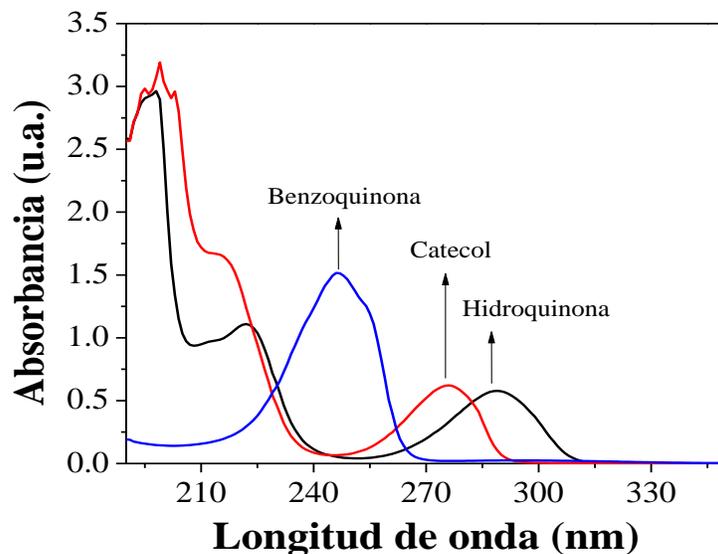


Fig. 3.16. Espectros de absorción de posibles productos intermediarios formados en el proceso de degradación de contaminantes fenólicos.

Para comprobar que se está llevando a cabo el proceso de mineralización, se realizó la medición de carbono orgánico total (ver Fig. 3.17). Es evidente que la reacción de la fotólisis de las cuatro moléculas orgánicas no interfiere en el proceso de mineralización, ya que no se observa una disminución significativa en la concentración relativa de TOC. De acuerdo con estos resultados, la eficiencia de mineralización de los derivados fenólicos durante los primeros 180 min de reacción lleva el siguiente orden: 4-clorofenol > fenol > p-cresol > 4-nitrofenol; esta tendencia es atribuida al efecto inductivo, en otras palabras, se debe al comportamiento electro-atractor o electro-donador del grupo sustituyente en la posición *para* del anillo aromático. El grupo cloruro es un buen grupo saliente por ser electro-atractor, debido a su alta electronegatividad tiende a atraer los electrones del enlace por lo que este se vuelve más lábil y es más fácil desprenderlo del anillo aromático que luego será atacado y posiblemente destruido, de ahí que la molécula 4-CF se mineralice con mayor eficiencia, llegando a un equilibrio a 120 min de reacción. El grupo nitro, también es considerado como un buen grupo saliente; no obstante, este grupo también le da estabilidad a la molécula por efecto de resonancia, así que, la apertura del anillo se vuelve más difícil y la eficiencia de mineralización se vuelve más lenta para 4-NF.

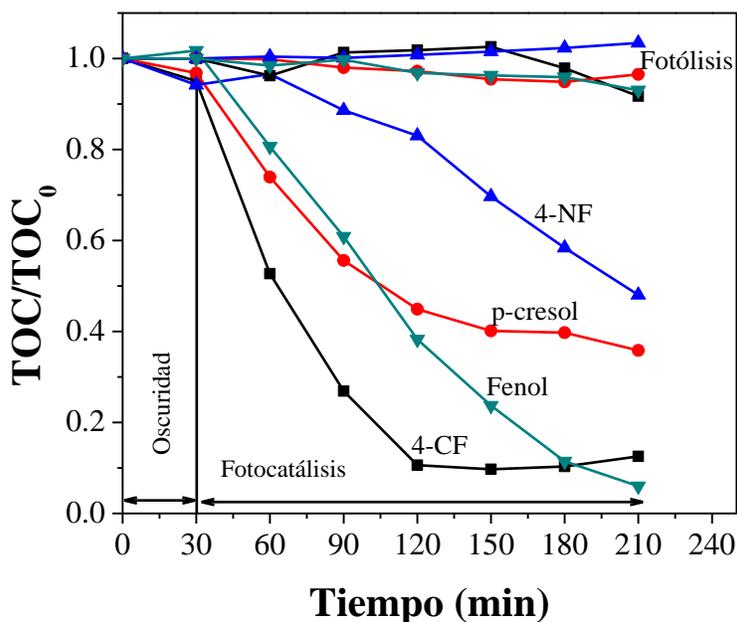


Fig. 3.17. Concentración relativa de TOC durante el proceso fotocatalítico de las moléculas: 4-clorofenol, fenol, p-cresol y 4-nitrofenol empleando 200 mg del catalizador ACI y 40 ppm de solución contaminante.

En el caso de p-cresol, el grupo metilo es considerado electro-donador lo que le da estabilidad al anillo aromático, por lo que es más difícil mineralizarla comparada con la molécula de fenol, este comportamiento se ve reflejado en los resultados de TOC de las reacciones fotocatalíticas de estos derivados fenólicos, como se observa en la **Fig. 3.17**.

La habilidad del material **AC1** para ser reutilizado se demuestra mediante la realización de tres ciclos consecutivos de mineralización de fenol (**Fig. 3.18**). Esta gráfica muestra que el fotocatalizador no se desactiva después de 12 h de reacción, lo que es interesante ya que muestra la estabilidad de este tipo de materiales en fotocátalisis y la capacidad de reutilización del mismo, lo cual es una característica importante en un catalizador. Además, se realizó la medición FT-IR del material **AC1** después de los ciclos de reacción para demostrar que el contaminante orgánico no se está foto-adsorbiendo en la superficie del material, sino que la disminución de la concentración de fenol se debe a su mineralización.

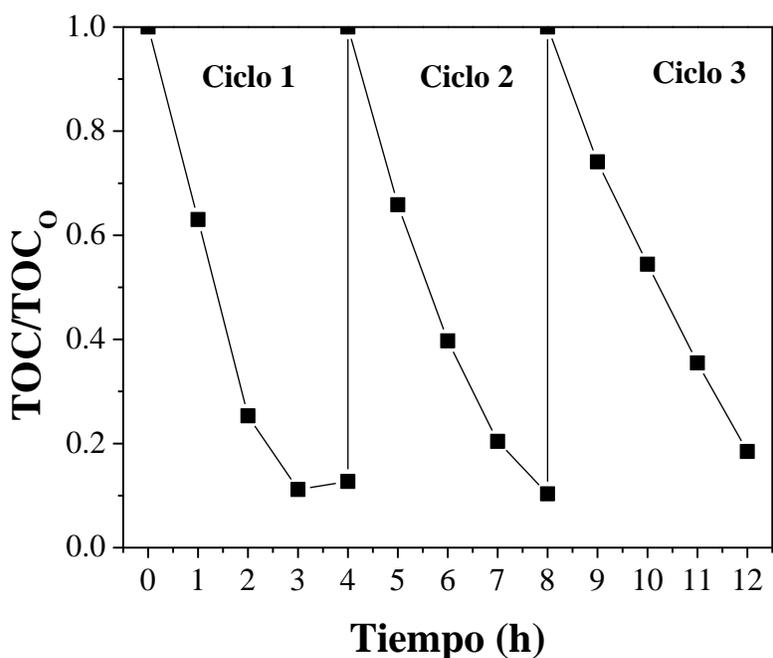


Fig. 3.18. Ciclos de reacción usando el material **AC1** en una solución de 40 ppm de fenol seguido por TOC.

En la **Fig. 3.19** se muestra una comparación entre el espectro infrarrojo para **ACI** después de cada ciclo de reacción, mientras que, la figura insertada, muestra el espectro infrarrojo típico de la molécula de fenol, además, de una mezcla mecánica de fenol/**ACI**.

En estos espectros, se aprecia la formación de sub-productos de reacción debido a la formación de las bandas en el intervalo de 1800 a 1300 cm^{-1} . La banda alrededor de 1648 cm^{-1} puede ser asignada a la vibración C=O, modo de estiramiento correspondiente a ácidos carboxílicos, mientras que las bandas en 1532 y 1394 cm^{-1} se asocian a la formación de carbonatos superficiales, las cuales incrementan su intensidad con el incremento del tiempo de reacción.

Las señales centradas en 1062 y 717 cm^{-1} pueden atribuirse a la formación de catecol, hidroquinona, o p-benzoquinona como productos intermedios durante el proceso de fotodegradación. Se observa que las dos últimas bandas mencionadas, disminuyen su intensidad con el tiempo de reacción, y es difícil identificar a que especie química corresponden ya que están en la misma región espectral de las bandas más intensas de fenol. Estos resultados concuerdan con el mecanismo de mineralización de fenol que usualmente se reporta en la literatura, en el que se sugiere que el fenol se convierte inicialmente en catecol, p-benzoquinona e hidroquinona, y después el anillo aromático se rompe para dar lugar a la formación de ácidos de cadena corta para finalmente transformarse en CO_2 y H_2O [89].

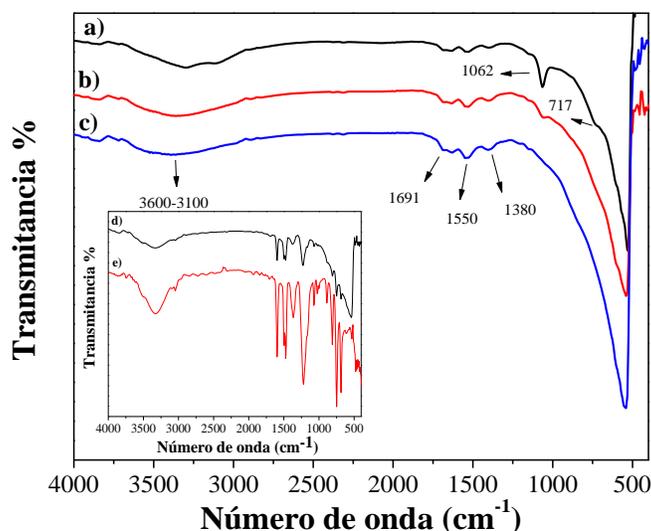


Fig. 3.19. Mediciones de FT-IR después de la reacción fotocatalítica usando el material **ACI**. a) ciclo 1, b) ciclo 2 y c) ciclo 3. d) FT-IR de la mezcla mecánica de fenol/**ACI** y e) molécula de fenol.

Estos resultados demuestran que la disminución de la concentración de fenol durante el proceso de fotocatalisis no se debe a la foto-adsorción de la molécula sobre la superficie de la alúmina modificada, sino que, es debido a su mineralización.

Finalmente, con el fin de determinar el contenido óptimo de catalizador se realizaron experimentos con cantidades variadas de masa del material más activo (AC1). Las masas empleadas fueron 25, 50, 100 y 300 mg en 200 mL de solución de fenol (40 ppm). En la **Fig. 3.20 A** se muestra la concentración relativa de fenol variando la cantidad de masa de catalizador en función del tiempo de reacción, seguido por UV-Visible y en la **Fig. 3.20 B** se muestra el ajuste cinético de los datos experimentales, como se puede observar se ajustó a una reacción de orden cero ($[A]=[A]_0-kt$), a partir de la pendiente del ajuste lineal se obtuvieron las constantes cinéticas de reacción.

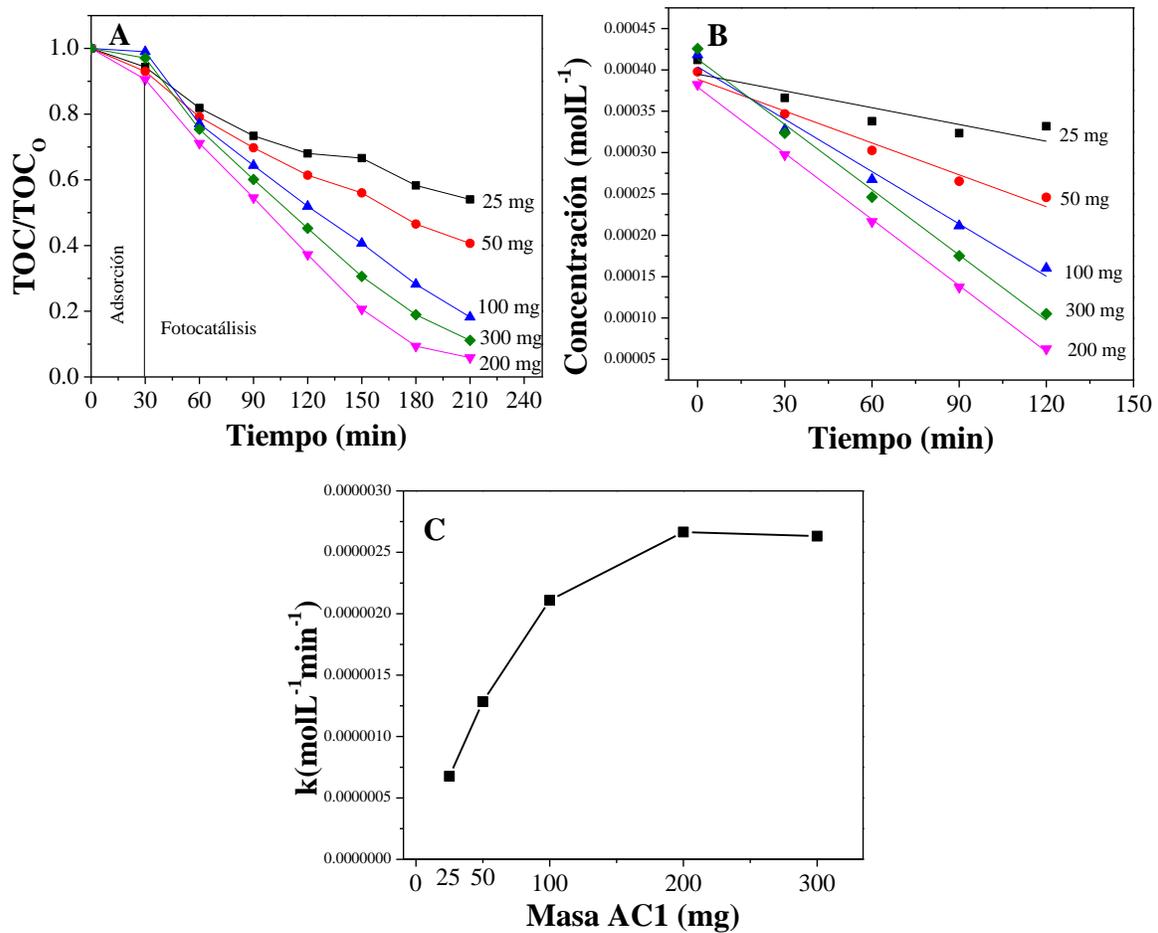


Fig. 3.20. A) Concentración relativa en función del tiempo de reacción. B) Ajuste lineal de la cinética de orden cero. C) Constante cinética de reacción en función de la masa de catalizador para el material AC1 calcinado a 400°C.

Como se puede observar, al incrementar la masa de catalizador (de 25 a 200 mg) hay un incremento del valor de la constante cinética de reacción; sin embargo, cuando se emplea una masa mayor que 200 mg el valor de la constante cinética llega a una meseta indicando que la eficiencia de la actividad fotocatalítica se mantiene constante, ver **Fig. 3.20 C**. Este comportamiento es debido a que hay un exceso de catalizador propiciando que no todas las partículas de catalizador sean irradiadas con luz UV y, por consecuencia, no se mejore la actividad fotocatalítica. En base a estos experimentos, es posible afirmar que la masa de catalizador que da una mayor eficiencia en la mineralización de fenol, usando alúminas modificadas con cerio, es cuando se emplean 200 mg, como lo demuestran las constantes cinéticas de reacción.

3.2.2. Propuesta del Mecanismo de Reacción

Es bien conocido que la oxidación de contaminantes orgánicos inicia con la formación de especies oxidantes que atacan al anillo aromático para su posterior ruptura y mineralización, usualmente se ha reportado que los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), huecos (h^+), o radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) son las principales especies oxidantes que se forman durante el proceso fotocatalítico [90, 91]. Sin embargo, se ha demostrado que los h^+ no son determinantes para el proceso de foto-oxidación y mineralización de fenol empleando alúmina como catalizador [17]. Por lo que, en este trabajo, se realizó una prueba de formación de radicales hidroxilos y otra prueba donde el sistema de fotocatalisis se mantuvo bajo burbujeo de N_2 para remover el oxígeno disuelto en el medio de reacción e inhibir la formación de radicales $\text{O}_2^{\bullet-}$.

Generalmente, se ha observado que en materiales semiconductores el proceso de foto-oxidación de fenol se debe a la formación de radicales hidroxilos $\bullet\text{OH}$ [92-94], los cuales atacan al anillo aromático para su posterior mineralización. Con el fin de elucidar el mecanismo de reacción de foto-oxidación de fenol empleando Al_2O_3 como fotocatalizador, se realizó un experimento para probar si en el mecanismo de reacción se lleva a cabo mediante la formación de $\bullet\text{OH}$, para ello se empleó la molécula de cumarina como indicador de formación de radicales hidroxilos.

Cuando la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ ocurre, estos son atrapados por la molécula cumarina para dar lugar a la formación del compuesto 7-hydroxycumarina, el cual es detectado por la técnica de fluorescencia ($\lambda_{\text{excitación}}=332 \text{ nm}$) a una longitud de onda de 465 nm [59]. La **Fig. 3.21** muestra los resultados de este experimento usando los materiales sintetizados **AC0** y **AC1**, $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (como material de referencia), y la reacción de fotólisis (ausencia de catalizador).

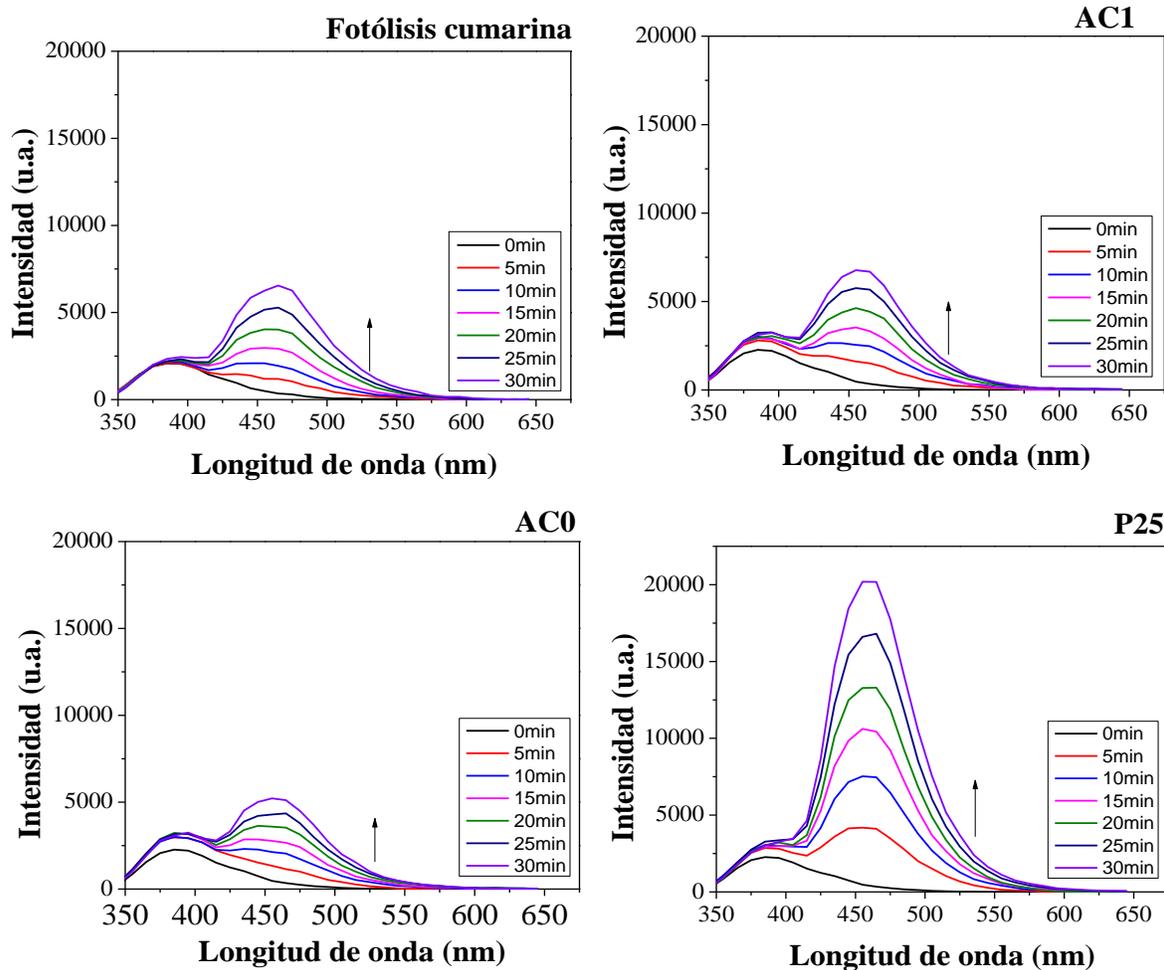


Fig. 3.21. Espectros de fluorescencia de la prueba de producción de radicales hidroxilos A) Fotólisis de cumarina. Cumarina más catalizador B) **AC1**, C) **AC0** y D) $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (Degussa).

De acuerdo a los resultados de esta prueba, se observa que, la fotólisis de la cumarina muestra un incremento en la banda centrada en 465 nm, la cual es característica de la

formación de 7-hydroxycumarina; sin embargo, usando los materiales sintetizados **AC0** y **AC1**, no se supera la intensidad de la banda en 465 nm, comparada con la fotólisis, después de 30 min de iluminación UV. Mientras que, para TiO₂-P25, claramente se muestra un incremento significativo en la intensidad de la banda característica de 7-hydroxycumarina. Para poder apreciar mejor este efecto, la **Fig. 3.22** muestra la intensidad medida en 465 nm con el incremento del tiempo de reacción de la fotólisis y para los materiales mencionados. Los materiales a base de alúminas no dan lugar a la formación de radicales •OH, ver **Fig. 3.21**, ya que no se observó un mejoramiento en la intensidad en 465 nm, este comportamiento es debido a que no existe una transferencia directa de los electrones fotogenerados, de la banda de valencia a la banda de conducción, como se observa en el caso de TiO₂-P25 que posee la propiedad eléctrica de ser un material de tipo semiconductor y tiene la capacidad de producir radicales •OH. Este resultado sugiere que el mecanismo de reacción empleando Al₂O₃ no es el típico de un material semiconductor y que además las especies oxidantes son distintas a los radicales hidroxilos.

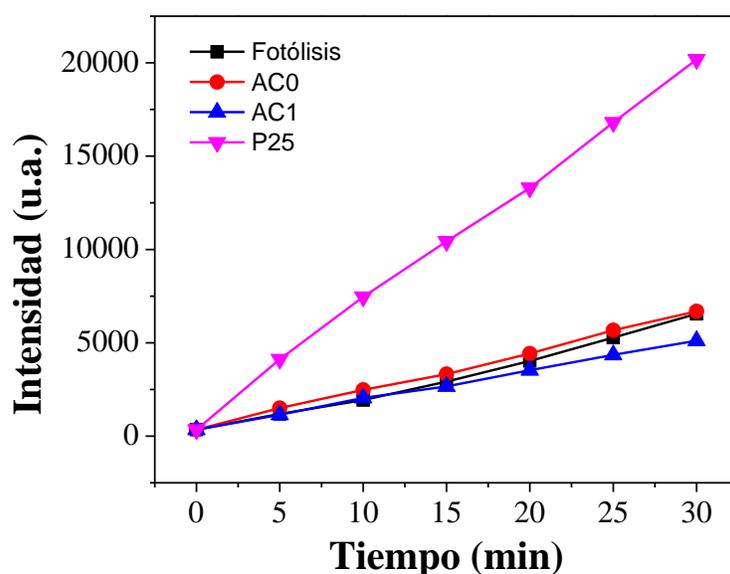


Fig. 3.22. Prueba de producción de radicales hidroxilos. Intensidad de fluorescencia (medido a 465 nm) en función del tiempo de iluminación con luz UV para la molécula de prueba cumarina.

La última prueba realizada para poder proponer el mecanismo de mineralización de fenol, fue verificar la posible formación de radicales O₂^{•-} [95, 96], que son formados a partir

del oxígeno disuelto en el medio cuando reacciona con los electrones fotogenerados. En la **Fig. 3.23** se aprecia la eficiencia de mineralización de fenol con el fotocatalizador más activo, **AC1**, con y sin oxígeno. Para remover el O_2 disuelto, se burbujeó N_2 durante el proceso fotocatalítico. Es evidente que la presencia de oxígeno es determinante para que el proceso de mineralización se lleve a cabo, ya que en ausencia de esta molécula solo se alcanza el 27 % de mineralización. No obstante, con O_2 en el medio de reacción el 94 % de fenol es mineralizado con el material más fotoactivo. En base a estos resultados, (**Fig. 3.22** y **3.23**), se demuestra que las especies reactivas oxidantes son los radicales superóxidos, generados del oxígeno molecular disuelto en el medio cuando atrapa a los electrones fotogenerados.

Con la información obtenida, se ha encontrado que, la formación de par $e^- - h^+$ a partir de la excitación del electrón de la BV a la BC no es posible en materiales Al_2O_3 debido a la ausencia de la formación de radicales $\bullet OH$; sin embargo, la formación de especies $O_2^{\bullet -}$ son determinantes en el proceso de oxidación de contaminantes fenólicos. Entonces, se propone que el mecanismo de reacción toma lugar, simultáneamente, por la absorción de luz (ayudada por el dopaje) y un proceso de sensibilización de moléculas orgánicas sobre la superficie del material, considerando que las moléculas de oxígeno tienen un rol importante en el proceso de fotodegradación [16] (ver **Fig. 3.23**). Este tipo de mecanismo, es el que usualmente se propone para materiales que no siguen el proceso tradicional de un semiconductor, donde se da la transferencia directa de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción para formar el par electrón-hueco los cuáles ayudan a formar las especies oxidantes. Sin embargo, se lleva cabo la sensibilización de la molécula orgánica en la superficie del material. En otras palabras, existe una interacción directa entre los contaminantes fenólicos y la superficie de la alúmina. En este sistema están involucrados, un sitio activo en la superficie (S), una molécula orgánica donadora adsorbida (D) y una molécula receptora, O_2 (como se representa en las **Ecs. 3.5** y **3.6**).

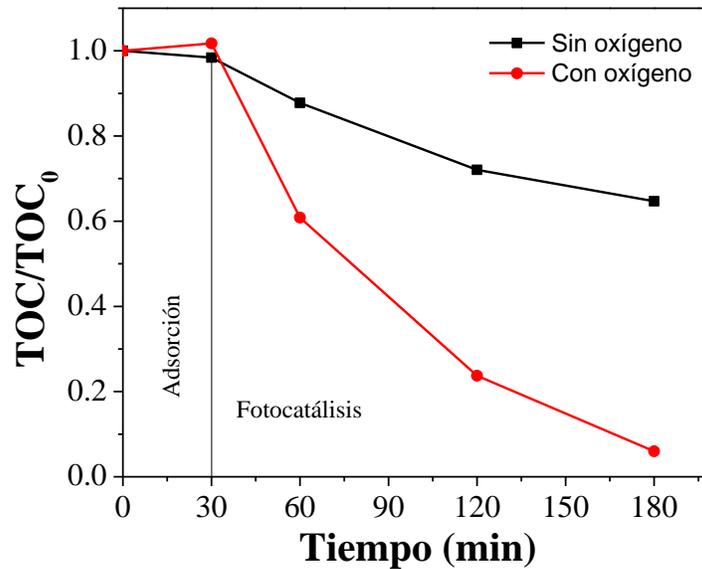
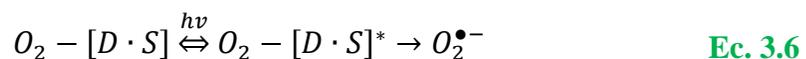


Fig. 3.23. Prueba fotocatalítica en ausencia y presencia de oxígeno en el medio de reacción para la fotodegradación de fenol con el material ACI.

Es muy probable que el primer paso sea la formación de un complejo, formado entre la superficie y la molécula orgánica, el cual es responsable de la absorción de luz, al ser este complejo excitado por la luz, causa una transferencia de carga del contaminante fenólico a la banda de conducción de la alúmina, el electrón fotogenerado es atrapado por la molécula de oxígeno para formar radicales $O_2^{\bullet-}$ y estas especies oxidantes serían los iniciadores del proceso de mineralización de la molécula orgánica sensibilizada en la superficie del material [26, 97, 98].



Cuando Al_2O_3 es dopado con Ce^{4+}/Ce^{3+} incrementa su eficiencia en la mineralización de fenol (ver Fig. 3.14) alcanzando un máximo cuando es dopado con 1.0 % en masa de Ce^{4+}/Ce^{3+} . De acuerdo a la literatura [76, 99], y tomando en cuenta la caracterización fotoelectroquímica OCP (ver Fig. 3.12), el par Ce^{4+}/Ce^{3+} actúa como una trampa de electrones

dando lugar a que la recombinación sea menos eficiente (como se representa en las Ecs. 3.7 y 3.8):



La Fig. 3.24, representa esquemáticamente el mecanismo de reacción de Al_2O_3 dopado con Ce^{4+}/Ce^{3+} para la degradación de fenol por fotocatalisis. Los electrones fotogenerados son atrapados por Ce^{4+} para reducirse a Ce^{3+} , subsecuentemente, Ce^{3+} puede ser oxidado por la molécula de O_2 adsorbido en la superficie, entonces, el O_2 captura un electrón de Ce^{3+} para producir el radical $O_2^{\bullet-}$ y estos son los iniciadores del proceso de degradación de fenol mediante la formación de intermediarios y hasta su posible mineralización teniendo como productos CO_2 y H_2O . En este trabajo se encontró que el contenido óptimo de cerio en Al_2O_3 es 1.0 % en masa, ya que, a mayores contenidos, la actividad fotocatalítica disminuye, obteniendo valores similares que Al_2O_3 sin modificar, ya que no permiten la formación eficiente de radicales superóxidos.

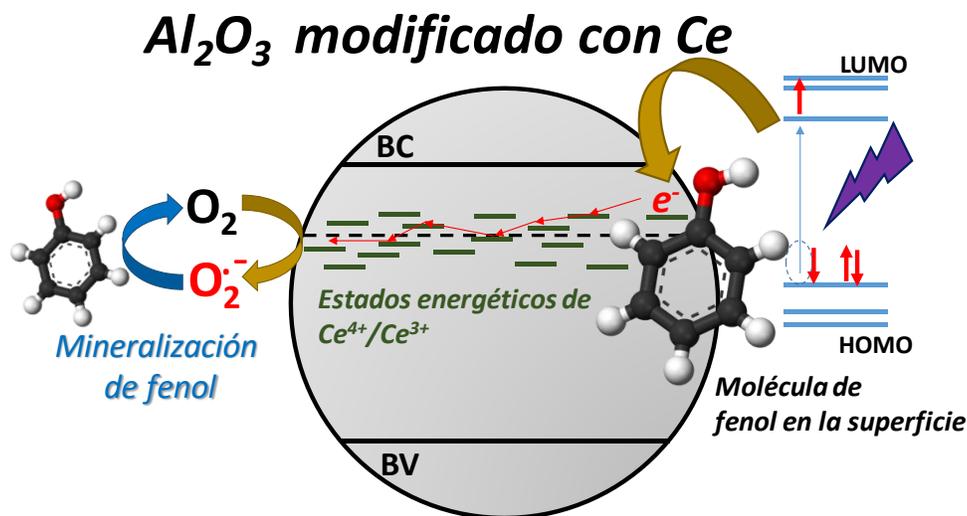


Fig.3.24. Mecanismo de reacción que involucra la sensibilización de la molécula orgánica en la superficie de la alúmina dopada con Ce^{4+}/Ce^{3+} .

Conclusiones

La fotodegradación de fenol se llevó a cabo en Al_2O_3 dopado con diferentes contenidos de cerio (0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % en masa), éstos fueron preparados por el método de síntesis sol-gel y fueron caracterizados por varias técnicas. El material con la cantidad de 1.0 % en masa de impurezas de cerio (**AC1**) mostró ser el más eficiente en la mineralización de fenol, por lo que, este fotocatalizador fue seleccionado para la mineralización de otras moléculas orgánicas como 4-clorofenol, p-cresol y 4-nitrofenol. El mejoramiento de la actividad fotocatalítica del Al_2O_3 dopado con cerio es atribuido a la presencia del par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ que actúa como una trampa de electrones, retardando el proceso de recombinación, y permitiendo una formación eficiente de radicales $\text{O}_2^{\bullet-}$. El desarrollo de estos materiales representa un avance en la fotocatalisis debido a que no han sido estudiados a detalle en la fotodegradación de contaminantes orgánicos. Se logró mejorar la actividad fotocatalítica de TiO_2 -P25 hasta un 50 % con el material **AC1**. Además de que se encontró que el mecanismo de reacción no es el típico de un material semiconductor, sino que, se propone que el proceso inicia con la sensibilización de la molécula orgánica en la superficie del material para su posterior mineralización.

Perspectivas

Dado que el proyecto de investigación es novedoso, aún queda una brecha enorme de posibles temas a desarrollar. A continuación, se mencionan algunas perspectivas que ayudarán a dar más profundidad a este proyecto y, además, será un antecedente para el desarrollo de nuevos materiales, modificando de otras maneras al óxido de aluminio; incluso encontrar diferentes aplicaciones.

- Realizar el seguimiento del proceso de degradación de fenol por HPLC y/o espectrometría de masas con el fin de corroborar los intermediarios formados durante el proceso de degradación, y posiblemente, proponer un mecanismo de degradación de fenol empleando alúminas como fotocatalizador.
- Mejorar la fotoactividad de estos materiales variando las metodologías de síntesis.
- Realizar la evaluación fotocatalítica con otros materiales con energía de banda prohibida ancha como SiO_2 .
- Diseñar nuevos materiales teniendo como base a la alúmina que sean activos con luz visible.
- Aplicar este tipo de materiales en la fotodegradación de otros tipos de contaminantes o fármacos usualmente encontrados en aguas residuales.
- Diseñar materiales a base de alúmina para su aplicación en procesos de reducción como la producción de H_2 .

Apéndice 1 (AP1). Técnicas de Caracterización

1. *Análisis Termogravimétrico*

En un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) se mide la variación de masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura. La representación de la masa o porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [100]. La velocidad o rampa de calentamiento programada depende de la información que se requiera acerca de la muestra, además, la atmósfera usada en los experimentos de TGA presenta un papel importante ya que puede ser reactiva, oxidante o inerte. Pueden ocurrir diferentes efectos que ocasionen que la muestra pierda o gane masa y estos procesos se observan en una o varias etapas; algunos de estos efectos se mencionan a continuación [101]:

- Evaporación de sustancias volátiles, desorción y adsorción de gases, eliminación de humedad, pérdida de agua estructural.
- Oxidación de metales en oxígeno o aire.
- Descomposición oxidativa de sustancias orgánicas en oxígeno o aire.
- Descomposición térmica en una atmósfera inerte con la formación de productos gaseosos. Con compuestos orgánicos, este proceso es conocido como pirólisis o carbonización.
- Reacciones químicas heterogéneas. Por ejemplo, reacciones de reducción con un gas de purga que contiene hidrógeno.

La información que proporciona el análisis termogravimétrico es cuantitativa ya que mide la masa del analito en función del aumento de la temperatura controlada. Entre las aplicaciones más destacadas del análisis de TGA, están el análisis de composición y los perfiles de descomposición de sistemas con componentes

múltiples (la Fig. AP.1 muestra el análisis de la descomposición térmica de oxalato de calcio hidratado, como un ejemplo de la aplicación de esta técnica).

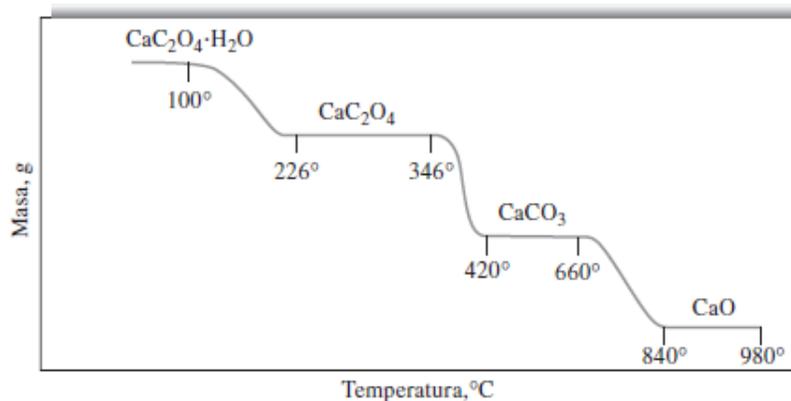


Fig. AP.1. Termograma de la descomposición de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Tomado de D.A. Skoog, sexta Ed., Principios de Análisis Instrumental).

2. Calorimetría Diferencial de Barrido

El análisis térmico, se utiliza para establecer propiedades termodinámicas, las cuales, son esenciales para entender el comportamiento de un material a distintas velocidades de calentamiento y enfriamiento, bajo atmósferas inertes, de oxidación o reducción, o bajo diferentes presiones de gas. El análisis térmico comprende un grupo de técnicas que miden propiedades físicas y químicas de una sustancia con la variación de la temperatura controlada.

En este trabajo, los materiales fueron caracterizados por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). La calorimetría diferencial de barrido mide los cambios de la diferencia de la velocidad del flujo de calor de la muestra y de un material de referencia, mientras son sometidos a un programa de temperatura controlada, las curvas DSC dependen de la preparación del material y de la sensibilidad del equipo [102]. Esta técnica tiene diversas aplicaciones cuantitativas como la determinación de calores de fusión, puntos de ebullición, temperaturas de transición vítrea, cristalización, así como, procesos de oxidación y descomposición de compuestos orgánicos, además de que permite la generación de diagramas de fase. En catálisis, esta técnica es útil para estudiar las temperaturas de descomposición, transiciones de fase, cristalización, puntos de fusión y

estabilidad térmica de los materiales sintetizados [100]. Existen dos convenciones que exhibe la curva de flujo de calor, una representa procesos endotérmicos (picos negativos), y otra representa procesos exotérmicos (picos positivos) y dependen del tipo de proceso o transición que se esté llevando a cabo en el material, por ejemplo, generalmente la cristalización o transiciones de fase en un material es asociado con un pico de tipo exotérmico ya que se llevan a cabo transiciones a niveles de más baja energía (estado basal) y por consecuencia se libera energía en forma de calor, los procesos como oxidación y combustión de compuestos orgánicos son de tipo exotérmico ya que también desprenden energía en forma de calor, no obstante, procesos como la descomposición, generalmente, son atribuidos a procesos de tipo endotérmico ya que el sistema necesita energía para eliminar agua, carbonatos, etc. Con las curvas de DSC es posible identificar los intervalos de temperatura donde se llevan a cabo las transiciones que ocurren en el material al ser calentado [101], por lo que a partir de esta técnica, es posible seleccionar la temperatura a la cual se calcinará el material, con la finalidad de que posea las propiedades superficiales y estructurales adecuadas para ser aplicados en fotocatalisis.

3. Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de rayos X de polvos, como técnica de caracterización, es fundamental ya que determina, en una primera aproximación, la cristalinidad del sólido, en segundo lugar, aporta información cualitativa y cuantitativa sobre varias fases cristalinas que pudieran estar presentes en el material. Y en tercer lugar, provee información sobre la nanoestructuración de las fases en el sólido [103].

Los rayos X consisten de campos electrostáticos y electromagnéticos que oscilan en ciclos periódicos en planos perpendiculares entre sí y a su dirección de propagación a través del espacio. Los rayos X, con longitudes de onda del orden de 10^{-3} a 10 nm, se generan dentro de un tubo de rayos X con vacío, mediante el bombardeo de un objetivo de metal (ánodo) con electrones de alta velocidad. Los rayos X monocromáticos, utilizados para la difracción de rayos X, tienen energía finita y una longitud de onda característica para el metal objetivo particular. La transferencia de energía, de los electrones de alta velocidad a los electrones del átomo de la muestra, provoca una transferencia de los electrones a niveles de energía más

altos, creando así, momentáneamente, orbitales vacantes. Estas vacantes de electrones se llenan por la transferencia de electrones desde niveles de energía más altos. Cada transferencia de electrones de un estado de mayor a menor energía, da como resultado, la emisión de un cuanto de energía (fotón de rayos X) equivalente a la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición [104].

La identificación de estructuras cristalinas por DRX se realiza mediante la comparación directa de los patrones de difracción de muestras desconocidas con patrones obtenidos de minerales conocidos, o por medición de espaciamentos interplanares y la comparación de estas distancias con espaciamentos conocidos de minerales estándar.

Las estructuras cristalinas se caracterizan por tener un arreglo sistemático y periódico de átomos o iones en una matriz tridimensional. Los cristales están compuestos de átomos regularmente espaciados, cada cristal contiene planos de átomos que están separados por una distancia constante. Las distancias entre planos son características en la red cristalina.

La ley de Bragg (ver **Fig. AP.2**) permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos) [105].

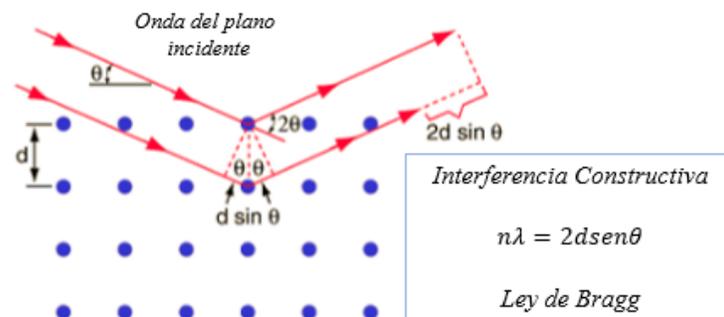


Fig. AP.2. Esquema representativo de la Ley de Bragg.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg (**Ec. AP.1**):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. AP.1}$$

Siendo:

- n : número entero
- λ : longitud de onda de los rayos X
- d : distancia entre los planos de la red cristalina
- θ : ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Los principales factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción, además de la concentración de las especies, son el tamaño de partícula, perfección del cristal, composición química, montaje de la muestra, orientación cristalina y presencia de sustancias amorfas [106].

Mediante la ecuación de Scherrer (**Ec. AP.2**) se puede determinar el tamaño medio de partículas o cristalitos [107].

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{Ec. AP.2}$$

Donde:

- D_{hkl} : es el tamaño de cristalito en la dirección perpendicular a los planos reticulares, hkl son los índices de Miller de los planos analizados.
 - k : es el factor numérico adimensional con frecuencia denominado factor de forma de cristalito. ($k = 0.9$ es una buena aproximación).
 - λ : la longitud de onda de los rayos X.
 - $\beta_{(hkl)}$: el ancho medido a la altura media del pico de difracción de rayos X medido en radianes.
 - θ : es el ángulo de Bragg.
-

4. Espectroscopía Infrarroja

El término "infrarrojo" se refiere a cualquier radiación electromagnética en la región que varía dentro de 0.7 a 1000 μm equivalente a 12 800 y 10 cm^{-1} . Sin embargo, la región entre 2.5 y 25 μm (4000 a 400 cm^{-1}) es la más atractiva para el análisis químico. Esta región, denominada infrarrojo medio, incluye las frecuencias correspondientes a las vibraciones fundamentales de prácticamente todos los grupos funcionales de las moléculas orgánicas. Estas líneas espectrales son típicamente estrechas y distintas, lo que hace posible identificar y monitorear una banda correspondiente a una característica estructural específica [108]. La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para producir transiciones electrónicas que se encuentran en las radiaciones ultravioleta y visible; por dicha razón, la absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra (**Fig. AP.3**) o cuando gira.

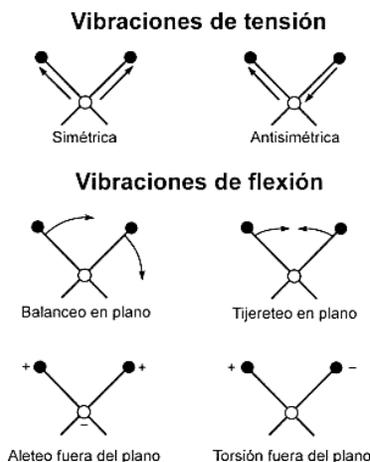


Fig. AP.3. Representación de los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

Como los niveles rotacionales están cuantizados, la absorción por gases en la región del infrarrojo lejano se caracteriza por ser líneas discretas bien definidas. En líquidos o

sólidos los choques e interacciones intramoleculares causan el ensanchamiento de las líneas y originan un espectro continuo.

Por lo general, el espectro infrarrojo de un gas consta de una serie de líneas muy próximas entre sí debido a la existencia de varios estados energéticos rotacionales para cada estado vibracional. Por otra parte, en los sólidos y en los líquidos la rotación está muy restringida; en este tipo de muestras, las líneas discretas vibracionales-rotacionales desaparecen y únicamente quedan bandas vibracionales anchas [100].

Con la excepción de las moléculas homonucleares (H_2 , N_2 , O_2 y los halógenos), todas las especies moleculares orgánicas e inorgánicas absorben radiación en la región del infrarrojo. Por consiguiente, la espectrofotometría en el infrarrojo ofrece la posibilidad de determinar un número extraordinariamente grande de estructuras orgánicas. Existen tablas que muestran las posiciones de las bandas de absorción infrarroja características para ciertas agrupaciones moleculares [109] para la interpretación de espectros infrarrojos de compuestos orgánicos.

5. Adsorción-Desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

El análisis de isotermas de adsorción física de gases como N_2 , Ar y CO_2 representa un método convencional para obtener información sobre las propiedades texturales como la estructura y forma del poro, volumen de poro, así como, el área superficial específica en materiales porosos.

En el caso de adsorbentes porosos, la superficie se puede subdividir en una superficie externa y una superficie interna, pero con dos significados diferentes: (i) en el caso general, la superficie externa se define como la superficie fuera de los poros, mientras que la superficie interna es la superficie entre las paredes de los poros; y (ii) en presencia de microporosidad, se ha acostumbrado a definir la superficie externa como la superficie no microporosa.

En el contexto de la fisisorción, es conveniente clasificar a los poros de acuerdo con su tamaño:

- $> 50\text{ nm}$ se llaman macroporos

- entre 2 a 50 nm se llaman mesoporos
- < 2 nm se llaman microporos

De acuerdo con la IUPAC, las formas de las isothermas de adsorción están clasificadas en seis grupos [110] (ver **Fig. AP.4**), de los cuales las más comunes son, el Tipo I (tipo de isoterma Langmuir para sólidos puramente microporosos), II (para sólidos no porosos donde solo puede tener lugar la adsorción multicapa) y IV (para sólidos mesoporosos, en los que la condensación capilar tiene lugar a presiones más altas, además de, la adsorción multicapa a presiones más bajas).

Sin embargo, las isothermas de adsorción de materiales porosos reales, generalmente, presentan una combinación de estos tipos. Muy a menudo, un material mesoporoso también contiene diferentes cantidades de microporos que dan como resultado una mayor adsorción de adsorbato a baja presión, seguido de un curso de adsorción que se asemeja a la isoterma Tipo IV.

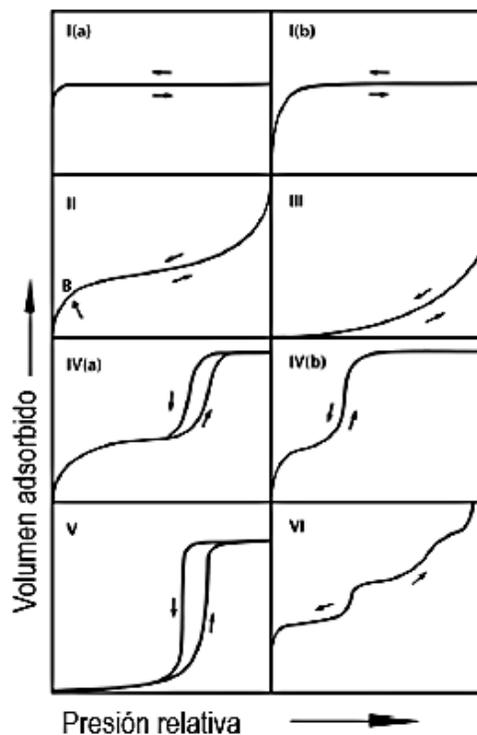


Fig. AP.4. Clasificación de las isothermas de fisisorción (Tomado de *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069).

Las isothermas reversibles Tipo I están dadas por sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas. Las isothermas reversibles de Tipo II vienen dadas por la fisisorción en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de la adsorción monocapa-multicapa ilimitada hasta una presión relativa, P/P_0 , alta. En el caso de una isoterma de Tipo III, no hay un punto de inflexión o “rodilla”, por lo tanto, no hay formación de una monocapa; las interacciones adsorbente-adsorbato son ahora relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. Las isothermas Tipo IV son características de materiales mesoporosos.

El comportamiento de adsorción en mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-adsorbente y también por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. En este caso, la adsorción inicial monocapa-multicapa que ocurre en las paredes del mesoporo, que toma el mismo camino que el correspondiente de una isoterma Tipo II, va seguida de condensación de poros.

La forma de isoterma Tipo V, a presiones relativas bajas es muy similar a la del Tipo III y esto puede atribuirse a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. A presiones relativas altas, la agrupación molecular es seguida por el llenado de poros.

La isoterma reversible Tipo VI es representativa de la adsorción capa por capa sobre superficies no porosas y no uniformes.

Algunas isothermas de adsorción van acompañadas de lazos de histéresis, que se encuentran en el rango de la formación de la multicapa en isothermas de fisisorción, generalmente, están asociados con la condensación capilar. Esta forma de histéresis se puede atribuir a la metaestabilidad de adsorción y/o efectos de red. En un poro de extremos abiertos (por ejemplo, de geometría cilíndrica), la condensación retardada es el resultado de la metaestabilidad de la multicapa adsorbida. En estructuras de poro más complejas, la ruta de desorción a menudo depende de los efectos de red y diversas formas de bloqueo del poro. Estos fenómenos ocurren si los poros abiertos tienen acceso a la superficie externa solo a través de cuellos estrechos (por ejemplo, forma de poro con cuello de botella). Los principales tipos de lazos de histéresis se muestran en la **Fig. AP.5**. Cada uno de estos seis tipos está bastante relacionado con características particulares de la estructura de poro y el mecanismo de adsorción subyacente.

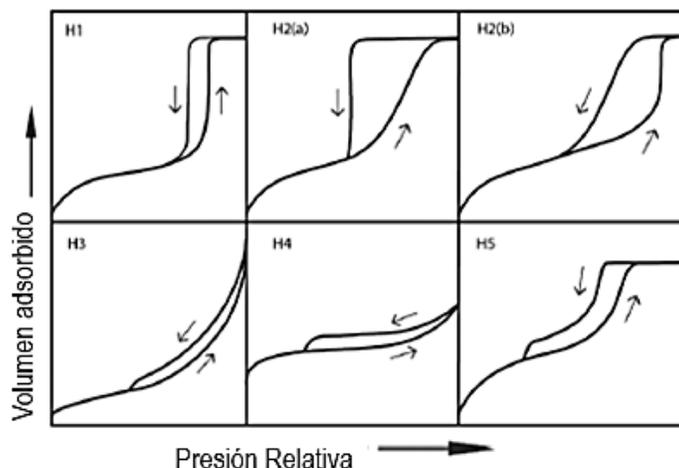


Fig. AP.5. Clasificación de los lazos de histéresis (Tomado de *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069).

En la mayoría de los casos, las isotermas de adsorción física de sólidos mesoporosos, exhiben isotermas de Tipo IV. El primer paso del análisis de datos de adsorción, hace uso de la forma linealizada de la ecuación de BET (ver **Ec. AP.3**).

$$\frac{x}{a(x-1)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} x \quad \text{Ec. AP.3}$$

donde “ a ” representa la cantidad adsorbida de adsorbato a la presión relativa “ x ” ($x = P/P_0$), “ a_m ” es la cantidad de adsorbato requerido para la cobertura de la monocapa del adsorbente y “ C ” es la constante de adsorción de equilibrio en la primera capa de adsorción a la temperatura de medición. Al graficar los datos experimentales en la forma de $x/a(x-1)$ en función de x , se obtiene una línea recta; mediante el uso de la regresión lineal, se puede obtener fácilmente la intersección en línea recta, $1/a_m C$ y la pendiente, $C-1/a_m C$, y, por lo tanto, es posible calcular el valor de a_m y C .

El área superficial específica de la muestra, se evalúa a partir de a_m , mediante el uso del área conocida de una molécula de adsorbato que cubre la superficie absorbente (el área de una molécula de N_2 es 0.162 nm^2) [111].

6. Espectroscopía de Reflectancia Difusa

La espectroscopía de reflectancia difusa es una herramienta útil que permite conocer las propiedades ópticas de materiales en forma de polvo. Esta técnica espectroscópica, está basada en la reflexión de la luz en las regiones ultravioleta (UV), visible (Vis) y parte del infrarrojo-cercano (NIR, por sus siglas en inglés), del espectro electromagnético, (entre 290 y 800 nm) en las que se miden transiciones electrónicas de valencia en la región UV-Vis y transiciones vibracionales en la región NIR [112, 113]. La reflexión ocurre cuando un rayo de luz llega al límite de separación de dos medios. En otras palabras, es el fenómeno del reenvío de parte del flujo radiante incidente sin variación de la longitud de onda.

La luz que se refleja en el mismo ángulo, pero opuesto, que la fuente de luz se denomina luz reflejada especularmente. Este componente especular se refleja como si se tratara de un espejo. La luz que no es reflejada especularmente sino dispersada en muchas direcciones se denomina reflectancia difusa (**Fig. AP.6**).

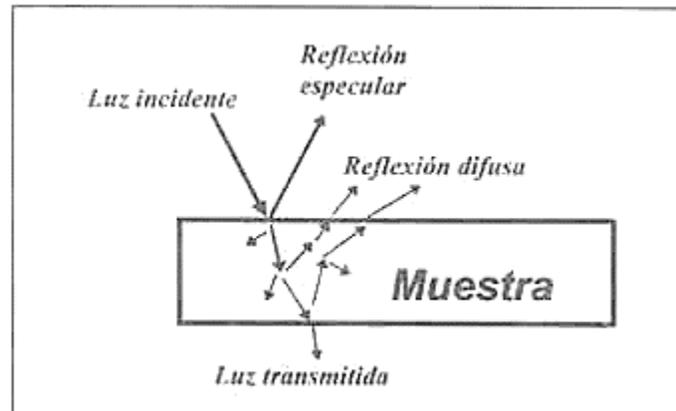


Fig. AP.6. Representación de la reflexión difusa y especular en una superficie sólida.

La suma de la reflectancia especular más la reflectancia difusa se llama reflectancia total. Para los objetos que tienen superficies muy brillantes, la luz reflejada especularmente es relativamente fuerte y la luz difusa es más débil. En superficies rugosas con bajo brillo, el componente especular es débil y la luz difusa es más fuerte. En un espectro de reflectancia difusa se registra la fracción de la luz reflejada de una muestra, infinitamente gruesa, como

función de la longitud de onda, tomando como referencia la radiación difusa reflejada de una muestra “ideal” que no absorbe luz (MgO y BaSO₄ son ejemplos de materiales usados como referencia). La luz incidente es parcialmente absorbida y parcialmente reflejada; la radiación reflejada, en todas las direcciones, proveniente de la muestra es colectada en una esfera de integración para ser detectada [70, 112, 113].

Una de las teorías que hace posible describir la intensidad de la radiación reflejada en términos cuantitativos fue desarrollada por Kubelka y Munk [114-116]. La función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) para muestras infinitamente gruesas depende de la reflectancia de la muestra (R_m) y de la referencia (R_r), y está descrita por la **Ecs. AP.4** y **AP.5**:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad \text{Ec. AP.4}$$

$$R_\infty = \frac{R_m}{R_r} \quad \text{Ec. AP.5}$$

Donde α es el coeficiente de absorción y S es el coeficiente de dispersión. La principal utilidad de esta técnica de caracterización en materiales es la estimación de la brecha de energía de banda prohibida, obtenida a partir de su espectro de reflectancia difusa. Cuando se inciden fotones con energía apropiada en un sólido, los electrones se excitan a un nivel de energía superior, siempre y cuando esté desocupado. La energía de banda prohibida se define como la mínima energía que requiere un fotón para excitar a un electrón desde el orbital molecular más alto ocupado (HOMO, en la parte superior de la banda de valencia) al orbital más bajo desocupado de la banda de conducción (LUMO, parte inferior de la banda de conducción) [69]. Esta transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción se le conoce como transiciones electrónicas y se clasifican como directas e indirectas (**Fig. AP.7**).

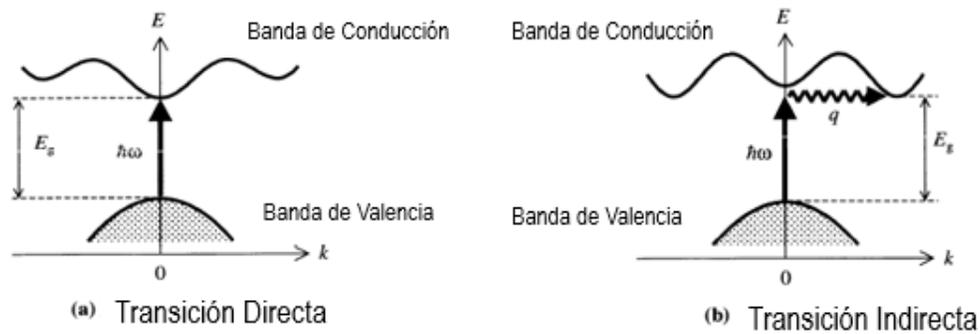


Fig. AP.7. Representación esquemática de las transiciones electrónicas a) directas e b) indirectas (Tomado de *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 630-640).

Una transición de interbanda es directa si es vertical en el diagrama de estructura de bandas E vs k (vector de la red recíproca) en la zona de Brillouin; en otras palabras el vector k asociado con el momento del electrón no cambia, es decir, el momento del electrón se debe conservar. En una transición de interbanda indirecta el momento del electrón cambia por lo que la transición no es vertical en el diagrama de estructura de bandas; las transiciones de interbanda indirectas involucran, además de la absorción de un fotón, la absorción o emisión de fonones (vibraciones y energía de la red cristalina) [71]. En la sección de resultados y discusión se describe detalladamente el procedimiento para estimar la energía de banda prohibida de materiales en polvo aplicando la técnica de reflectancia difusa.

7. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), se basa en el efecto fotoeléctrico clásico, los rayos X bombardean a la muestra y los electrones son emitidos de la superficie del material, como se muestra en la **Fig. AP.8**. Las líneas espectrales XPS se identifican según la capa de la cual el electrón fue emitido ($1s$, $2s$, $2p$, etc.). Lenard y Einstein descubrieron por primera vez que la energía de los electrones emitidos depende solo de la longitud de onda de la radiación y no de su intensidad. Los electrones emitidos tienen que superar la energía de enlace (E_{enlace}). La cantidad de energía restante es la velocidad del electrón, y esta es su energía cinética (ver **Ec. AP.6**).

$$E_{cinética}^{electrón} = h\nu - E_{enlace} - \varphi$$

Ec. AP.6

$h\nu$ es la energía de la radiación excitante y φ la función de trabajo del material, que depende de la muestra y el espectrómetro.

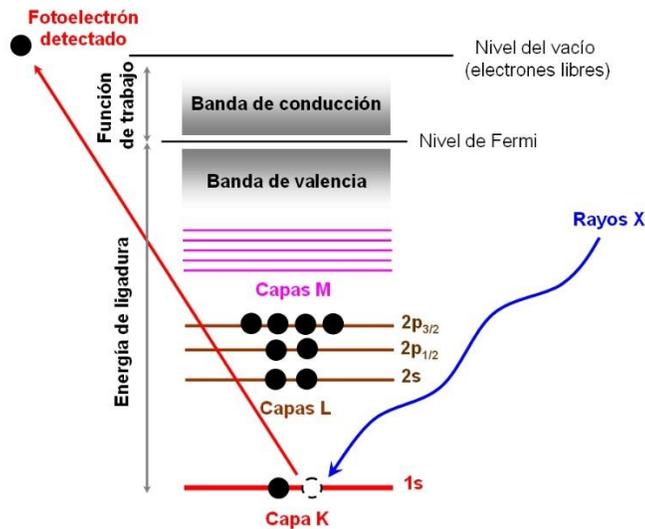


Fig. AP.8. Representación del principio de la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.

Si la energía cinética del electrón emitido, es medida, la energía de enlace del electrón en el átomo se puede calcular a partir de la **Ec. 2.6**. De esta manera, además de la información elemental, XPS puede dar información sobre la energía de enlace. Esto es de especial interés considerando el ambiente químico del átomo, así como, las energías de enlace de compuestos que son ligeramente diferentes de los de elementos puros. Este fenómeno se llama desplazamiento químico. Estos desplazamientos, generalmente, equivalen a algunos eV y pueden ser medidos fácilmente con un espectrómetro de electrones de alta resolución [117]. Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia (todos los elementos excepto H y He), en particular de superficies de sólidos (2 a 5 nm de profundidad). Además, proporciona información de la estructura electrónica.

Un espectro obtenido por espectroscopía foto electrónica de rayos X de amplio barrido y baja resolución, llamado a menudo espectro de inspección, sirve como base para determinar la composición elemental de las muestras.

Por lo regular, un espectro de inspección abarca un intervalo de energías cinéticas de 250 a 1500 eV, lo cual corresponde a energías de enlace entre 0 y 1250 eV. Cada elemento de la tabla periódica tiene uno o más niveles de energía que dan lugar a la aparición de picos en esta región. En muchos casos, los picos están bien definidos y permiten identificaciones inequívocas, siempre y cuando el elemento esté presente en concentraciones superiores a 0.1 %.

Cuando uno de los picos de un espectro de inspección se examina en condiciones de elevada resolución de energía, la posición del máximo depende en alguna medida del entorno químico del átomo que causa el pico. Es decir, las variaciones en la cantidad de electrones de valencia y los tipos de enlace que forman, influyen en las energías de enlace de los electrones más internos.

Una de las aplicaciones más importantes de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es la identificación de los estados de oxidación de los elementos contenidos en diversos tipos de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los espectros obtenidos mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X proporcionan no sólo información cualitativa sobre los tipos de átomos presentes en un compuesto, sino que, también sobre el número relativo de cada tipo.

Es importante señalar de nuevo que los electrones producidos en espectroscopía fotoelectrónica de rayos X son incapaces de pasar a través de más de 1 a 5 nm de espesor en un sólido. Por tanto, las aplicaciones más importantes de la espectroscopia de electrones, son para la obtención de información sobre la superficie. Algunos ejemplos de sus usos, son la identificación de los sitios activos y el envenenamiento de superficies catalíticas, la determinación de contaminantes en las superficies de los semiconductores, análisis de composición y el estudio de las capas superficiales de óxidos, metales y aleaciones. La detección de un elemento, mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, requiere que esté presente a una escala de por lo menos 0.1 %. Por otro lado, el análisis cuantitativo puede efectuarse si el 5 % del elemento está presente.

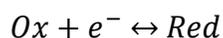
8. Caracterización Foto-electroquímica

Se realizaron algunas pruebas foto-electroquímicas a los materiales, entre ellas, las curvas de Mott-Schottky, potencial de circuito abierto y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Las propiedades fotoelectroquímicas de la interface semiconductor-electrolito es de interés en electrodos semiconductores; ahora debemos considerar qué sucede en la interface “idealizada” entre un electrodo semiconductor y una solución electrolítica. Para que las dos fases estén en equilibrio, su potencial electroquímico debe ser el mismo. El potencial electroquímico de la solución se determina por el potencial redox de la solución electrolítica, y el potencial redox del semiconductor se determina por el nivel de Fermi. Si el potencial redox de la solución y el nivel de Fermi no se encuentran en el mismo nivel de energía, se requiere un movimiento de carga entre el semiconductor y la solución para equilibrar las dos fases. El exceso de carga en el semiconductor no se encuentra en la superficie, como en el caso de un electrodo metálico, en otras palabras, éste se extiende dentro del electrodo en una distancia significativa (100-10000 Å). Esta región es considerada como la región “espacio-carga”, y tiene asociado un campo eléctrico. Por lo tanto, hay dos capas dobles a considerar:

1) la doble capa interfacial (electrodo/electrolito), y 2) la doble capa de “espacio-carga”.

En el desarrollo de celdas electroquímicas fotovoltaicas, es importante entender la relación entre los niveles de energía de los electrolitos y los semiconductores. En la **Fig. AP.9 A** se muestra un diagrama de niveles de energía para un semiconductor de tipo *n* y un par redox en una solución electrolítica. Para el semiconductor se han identificado la banda de valencia y la banda de conducción (BV y BC, respectivamente), la energía de banda prohibida (E_g), y el nivel de Fermi (E_f), que es el término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto (0 K). Estas bandas dependen del potencial del semiconductor. Los niveles de energía para especies activas redox en solución surgen de las especies donantes (*Red*) y aceptores (*Ox*) en solución; es decir,



Cuando un semiconductor tipo n y un par redox entran en contacto, generalmente, el E_f es más alto en energía en comparación con $E_{f(\text{redox})}$, el equilibrio se puede lograr mediante la transferencia de electrones del semiconductor a la especie Ox para que los niveles de Fermi de ambas fases sean iguales, como se muestra en la **Fig. AP.9 B**. Esto tiene el efecto de cargar el semiconductor positivamente, (esto se ve reflejado en el doblamiento ascendente de las bandas), y ya que las densidades de los portadores de carga del semiconductor son mucho más bajas que las que hay en solución, la carga difusa en el semiconductor (región espacio-carga) es contrarrestada esencialmente por la carga en el electrolito. Cambiar artificialmente el voltaje del semiconductor a través del uso de un potencióstato, causa la separación de los niveles de Fermi del semiconductor y del par redox y, por lo tanto, el nivel de doblamiento de banda debido al agotamiento de electrones en el semiconductor cambiará dependiendo del voltaje aplicado. Cuando el voltaje aplicado es tal que no hay doblamiento de la banda, (**Fig. AP.9 C**), entonces el semiconductor estará en su potencial de banda plana, E_{fb} .

Para un semiconductor de tipo p , el nivel de Fermi, generalmente, es menor que el potencial redox del electrolito y, por lo tanto, los electrones se transfieren de la solución al electrodo semiconductor para alcanzar el equilibrio. Esto genera una carga negativa en la región “espacio-carga”, lo que provoca un doblamiento descendente en los bordes de la banda [118, 119].

Existen experimentos que se usan para medir varios parámetros de electrodos semiconductores. El potencial de banda plana y la densidad de donadores pueden ser determinados a partir del gráfico de Mott-Schottky (como se verá en la sección de resultados y discusión), midiendo una capacitancia aparente como función del fotopotencial en la región espacio-carga. Los valores de capacitancia son calculados de las mediciones de impedancia.

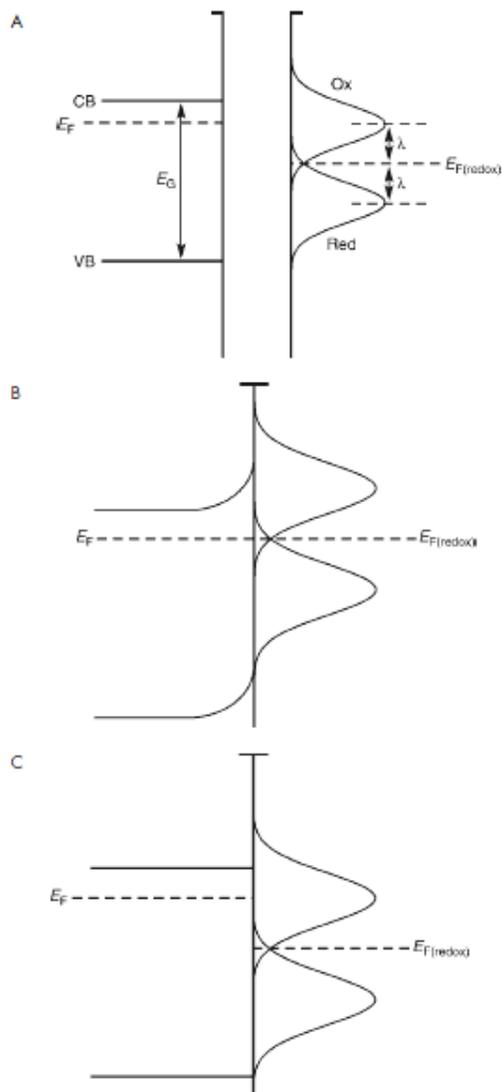


Fig. AP.9. A. Esquema de un semiconductor tipo n mostrando las bandas de valencia y de conducción (BV y BC, respectivamente), la energía de banda prohibida (E_g), el nivel de Fermi (E_f), y los estados redox en solución (Ox y Red) con su correspondiente nivel de Fermi $E_{f(\text{redox})}$. B. Equilibrio electrónico entre el semiconductor tipo n y el par redox en solución. C. Caso en el que el semiconductor está en su potencial de banda plana [119].

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) proporciona información acerca de la interface y de la solución electrolítica, y mide la resistencia al paso de corriente entre el semiconductor y la solución electrolítica. La impedancia de la interface consiste de dos partes, un número real Z' y un número imaginario Z'' . Existen dos formas convenientes para tratar los datos de impedancia, el gráfico de Nyquist, en el cual los números imaginarios Z'' son graficados en función de los números reales Z' , y el gráfico de Bode, en el cual los valores absolutos de impedancia son graficados en función de la frecuencia. La primera característica notable del gráfico de Nyquist es la respuesta semicircular con respecto a los cambios de frecuencia [120, 121].

Bibliografía

- [1] L. Gianfreda, G. Iamarino, R. Scelza, M.A. Rao, Oxidative catalysts for the transformation of phenolic pollutants: a brief review, *Biocatalysis and biotransformation*, 24 (2006) 177-187.
- [2] C.I. Nair, K. Jayachandran, S. Shashidhar, Biodegradation of phenol, *African Journal of Biotechnology*, 7 (2008).
- [3] X.-y. Li, Y.-h. Cui, Y.-j. Feng, Z.-m. Xie, J.-D. Gu, Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water research*, 39 (2005) 1972-1981.
- [4] S. Rasalingam, H.S. Kibombo, C.-M. Wu, R. Peng, J. Baltrusaitis, R.T. Koodali, Competitive role of structural properties of titania-silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol, *Applied catalysis B: environmental*, 148 (2014) 394-405.
- [5] L.M. Nollet, L.S. De Gelder, *Handbook of water analysis*, CRC press 2000.
- [6] J. Michałowicz, W. Duda, Phenols--Sources and Toxicity, *Polish Journal of Environmental Studies*, 16 (2007).
- [7] Resumen de Salud Pública Fenol CAS#: 108-95-2 División de Toxicología y Medicina Ambiental, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, (2008).
- [8] N.S. Gad, A.S. Saad, Effect of environmental pollution by phenol on some physiological parameters of *Oreochromis niloticus*, *Global Veterinaria*, 2 (2008) 312-319.
- [9] L.G.C. Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K.E. Taylor, N. Biswas, A short review of techniques for phenol removal from wastewater, *Current Pollution Reports*, 2 (2016) 157-167.
- [10] J. Levec, A. Pintar, Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters, *Catalysis today*, 24 (1995) 51-58.
- [11] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, G. Madzivire, L.F. Petrik, A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water, *Water, Air, & Soil Pollution*, 225 (2014) 2102.
- [12] E. Electrochemistry, *Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*, K. Rajeshwar and JG Ibanez, Academic Press, New York, (1997).
- [13] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight, *Solar energy materials and solar cells*, 92 (2008) 1315-1321.
- [14] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, P. Gomathisankar, Photomineralization of phenol on Al₂O₃: synergistic photocatalysis by semiconductors, *Research on Chemical Intermediates*, 36 (2010) 361-371.

- [15] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, G. Manikandan, P. Gomathisankar, Photodegradation of carboxylic acids on Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles, *Indian J. Chem.*, 50 (2011) 163-170.
- [16] Y. Piña-Pérez, F. Tzompantzi-Morales, R. Pérez-Hernández, R. Arroyo-Murillo, P. Acevedo-Peña, R. Gómez-Romero, Photocatalytic activity of Al₂O₃ improved by the addition of Ce³⁺/Ce⁴⁺ synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light, *Fuel*, 198 (2017) 11-21.
- [17] Y. Piña-Pérez, O. Aguilar-Martínez, S. Oros-Ruíz, R. Gómez, F. Tzompantzi, Commercial aluminum oxides with different crystalline structures efficient for the mineralization of phenolic pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353 (2018) 409-415.
- [18] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 97-113.
- [19] A. Ortiz-Gomez, B. Serrano-Rosales, H. de Lasa, Enhanced mineralization of phenol and other hydroxylated compounds in a photocatalytic process assisted with ferric ions, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) 520-557.
- [20] M.d.L.R. Peralta, M. Sánchez-Cantú, E. Puente-López, E. Rubio-Rosas, F. Tzompantzi, Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation, *Catalysis Today*, (2017).
- [21] M. Sánchez-Cantú, C. Barcelos-Santiago, C.M. Gomez, E. Ramos-Ramírez, M. Ruiz Peralta, N. Tepale, V.J. González-Coronel, A. Mantilla, F. Tzompantzi, Evaluation of hydrocalumite-like compounds as catalyst precursors in the photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *International Journal of Photoenergy*, (2016).
- [22] E. Ramos-Ramírez, N.L. Gutiérrez-Ortega, F. Tzompantzi-Morales, G.A. Del Ángel, C. Martínez-Gómez, E. Pabón-Gelves, Effect of the Mg/Al Ratio on Activated Sol-Gel Hydrotalcites for Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol, *International Journal of Photoenergy*, (2017).
- [23] M. Sánchez-Cantú, M. Hernández-Torres, A. Castillo-Navarro, E. Cadena-Torres, E. Rubio-Rosas, J. Gracia-Jiménez, F. Tzompantzi, Evaluation of hydrotalcite-like compounds with distinct interlaminar anions as catalyst precursors in methylene blue photodegradation, *Applied Clay Science*, 135 (2017) 1-8.
- [24] J. Casillas, F. Tzompantzi, S. Castellanos, G. Mendoza-Damián, R. Pérez-Hernández, A. López-Gaona, A. Barrera, Promotion effect of ZnO on the photocatalytic activity of coupled Al₂O₃-Nd₂O₃-ZnO composites prepared by the sol-gel method in the degradation of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 208 (2017) 161-170.
- [25] C.T. Flores, Síntesis y caracterización de compósitos ZnZr para la fotodegradación de compuestos fenólicos en agua. Efecto de la adición de ZrO₂ sobre hidrocincita Zn₅(OH)₆(CO₃)₂, Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México, 2017.
- [26] A.M. Volodin, Photoinduced phenomena on the surface of wide-band-gap oxide catalysts, *Catalysis today*, 58 (2000) 103-114.

- [27] M. Karim, M. Rahman, M. Miah, H. Ahmad, M. Yanagisawa, M. Ito, Synthesis of alumina particles and surface characterization, *Open Colloid Science Journal*, 4 (2011) 32-36.
- [28] T. Perevalov, V. Gritsenko, V. Kaichev, Electronic structure of aluminum oxide: ab initio simulations of α and γ phases and comparison with experiment for amorphous films, *The European Physical Journal-Applied Physics*, 52 (2010).
- [29] I. Levin, D. Brandon, Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998) 1995-2012.
- [30] G. Piedra, J.J. Fitzgerald, N. Dando, S.F. Dec, G.E. Maciel, Solid-state ^1H NMR studies of aluminum oxide hydroxides and hydroxides, *Inorganic Chemistry*, 35 (1996) 3474-3478.
- [31] O. Al'myasheva, E. Korytkova, A. Maslov, V. Gusarov, Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions, *Inorganic materials*, 41 (2005) 460-467.
- [32] Z. Zhihui, L. Nan, R. Guozhi, Effect of polymorphism of Al_2O_3 on sintering and grain growth of magnesia aluminate spinel, *Science of Sintering*, 39 (2007) 9-15.
- [33] E.d.J. Alcañiz, Química inorgánica I, http://www3.uah.es/edejesus/resumenes/QI/Tema_7.pdf, 139-171.
- [34] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, S. Kalathil, J. Lee, M.H. Cho, Band gap engineering of CeO_2 nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications, *Rsc Advances*, 4 (2014) 16782-16791.
- [35] E. Seftel, M. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Fabrication of CeO_2 /LDHs self-assemblies with enhanced photocatalytic performance: A case study on ZnSn-LDH matrix, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164 (2015) 251-260.
- [36] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Role of CeO_2 as oxygen promoter in the accelerated photocatalytic degradation of phenol over rutile TiO_2 , *Appl Catal B*, 66 (2006) 29-39.
- [37] X.-H. Liao, J.-M. Zhu, J.-J. Zhu, J.-Z. Xu, H.-Y. Chen, Preparation of monodispersed nanocrystalline CeO_2 powders by microwave irradiation, *Chemical Communications*, (2001) 937-938.
- [38] S. Gu, W. Li, F. Wang, S. Wang, H. Zhou, H. Li, Synthesis of buckhorn-like BiVO_4 with a shell of CeO_x nanodots: Effect of heterojunction structure on the enhancement of photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 170 (2015) 186-194.
- [39] C. Karunakaran, P. Navamani, P. Gomathisankar, Particulate sol-gel synthesis and optical and electrical properties of $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposite, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 12 (2015) 75-80.
- [40] Q. Wang, S. Yu, Z. Tan, R. Zhang, Z. Li, X. Gao, B. Shen, H. Su, Synthesis of monodisperse Bi_2O_3 -modified CeO_2 nanospheres with excellent photocatalytic activity under visible light, *CrystEngComm*, 17 (2015) 671-677.
- [41] J. Xiao, T. Peng, R. Li, Z. Peng, C. Yan, Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 1161-1170.

- [42] Y. Xie, C. Yuan, X. Li, Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using $\text{Ln}^{\text{n+}}\text{-TiO}_2$ sol in aqueous solution under visible light irradiation, *Materials Science and Engineering: B*, 117 (2005) 325-333.
- [43] A.M. Silva, C.G. Silva, G. Dražić, J.L. Faria, Ce-doped TiO_2 for photocatalytic degradation of chlorophenol, *Catalysis Today*, 144 (2009) 13-18.
- [44] D. De la Cruz Romero, G.T. Torres, J. Arévalo, R. Gomez, A. Aguilar-Elguezabal, Synthesis and characterization of TiO_2 doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation, *Journal of sol-gel science and technology*, 56 (2010) 219-226.
- [45] M. Ahmed, S.T. Bishay, M.M. El-Masry, Structural and topographic study of ceria nanoparticles prepared via different techniques, *Superlattices and Microstructures*, 77 (2015) 240-255.
- [46] C.E. Castano, M.J. O'Keefe, W.G. Fahrenholtz, Cerium-based oxide coatings, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19 (2015) 69-76.
- [47] S. Saha, Preparation of alumina by sol-gel process, its structures and properties, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3 (1994) 117-126.
- [48] A. Phani, M. Passacantando, S. Santucci, Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol-gel technique, *Materials Chemistry and Physics*, 68 (2001) 66-71.
- [49] M. Amini, M. Mirzaee, Effect of solution chemistry on preparation of boehmite by hydrothermal assisted sol-gel processing of aluminum alkoxides, *Journal of sol-gel science and technology*, 36 (2005) 19-23.
- [50] K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina, *Chemical communications*, (2005) 1986-1987.
- [51] Y.K. Park, E.H. Tadd, M. Zubris, R. Tannenbaum, Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 1506-1512.
- [52] J. Chandradass, M. Balasubramanian, Sol-gel processing of alumina fibres, *Journal of Materials Processing Technology*, 173 (2006) 275-280.
- [53] J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, J. Guo, Low temperature synthesis of ultrafine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder by a simple aqueous sol-gel process, *Ceramics International*, 32 (2006) 587-591.
- [54] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in solid state chemistry*, 18 (1988) 259-341.
- [55] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chemical reviews*, 90 (1990) 33-72.
- [56] J. Del Angel, A.F. Aguilera, I.R. Galindo, M. Martínez, T. Viveros, Synthesis and characterization of alumina-zirconia powders obtained by sol-gel method: Effect of solvent and water addition rate, *Materials Sciences and Applications*, 3 (2012) 650.

- [57] A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, A. Morales, O. Novaro, X-ray diffraction, FTIR, and NMR characterization of sol-gel alumina doped with lanthanum and cerium, *Journal of solid state chemistry*, 128 (1997) 161-168.
- [58] J. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. Lopez, R. Gomez, Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of Sol-Gel alumina catalyst, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 299-303.
- [59] K.-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochemistry Communications*, 2 (2000) 207-210.
- [60] L. Ji, J. Lin, K.L. Tan, H.C. Zeng, Synthesis of High-Surface-Area Alumina Using Aluminum Tri-sec-butoxide-2,4-Pentanedione- 2-Propanol-Nitric Acid Precursors, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 931-939.
- [61] N. Özer, J.P. Cronin, Y.-J. Yao, A.P. Tomsia, Optical properties of sol-gel deposited Al₂O₃ films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59 (1999) 355-366.
- [62] F. Tzompantzi, Y. Piña, A. Mantilla, O. Aguilar-Martínez, F. Galindo-Hernández, X. Bokhimi, A. Barrera, Hydroxylated sol-gel Al₂O₃ as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light, *Catalysis Today*, 220-222 (2014) 49-55.
- [63] J.H. Park, M.K. Lee, C.K. Rhee, W.W. Kim, Control of hydrolytic reaction of aluminum particles for aluminum oxide nanofibers, *Materials Science and Engineering: A*, 375-377 (2004) 1263-1268.
- [64] V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2009) 217-226.
- [65] A. Worayingyong, S. Sang-urai, M.F. Smith, S. Maensiri, S. Seraphin, Effects of cerium dopant concentration on structural properties and photocatalytic activity of electrospun Ce-doped TiO₂ nanofibers, *Applied Physics A*, 117 (2014) 1191-1201.
- [66] S. Hartmann, A. Sachse, A. Galarneau, Challenges and Strategies in the Synthesis of Mesoporous Alumina Powders and Hierarchical Alumina Monoliths, *Materials*, 5 (2012) 336.
- [67] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 2015, pp. 1051.
- [68] C. Maldonado, J. De la Rosa, C. Lucio-Ortiz, A. Hernández-Ramírez, F. Barraza, J. Valente, Low Concentration Fe-Doped Alumina Catalysts Using Sol-Gel and Impregnation Methods: The Synthesis, Characterization and Catalytic Performance during the Combustion of Trichloroethylene, *Materials*, 7 (2014) 2062.
- [69] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 630-640.

- [70] A.E. Morales, E.S. Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista mexicana de física*, 53 (2007) 18-22.
- [71] R.H. French, Electronic band structure of Al_2O_3 , with comparison to Alon and AlN, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990) 477-489.
- [72] I. Costina, R. Franchy, Band gap of amorphous and well-ordered Al_2O_3 on Ni_3Al (100), *Applied physics letters*, 78 (2001) 4139-4141.
- [73] B. Ealet, M. Elyakhloufi, E. Gillet, M. Ricci, Electronic and crystallographic structure of γ -alumina thin films, *Thin solid films*, 250 (1994) 92-100.
- [74] K. Nemade, S. Waghuley, Low temperature synthesis of semiconducting α - Al_2O_3 quantum dots, *Ceramics International*, 40 (2014) 6109-6113.
- [75] V. Rose, R. Franchy, The band gap of ultrathin amorphous and well-ordered Al_2O_3 films on CoAl (100) measured by scanning tunneling spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) 07C902.
- [76] C. Hao, J. Li, Z. Zhang, Y. Ji, H. Zhan, F. Xiao, D. Wang, B. Liu, F. Su, Enhancement of photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles doped with CeO_2 and supported on SiO_2 for phenol degradation, *Applied Surface Science*, 331 (2015) 17-26.
- [77] P.W. Park, J.S. Ledford, Effect of Crystallinity on the Photoreduction of Cerium Oxide: A Study of CeO_2 and $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts, *Langmuir*, 12 (1996) 1794-1799.
- [78] I. Avramova, P. Stefanov, D. Nicolova, D. Stoychev, T. Marinova, Characterization of nanocomposite CeO_2 - Al_2O_3 coatings electrodeposited on stainless steel, *Composites Science and Technology*, 65 (2005) 1663-1667.
- [79] J. Liu, L. Zhang, N. Li, Q. Tian, J. Zhou, Y. Sun, Synthesis of $\text{MoS}_2/\text{SrTiO}_3$ composite materials for enhanced photocatalytic activity under UV irradiation, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 706-712.
- [80] M. Iftexhar, N. Drewett, A. Armstrong, D. Hesp, F. Braga, S. Ahmed, L. Hardwick, Characterization of aluminum doped lithium-manganese rich composites for higher rate lithium-ion cathodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (2014) A2109-A2116.
- [81] J.-Y. Lin, C.-C. Hsu, H.-P. Ho, S.-h. Wu, Sol-gel synthesis of aluminum doped lithium titanate anode material for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 87 (2013) 126-132.
- [82] L.-Y. Yu, Z.-L. Xu, H.-M. Shen, H. Yang, Preparation and characterization of PVDF- SiO_2 composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method, *Journal of Membrane Science*, 337 (2009) 257-265.
- [83] D. Ramírez-Ortega, A.M. Meléndez, P. Acevedo-Peña, I. González, R. Arroyo, Semiconducting properties of ZnO/TiO_2 composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity, *Electrochimica Acta*, 140 (2014) 541-549.
- [84] Y. Liu, G. Meng, Y. Cheng, Electronic structure and pitting behavior of 3003 aluminum alloy passivated under various conditions, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4155-4163.

- [85] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corrosion science*, 41 (1999) 1743-1767.
- [86] F. Martin, G. Cheek, W. O'Grady, P. Natishan, Impedance studies of the passive film on aluminium, *Corrosion science*, 47 (2005) 3187-3201.
- [87] E. McCafferty, Relationship between the isoelectric point (pH pzc) and the potential of zero charge (E pzc) for passive metals, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1630-1637.
- [88] C. Liu, L. Zhang, R. Liu, Z. Gao, X. Yang, Z. Tu, F. Yang, Z. Ye, L. Cui, C. Xu, Hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanowires and N-doped graphene heterostructures with enhanced photocatalytic properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 656 (2016) 24-32.
- [89] L. Mino, A. Zecchina, G. Martra, A.M. Rossi, G. Spoto, A surface science approach to TiO₂ P25 photocatalysis: an in situ FTIR study of phenol photodegradation at controlled water coverages from sub-monolayer to multilayer, *Applied Catalysis B: Environmental*, 196 (2016) 135-141.
- [90] Y. Liu, G. Zhu, J. Gao, M. Hojamberdiev, R. Zhu, X. Wei, Q. Guo, P. Liu, Enhanced photocatalytic activity of Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets by Fe³⁺-doping and the addition of Au nanoparticles: photodegradation of phenol and bisphenol A, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 (2017) 72-82.
- [91] Y. Liu, G. Zhu, J. Gao, R. Zhu, M. Hojamberdiev, C. Wang, X. Wei, P. Liu, A novel synergy of Er³⁺/Fe³⁺ co-doped porous Bi₅O₇ I microspheres with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 205 (2017) 421-432.
- [92] A.M. Peiró, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30 (2001) 359-373.
- [93] A. Sobczyński, Ł. Duczmal, W. Zmudziński, Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism, *Journal of molecular catalysis A: chemical*, 213 (2004) 225-230.
- [94] E. Grabowska, J. Reszczyńska, A. Zaleska, Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: a review, *Water research*, 46 (2012) 5453-5471.
- [95] M.-Q. Yang, Y. Zhang, N. Zhang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Visible-light-driven oxidation of primary C–H bonds over CdS with dual co-catalysts graphene and TiO₂, *Scientific reports*, 3 (2013).
- [96] D. Liu, Y. Lv, M. Zhang, Y. Liu, Y. Zhu, R. Zong, Y. Zhu, Defect-related photoluminescence and photocatalytic properties of porous ZnO nanosheets, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 15377-15388.
- [97] V. Ponec, Catalysis by alloys in hydrocarbon reactions, *Advances in Catalysis*, 32 (1983) 149-214.
- [98] M. Anpo, M. Che, B. Fubini, E. Garrone, E. Giamello, M.C. Paganini, Generation of superoxide ions at oxide surfaces, *Topics in catalysis*, 8 (1999) 189-198.

- [99] Y.-h. Xu, H.-r. Chen, Z.-x. Zeng, B. Lei, Investigation on mechanism of photocatalytic activity enhancement of nanometer cerium-doped titania, *Applied surface science*, 252 (2006) 8565-8570.
- [100] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Fundamentos de química analítica*, Reverté 1997.
- [101] P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analysis*, John Wiley & Sons 2008.
- [102] G. Klančnik, J. Medved, P. Mrvar, Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation Diferenčna termična analiza (DTA) in diferenčna vrstična kalorimetrija (DSC) kot metoda za raziskavo materialov, *RMZ—Materials and Geoenvironment*, 57 (2010) 127-142.
- [103] R. Schlögl, X-ray Diffraction: A Basic Tool for Characterization of Solid Catalysts in the Working State, *Advances in Catalysis*, 52 (2009) 273-338.
- [104] L. Whittig, W. Allardice, X-ray diffraction techniques, *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods*, (1986) 331-362.
- [105] R.E. Dinnebier, S.J. Billinge, *Principles of powder diffraction, Powder Diffraction Theory and Practice*, (2008) 19.
- [106] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*, Springer Science & Business Media 2013.
- [107] U. Holzwarth, N. Gibson, The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation', *Nature Nanotechnology*, 6 (2011) 534-534.
- [108] W.M. Doyle, Principles and applications of Fourier transform infrared (FTIR) process analysis, *Process control and quality*, 2 (1992) 11-41.
- [109] N.B. Colthup, Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region, *J. Opt. Soc. Am.*, 40 (1950) 397-400.
- [110] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [111] P. Schneider, Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited, *Applied Catalysis A: General*, 129 (1995) 157-165.
- [112] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts, *Catalysis Today*, 49 (1999) 441-451.
- [113] F.C. Jentoft, Ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy in catalysis: theory, experiment, analysis, and application under reaction conditions, *Advances in catalysis*, 52 (2009) 129-211.
- [114] P. Kubelka, F. Munk, An article on optics of paint layers, *Z. Tech. Phys*, 12 (1931).
- [115] P. Kubelka, New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I, *Josa*, 38 (1948) 448-457.
- [116] P. Kubelka, New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part II: Nonhomogeneous layers, *JOSA*, 44 (1954) 330-335.

- [117] H. Hantsche, Comparison of basic principles of the surface-specific analytical methods: AES/SAM, ESCA (XPS), SIMS, and ISS with X-ray microanalysis, and some applications in research and industry, *Scanning*, 11 (1989) 257-280.
- [118] A.W. Bott, Electrochemistry of semiconductors, *Current Separations*, 17 (1998) 87-92.
- [119] K. Gelderman, L. Lee, S. Donne, Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation, *Journal of chemical education*, 84 (2007) 685.
- [120] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*, 20 (1992) 289-305.
- [121] S.-M. Park, J.-S. Yoo, Peer reviewed: electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements, ACS Publications, 2003.



Full Length Article

Photocatalytic activity of Al_2O_3 improved by the addition of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light



Yanet Piña-Pérez ^{a,*}, Francisco Tzompantzi-Morales ^{a,*}, Raúl Pérez-Hernández ^b, Rubén Arroyo-Murillo ^a, Próspero Acevedo-Peña ^c, Ricardo Gómez-Romero ^a

^a Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, División de CBI, Depto. de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, 09340 Ciudad de México, Mexico

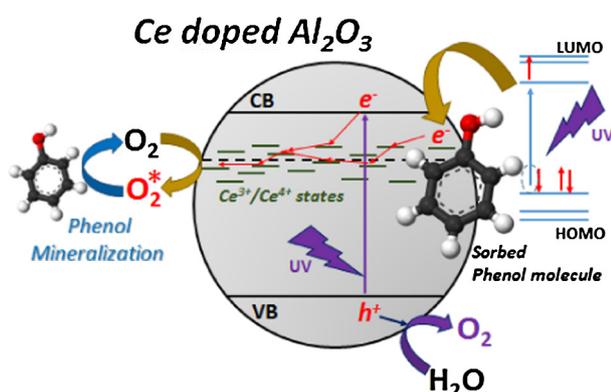
^b Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, La Marquesa Ocoyoacac, México C.P. 52750, Mexico

^c Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, IPN, 11500 Mexico City, Mexico

HIGHLIGHTS

- Photocatalyst $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ were synthesized by the sol-gel method.
- Addition of cerium impurities to Al_2O_3 improves its photoactivity.
- The redox pair $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ acts as an electron trap.
- The sensitization of the organic molecule previous its mineralization occurs.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 April 2016

Received in revised form 25 November 2016

Accepted 14 December 2016

Available online 24 December 2016

Keywords:

Phenolic contaminants photodegradation

Photocatalyst $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$

Sol-gel synthesis

ABSTRACT

The materials $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (cerium content 0.5, 1.0, 3.0, and 5.0 wt.%) were synthesized by the sol-gel method. The materials were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX); also, some electrochemical tests were performed for the materials characterization. The materials were evaluated in the phenol photodegradation using UV light. The photocatalyst containing 1.0 wt.% cerium (AC1.0) presented the highest photoactivity than the others synthesized samples. This catalyst was selected to photodegrade others phenolic derivatives such as 4-chlorophenol, p-cresol, and 4-nitrophenol. All the synthesized photocatalysts by the sol-gel method showed a better activity than (TiO_2 , P25 Degussa). The photodegradation reactions were followed by UV–Vis spectroscopy and total organic carbon TOC. A reaction mechanism is proposed involving the sensitization of the organic molecule on $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ with UV light for its mineralization.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: yanet_25@live.com.mx (Y. Piña-Pérez), fjtz@xanum.uam.mx (F. Tzompantzi-Morales).

1. Introduction

Phenolic contaminants are derived from several sources as pharmaceutical, plastics, pesticides, dyes, etc. These organic wastes are of particular interest and concern for the environment for their toxicity to aquatic organisms and humans. The US Environmental Protection Agency (EPA) has listed 11 phenolic compounds classified as priority pollutants. Phenol is a highly toxic pollutant found to be mutagenic and carcinogenic; in addition, the concentration of phenolic compounds in drinking water should not exceed $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ [1,2].

The heterogeneous photocatalysis has been proposed as an alternative to resolve the problem of contamination by organic compounds, which involves the absorption of photons by a semiconductor material that causes the electron-hole separation which migrate to the material surface and are precursors to the formation of $\cdot\text{OH}$. Then, these radicals react with the organic molecules to perform their degradation [3].

It has been proposed by the recent literature that Al_2O_3 , obtained by the sol-gel synthesis, can be a novel alternative for the organic pollutants photodegradation [4], and has been proposed that hydroxyl groups on the Al_2O_3 surface are responsible of its photoactivity; this mechanism involves a charge transfer phenomenon on the surface when illuminated with UV light. Karunakaran and coworkers [5–7] have discussed the photodegradation of carboxylic acids and phenol with commercial Al_2O_3 . These authors suggest that the light absorption by the carboxylic acid chemisorbed on Al_2O_3 transfers an electron to the defective solid matrix; this could be the initial step in the photodegradation process. Then, there will occur an electron transfer to a neighboring adsorbed oxygen molecule and the rest of the mechanism could be similar to a photocatalyst. Although, Al_2O_3 is considered an insulator, there are indications that it may be applied in organic contaminants photodegradation. It is interesting to follow the research on this topic since the literature is not thorough enough about it.

For this novelty of this material in organic contaminants degradation, it is proposed to add $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ impurities to improve its photoactivity. Cerium oxide is one of the more reactive oxides of rare earth; it has been employed as a photocatalyst in water splitting reactions, wastewater treatment, and for methane decomposition [8,9]. The CeO_2 has strong absorption in the UV region of the electromagnetic spectrum [8]; it is an n-type semiconductor [10] and it has a band gap of 3.2 eV [11]. The combination of ceria with other semiconductors has been an interesting study by showing high efficiency in the photodegradation of harmful organic pollutants, by using materials such as $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-CeO}_2$, $\text{SrTiO}_3\text{-CeO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, graphene/ CeO_2 , LDHs/ CeO_2 , $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_x$ among others [12–14].

It has been reported that the addition of 5.0 wt.% CeO_2 on TiO_2 there is an increase of the specific surface area of this material [15]; also, all lanthanide ions have a particular electronic structure $4f^x 5d^y$ which might provide different optical properties [16]. In particular, ceria is attractive due to its optical properties, associated to the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox couple acting as an electron trap [17,18], and it would be able to form defects by oxygen vacancies to keep the electroneutrality in the material [16,19,20].

In this work, the synthesis of the materials $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ was carried out by sol-gel method, wherein the amount of Ce^{3+} added (0.5, 1.0, 3.0, and 5.0 wt.%) was the variable in the synthesis process, in order to improve the photocatalytic activity of aluminum oxide. The synthesized materials were characterized by techniques such as thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spec-

troscopy (XPS), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Mott-Schottky curves, open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). These materials were evaluated for the photodegradation of phenol and the most active photocatalyst was selected for the photo-oxidation of phenol derivatives as 4-chlorophenol, p-cresol, and 4-nitrophenol. A UV lamp with a wavelength of 254 nm (4.4 mW cm^{-2}) was used as photons source; the reaction process was monitored by the quantification of total organic carbon and UV-Vis spectroscopy.

2. Experimental procedure

2.1. Synthesis process

The materials $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ were obtained by the sol-gel process; the amount added of Ce^{3+} was 0.5, 1.0, 3.0, and 5.0 wt.%. The starting precursor was aluminum-tri-sec-butoxide (Sigma Aldrich, 97%) which was hydrolyzed with distilled water at a molar ratio alkoxide/water 1:5 using 1-butanol (J.T. Baker, 99.92%) as solvent. Pure Al_2O_3 was prepared by using 0.2 mol of alkoxide which was dissolved in 600 mL of 1-butanol at 60 °C (Solution 1) and adjusted to pH 5.0 with nitric acid. Another solution was prepared with 1.0 mol of distilled water in 100 mL of methanol (Reasol, 99.5%) (Solution 2). The Solution 2 was added drop by drop slowly by stirring to Solution 1 for the hydrolysis process. Subsequently, the mixture was allowed to age for 3 h at 90 °C. After that time, the xerogel obtained was filtered and washed with distilled water and dried at 100 °C by 12 h.

The doped Al_2O_3 materials were prepared with cerium (III) nitrate hexahydrate reagent (Fluka Chemika, 99%) which was added in appropriate amounts to solution 2 to the obtained materials $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ cerium content of 0.5, 1.0, 3.0, and 5.0 wt.%. Subsequently, the solids were annealed at 400 °C for 12 h using a heating rate of $0.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Al_2O_3 and doped $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ materials with a cerium content of 0.5, 1.0, 3.0, and 5.0 wt.% were labeled as ACO, ACO.5, AC1.0, AC3.0, and AC5.0 respectively.

2.2. Characterization techniques

TGA and DSC analysis were performed in STA 1000 equipment under air atmosphere using a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ in a temperature range from 25 to 800 °C. The X-ray diffraction patterns of the samples were obtained on a D2 Phaser Bruker diffractometer with a Linex eye detector with a Cu anode with wavelength of 0.154184 nm. The diffractograms were measured in the range of 20–80 2θ grades in intervals of 0.01 at 0.6 s for each step. Infrared spectroscopy was achieved on a Shimadzu spectrophotometer IRAffinity-1 Fourier transform FTIR from 4000 to 400 cm^{-1} , using 200 scans and a resolution of 8.0 cm^{-1} . The specific surface area, pore volume, and adsorption-desorption isotherms of the synthesized materials were determined by using an Autosorb-3B (Quantachrome) equipment. Prior to these measurements the powders were desorbed at 300 °C for 12 h. The specific surface area and pore distribution were obtained using the BET and BJH methods respectively. The Kubelka-Munk function $F(R)$ was measured as a function of wavelength in the range of 190–800 nm in a UV-Vis Varian Cary 100 using an integrating sphere accessory and BaSO_4 as reference.

The X-ray photoelectron analysis (XPS) was carried out using a Thermo K-Alpha photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic Al X-ray source (1486.6 eV). The step energy of the survey mode was 1 eV, but in the C1s, O1s, Al (2p) and Ce (3d) orbital scans, the energy step was adjusted to obtain approximately 600 points per each distribution. The Au $4f_{7/2}$ energy peak at $84.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ and the Ag- $3d_{5/2}$ XPS line position (368.22 eV)

were used to calibrate the BE scale of the spectrometer. The Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis of the materials was carried out on a JEOL JSM-6610LV using an accelerating voltage of 30 kV (tungsten).

The preparation of films for electrochemical characterization was made as follows. A suspension of the photocatalysts was prepared using ethanol as solvent at a concentration of 1.0 g L^{-1} . An aliquot of the dispersion was dropped over 0.25 cm^2 ITO substrates, previously cleaned in acetone and MilliQ water, and let dry at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in ambient atmosphere during 0.5 h.

Electrochemical measurements were performed in a conventional three-electrode cell. An Ag/AgCl/3 M KCl electrode was used as reference electrode [$E_{\text{Ag/AgCl/3M KCl}} = 0.210 \text{ V/SHE}$]. The counter electrode was a graphite rod (99.9995% pure, Alfa Aesar) and previously prepared films over ITO were used as a working electrode. 0.03 M KClO_4 solution (supporting electrolyte) was prepared using Milli-pore water and KClO_4 with 97% purity. The illumination was performed using a Newport Q Housing (Model 60025) equipped with a 100 W Hg arc lamp. The semiconducting properties of the films were estimated from the Mott-Schottky plots. The space charge capacitance of the film was potentiodynamically measured in the dark ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$) at a frequency of 1 kHz with AC perturbation of $\pm 10 \text{ mV}$ (peak to peak) in a potential window with no faradaic currents measured. EIS measurements were performed at open circuit potential in the dark and under illumination in a frequency window between 100 kHz and 100 MHz with AC perturbation of $\pm 10 \text{ mV}$ (peak to peak). All experiments were carried out in a Potentiostat/Galvanostat E&GG, PAR, and model 283, coupled with a frequency analyzer Solarton model SI 1260.

2.3. Photocatalytic tests

Photocatalytic evaluation was performed in a glass reactor covered with a cooling jacket with 250 mL capacity. The light source used was a Pen-Ray lamp UV (254 nm equivalent to 4.8 eV and intensity of 4.4 mW cm^{-2}) protected by a quartz tube. The photodegradation was carried out in 200 mL phenol solution (Mallinckrodt, 99.5%), at a concentration of 40 ppm in distilled water ($4.25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), and 200 mg of the catalyst was added. The suspension was kept under air sparging and magnetic stirring during the reaction process. The photocatalytic process was monitored as a function of time, and 3 mL of aliquots were taken every 30 min for 3 h and filtered through of a nylon membrane ($0.45 \text{ }\mu\text{m}$, Millipore). The reaction process was monitored by UV-Visible spectroscopy on a Varian Cary 100 equipment in the 190–350 nm range; at the same time, it was carried out the quantification of total organic carbon (TOC) on a Shimadzu TOCV CSH equipment.

To ensure that the degradation process is carried out only by the interaction of light with the photocatalytic material, a photolysis experiment was performed. For this, the phenol solution was illuminated with UV light without catalyst. Furthermore, it assured that only air sparging in the system without catalysts is not an important factor in phenol concentration loss or in the molecule decomposition. To rule out the adsorption of the molecule on the surface of the photocatalysts, all the suspensions were kept in dark conditions under air sparging and magnetic stirring for 30 min previous to turning on the lamp. The most active photocatalyst was selected to study the influence of the substituent functional group at the *para* position in the aromatic ring of phenol, for this the photocatalytic degradations of 4-chlorophenol, *p*-cresol and 4-nitrophenol were performed at the same conditions.

The $\cdot\text{OH}$ radical production was additionally performed with the coumarin molecule and was monitored by fluorescence on FS-2 Fluorescence Spectrometer Scinco equipment. For this, 200 mg of ACO were added to 200 mL of a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ coumarin solution, with

magnetic stirring and UV light illumination. The reaction was monitored every 5 min for 30 min; these samples were measured by fluorescence emission spectrum excited at 332 nm. The same procedure was used with AC1.0 and $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (Degussa) materials. An additional experiment was carried out with AC1.0 material in phenol solution under UV illumination without oxygen. In this test, N_2 was sparging to corroborate the importance of O_2 in the phenol photodegradation mechanism.

3. Results and discussion

3.1. TGA and DSC analysis

The calcination temperature was selected based on the TGA and DSC results of the uncalcined materials, which are shown in Fig. 1 (only ACO and AC5.0 as representative materials are shown). These results show a weight loss from room temperature up to approximately $170 \text{ }^\circ\text{C}$ together with a broad endothermic peak (about $75 \text{ }^\circ\text{C}$). This signal is assigned to the loss of solvent and water. Additionally, two exothermic peaks (a sharp and another broad) accompanied of a weight loss are shown between 170 and $350 \text{ }^\circ\text{C}$ approximately, which are assigned to the combustion of organic residual groups and the condensation of superficial hydroxyl groups, respectively [21,22]. Finally, above $400 \text{ }^\circ\text{C}$ additional signals were not present and this temperature was selected for the calcination of the samples.

3.2. X-ray diffraction

The XRD patterns of the synthesized materials are shown in Fig. 2. The obtained results showed broad signals, which are characteristics of the gibbsite structure [4,23]. For the ACO sample the (*hkl*) reflection planes were (211), (312), and (233), at 2θ , these correspond to 28° , 37° , and 65° respectively, with a monoclinic lattice, space group ($P21/n$), and a crystallite size of $6.4 \text{ }\text{Å}$ and lattice parameters $a = 8.624 \text{ }\text{Å}$, $b = 5.060 \text{ }\text{Å}$, and $c = 9.700 \text{ }\text{Å}$. When increasing the amount of cerium the peaks became wider at low 2θ values, which is associated to the insertion of the dopants in the crystal lattice causing a distortion of the same. On the other hand, no diffraction peaks characteristics of cerium oxide were observed [24,25]. These results suggest that the added dopant was incorporated in the Al_2O_3 matrix.

3.3. Textural properties

The N_2 adsorption-desorption isotherms are shown in Fig. S1 at the supplementary section. According to the IUPAC classification, these isotherms correspond to the classification type IV with hysteresis loop type H2 [26], these kind of isotherms suggest mesoporous materials with pore size between 2 and 50 nm. This type of hysteresis loop is usually attributed to the difference in size between the narrow mouth and wide body of the pore, which are shaped like an interconnected bottleneck; this kind of isotherms is characteristic of aluminum oxide [27]. Fig. S2, at the Supplementary information, shows the pore size distribution estimated by the BJH method. BET specific surface area, pore volume, and pore diameter are summarized in Table 1. The increase on the surface area is due to an increased roughness by internal changes due to the insertion of cerium ions in the crystal lattice and no change is observed on the type of isotherm when the amount of cerium increases. This is characteristic in doped materials [28].

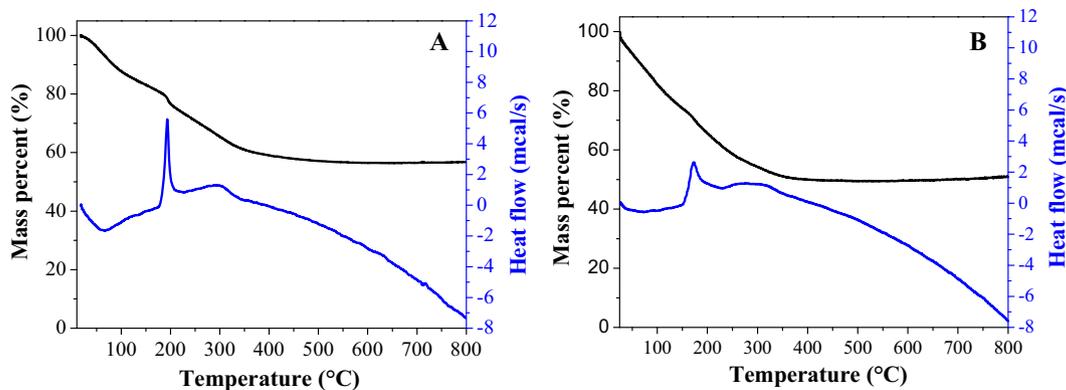


Fig. 1. DSC and TGA analysis under air atmosphere of: A. AC0 and B. AC5.0 uncalcined materials.

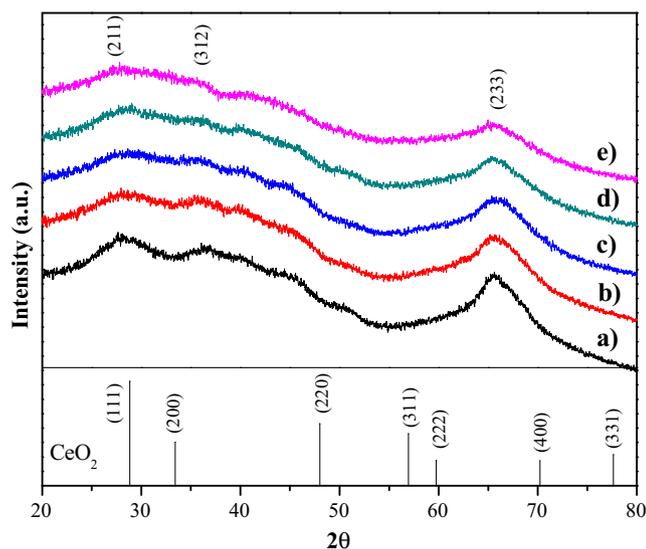


Fig. 2. X-ray diffraction of the: (a) AC0, (b) AC0.5, (c) AC1.0, (d) AC3.0, and (e) AC5.0 materials. At the bottom, the typical diffraction pattern of CeO₂ is shown (COD (Cristallographic Open Database) card number 9009008).

3.4. Diffuse reflectance spectroscopy

The band gap energies of the synthesized materials were obtained by diffuse reflectance spectroscopy using the Kubelka-Munk model.

The Kubelka-Munk function $F(R_{\infty})$ for infinitely thick samples depends on the reflectance of the sample and reference, and is described by the Eq. (1) [29]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha(\text{absorption coefficient})}{S(\text{scattering coefficient})} \quad (1)$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{reference}}} \quad (2)$$

Table 1

Textural properties of AC0, AC0.5, AC1.0, AC3.0 and AC5.0 materials and band gap energy estimated from Tauc's plot.

Material	Specific surface area BET (m ² g ⁻¹)	Pore volume × 10 ⁻¹ (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter (nm)	E _g (eV)
AC0	412	7.3	5.6	3.9
AC0.5	436	7.2	4.9	3.6
AC1.0	428	6.9	4.8	3.5
AC3.0	367	6.7	5.7	3.4
AC5.0	399	6.8	4.9	3.3

The absorption constant α has the following frequency dependence [32]:

$$\alpha(\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3)$$

where h is Planck's constant, ν is the frequency, E_g is the optical band gap and n takes values depending on the type of electronic transition due to photon absorption. The possible values for n are 1/2, 3/2, 2, and 3 for direct-allowed, direct-forbidden, indirect-allowed, and indirect-forbidden transitions respectively.

It is possible to adjust this mathematical expression (Eq. (3)) to the equation of a straight line suggesting a proportionality constant to maintain equality:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = B h\nu - B E_g^{opt} \quad (4)$$

where B is a constant of proportionality; nevertheless according to the experimental technique proposed, it is carried out by measuring the Kubelka-Munk function ($F(R_{\infty})$) vs. wavelength; however, the Kubelka-Munk function is directly proportional to the absorption coefficient (Eq. (1)) so that the following approximation substituting $F(R_{\infty})$ in α is:

$$(F(R_{\infty}) h\nu)^{\frac{1}{n}} = B h\nu - B E_g \quad (5)$$

Then, by plotting $(F(R_{\infty}) h\nu)^{1/n}$ depending on $h\nu$ it is possible to estimate the optical band gap in the linear region according to Eq. (5), E_g correspond to the intersection to the energy axis ($(F(R_{\infty}) h\nu)^{1/n} = 0$) [30].

The $F(R)$ results of the synthesized materials are shown in the Fig. 3, which were obtained using BaSO₄ as reference. From these results it is seen that by increasing the amount of cerium in the alumina, it increases signal intensity and the absorption edge shifts to larger wavelengths. These shifts clearly indicate that the band gap energy decreases when increasing amount of cerium ions in the material. The observed signal is assigned to a charge transfer from O 2p orbitals to Al 3s orbital from the aluminum oxide [31].

As discussed before, the band gap can be estimated from the experimental results. It held the mathematical treatment that is set forth in Eq. (5), taking into account the band structure diagram

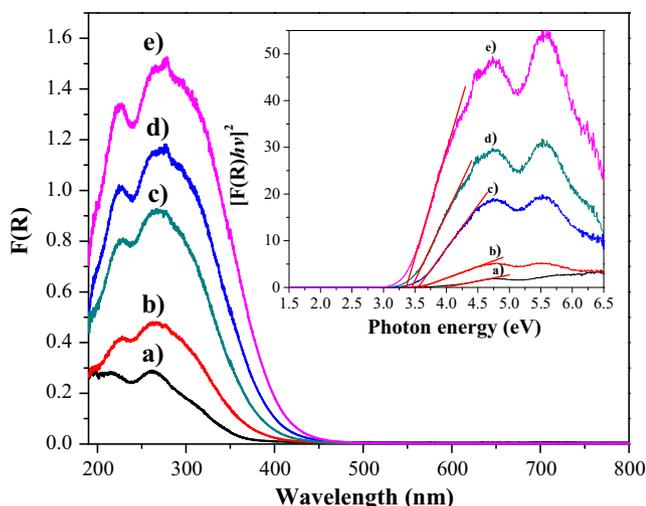


Fig. 3. $F(R)$ vs wavelength (nm) of (a) AC0, (b) AC0.5, (c) AC1.0, (d) AC3.0, and (e) AC5.0. Inset Tauc's plot: estimation of the optical band gap energy for the synthesized materials.

of Al_2O_3 reported in the literature [31], the type of transition that corresponds to this material is direct-allowed and therefore a value of $\frac{1}{2}$ for n was assigned. For materials with cerium, there will not be a change in the type of transition by impurities in a small proportion. The inset in Fig. 3 shows the Tauc's plot for the estimation of band gap energy and Table 1 includes the E_g values for each material. It can be observed how the increase in the cerium ions amount causes a decrease in the band gap energy due to widening of the valence and conduction bands of aluminum oxide by the insertion of cerium ions in the crystal lattice; this broadening is attributed to cerium since it is less electronegative than aluminum and has less covalent bonds.

It is reasonable to conclude that Ce^{4+} is preferentially linked to the oxygen anion from Al–O bond, forming Al–O–Ce–O link; so the Al^{3+} ion is the electronegative center and the Ce^{4+} ion is the electropositive center [32].

3.5. X-ray photoelectron spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy

XPS technique was used to determine the oxidation state of cerium impurities added to the aluminum oxide Fig. 4A shows the survey XPS spectrum exhibiting the presence of Ce, O and Al in the synthesized materials; an increment in the intensity is observed in Ce3d XPS spectra due to increasing amount of cerium (Fig. 4B).

The Ce3d spectrum can be divided into four pairs of spin-orbital bands ($3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$) denoted v and u respectively: $v(883.1 \text{ eV})/u(901.7 \text{ eV})$, $v'(885.3 \text{ eV})/u'(903.7 \text{ eV})$, $v''(887.0 \text{ eV})/u''(904.6 \text{ eV})$, and $v'''(899.5 \text{ eV})/u'''(917.4 \text{ eV})$, where the peaks v/u , v''/u'' and v'''/u''' are associated to characteristic chemical states of Ce^{4+} , and v'/u' corresponds to Ce^{3+} state. In Fig. 4C the XPS spectrum deconvolution of Ce3d for the AC5.0 sample was determined and it was observed that Ce was present in a mixture of oxidation states $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ suggesting some oxygen vacancies [33].

O1s XPS spectrum of the AC5.0 sample is shown in Fig. 4D. The deconvolution of this spectrum shows two peaks, one located at 532.0 eV associated to the presence of oxygen in the form of –OH groups and the other at 530.9 eV corresponding to the presence of oxygen in the oxide form [34].

Fig. S3 in the Supplementary information shows the EDX analysis for the sample AC5.0, the green marks corresponding to alu-

minum, blue spots to oxygen, and orange color is for Ce, homogeneously distributed in the material due to the sol-gel synthesis methodology [35–37].

3.6. Electrochemical characterization

The semiconducting properties of the synthesized materials were evaluated by Mott-Shottky curves (see Fig. 5). The measurements were performed at a frequency of 1 kHz in a potential range in which no faradaic processes are observed [38]. For all cases a positive slope is noted, indicating that there is present an n-type semiconductor character usually associated to defects such as oxygen vacancies. The flat band potential, E_{fb} , and density of donors N_d , were estimated by adjusting the linear region in Fig. 5 to the Mott-Shottky equation for n-type semiconductors, equation [6]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_R \epsilon_0} \left[E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right] \quad (6)$$

where C_{sc} is the capacitance, N_A is the Avogadro's number ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), N_d (cm^{-3}) is the density of donors, F is the Faraday constant ($\sim 9.65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$), ϵ_R is the relative permittivity (assumed to a value of 10 [39]) ϵ_0 is the vacuum permittivity ($8.8542 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), E_m (V) is the potential at which the measurements were performed, R is the gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) and T is the absolute temperature in Kelvin ($K \sim 298$). The third term in Eq. (6) is assumed negligible at room temperature, so E_{fb} can be estimated with an extrapolation from the straight line of the axis potential, and N_d from the slope.

The values of E_{fb} and N_d estimated from Fig. 5 are summarized in Table 2. The E_{fb} value found for the film AC0 was -1.27 V which is quite close to the value reported for Al_2O_3 in different publications [40–42]. It is clear that on adding $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ into Al_2O_3 , the E_{fb} moves towards less negative values, accompanied with an increment on the N_d value, indicating the generation of energy states below to the conduction band of Al_2O_3 . This behavior shows that Ce is acting as a dopant, inducing defects within the band gap that will impact directly on the photocatalytic performance of the material.

To study the impact of doping $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ on the accumulation of photo-generated electrons on the Al_2O_3 , the effect of lighting on the open circuit potential, OCP, of the films formed was evaluated. This measurement was carried out in an electrolyte 0.03 M KClO_4 and an Hg lamp of 100 W was employed for lighting. Before lighting, it was allowed to reach a stable OCP in the dark and then three perturbations “on” and “off” were performed to evaluate the recovery rate of the OCP, followed by a final stage of recovery of OCP in darkness. It is worth mentioning that the electrolyte was previously bubbled with N_2 to displace the O_2 dissolved in the solution, and thus promoting the accumulation of photogenerated electrons at the conduction band of the oxide, or the energy states that are below the conduction band of the material. The curves obtained for each film of the synthesized materials are shown in Fig. 6.

The OCP measured in the dark at time zero shows a link-up with that observed in the value E_{fb} in the dark, Fig. 5, getting continuously more positive values as the quantity of $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ is increased in the material. This measurement reflects the balance of the Fermi level of the solid and the redox potential of the solution in the dark. By illuminating for 60 s to the Al_2O_3 unmodified electrode, AC0, the open circuit potential shifts to less positive values, a typical n-type semiconductor behavior, indicating the accumulation of photogenerated electrons. The OCP quickly reaches a stable value under illumination, and when it is interrupted, quickly returns to its value in the dark. When two additional lighting perturbations were performed, it was observed that the OCP reached a stable value equal to the initially measured by illuminating the electrode. Finally, in

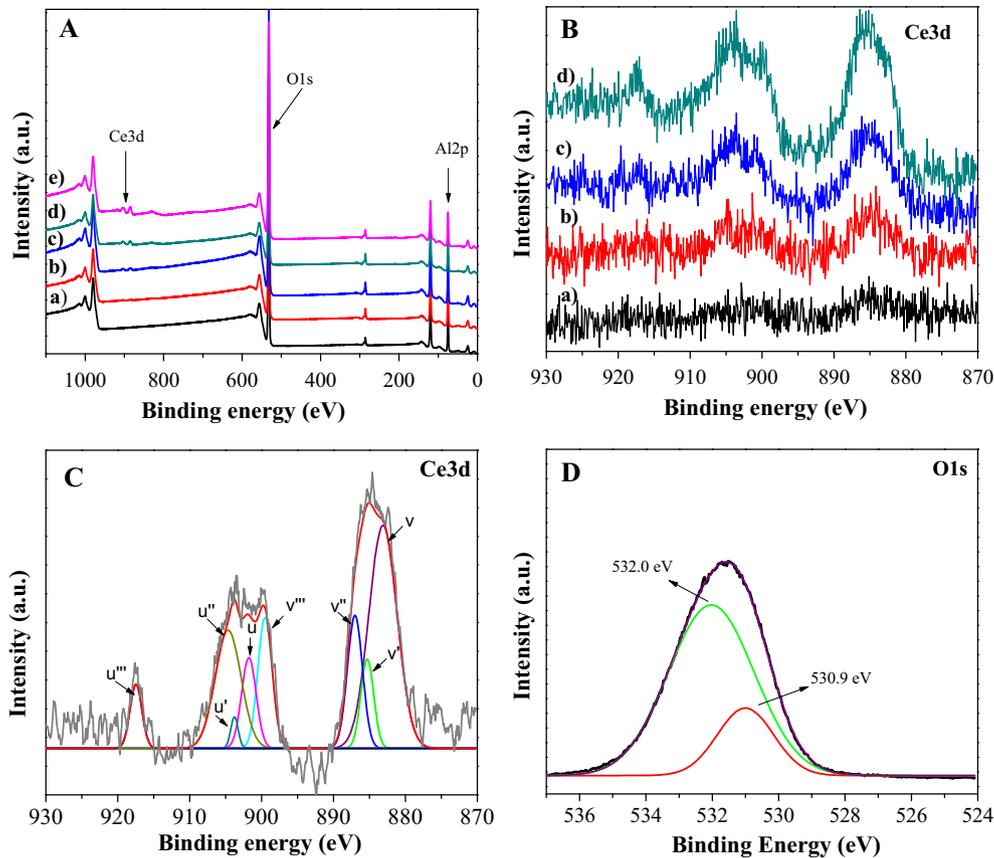


Fig. 4. XPS spectra: A. survey spectra of (a) AC0, (b) AC0.5, (c) AC1.0, (d) AC3.0, and (e) AC5.0. B. Ce3d of (a) AC0.5, (b) AC1.0, (c) AC3.0, and (d) AC5.0. C. Ce3d deconvolution of the sample AC5.0 and D. O1s deconvolution of the sample AC5.0.

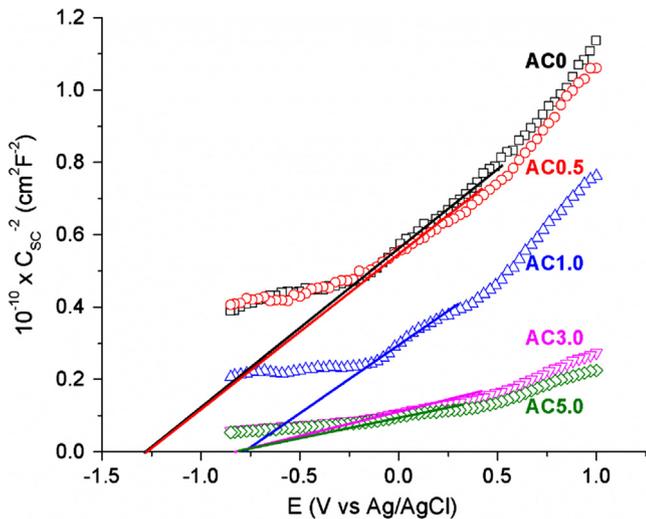


Fig. 5. Mott-Schottky curves measured at 1 kHz, in an electrolyte 0.03 M KClO_4 (neutral pH), films of materials: AC0, AC0.5, AC1.0, AC3.0, and AC5.0.

the last step of lighting, the OCP recovered its value in the dark, showing that photo-generated electrons quickly returned to the valence band of the oxide (recombination). By adding a small amount of cerium to the material the behavior under illumination is slightly affected, exhibiting a slower response that does not allow achieving a stable value. This behavior is more noticeable for materials at higher contents of Ce, where the OCP continues varying to less positive values, without reaching a stable value in

Table 2
Semi-conductive properties (E_{fb} and N_d), by measures the Mott-Schottky curves in Fig. 5.

Material	E_{fb} (V)	N_d ($10^{21} \times \text{cm}^{-3}$)
AC0	-1.27	6.8
AC0.5	-1.26	6.8
AC1.0	-0.76	7.3
AC3.0	-0.81	19.4
AC5.0	-0.78	21.7

the time interval measurement. So, the OCP slowly reaches a stable value under illumination, and when it is interrupted, it slowly returns to its value in the dark. Additionally, when illumination is definitively interrupted ($t = 310$ s), the OCP recovery becomes gradually slower, showing that the photogenerated electrons do not return quickly to the valence band of the oxide. This behavior indicates that photogenerated electrons are being trapped in the energy states induced by cerium below the conduction band of the Al_2O_3 . These energy states help to reduce the electron-hole recombination in the photocatalytic process; however, when traps are present in excess, they can prevent that the photogenerated electrons generate oxidizing species, being detrimental for the photocatalytic process.

Finally, electrochemical impedance spectroscopy, EIS, was used to assess the impact of doping on the charge transfer resistance of the processes taking place at the semiconductor/electrolyte interface, in dark conditions and under illumination. The measurement was carried out without imposing an external potential to simulate the conditions in which the photocatalytic process takes place. In addition, air was bubbled to the solution to have the O_2 species

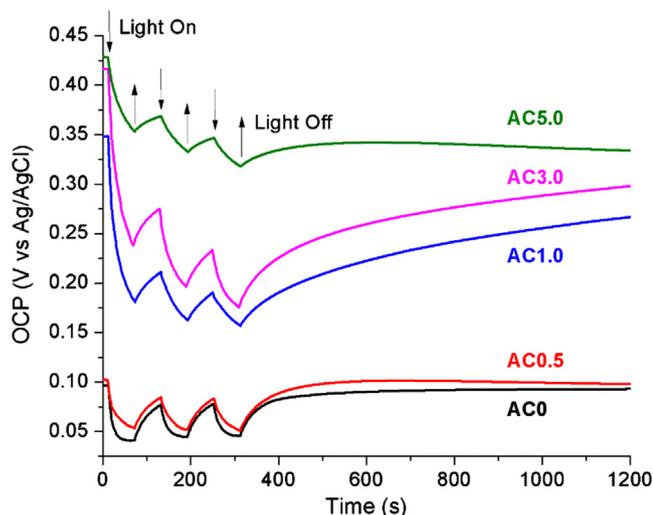


Fig. 6. Variation of open circuit potential (OCP) versus time, of the films formed with: AC0, AC0.5, AC1.0, AC3.0, and AC5.0. Three disturbances on and off were performed to evaluate the accumulation of photogenerated electrons in the photocatalyst.

responsible for the oxidation process during photocatalysis. No molecule of contaminant was added, as the degradation of phenols was expected to take place by oxidant species formed by O_2 reduction or H_2O oxidation. The measured EIS spectra in dark conditions and under illumination are shown in Fig. 7 for each of the films prepared from the synthesized materials. The doping caused a detriment in the impedances measured in the dark (filled symbols) and under illumination (empty symbols), showing that the insertion of Ce^{3+}/Ce^{4+} species in the crystal lattice of the alumina induces defects that decrease the registered impedances. Additionally, for all the cases it was observed that the illumination (empty symbols) led to a further decrement of the impedances, related to a lessening in the charge transfer resistance from the redox processes occurring at the photocatalyst/electrolyte interface. It is worth mention that the impedances measured under UV illumination are high ($M\Omega$), compared to the ones expected for traditional photocatalysts such as TiO_2 ($k\Omega$ or less) [43]. This result gives us an

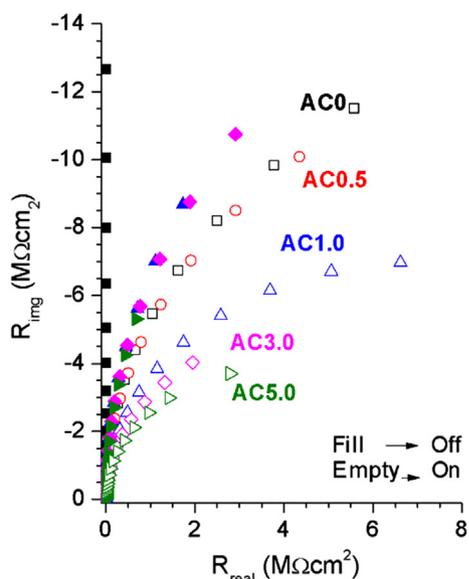


Fig. 7. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the dark (off) and under UV illumination (on) of (a) AC0, (b) AC0.5, (c) AC1.0, (d) AC3.0, and (e) AC5.0.

idea of the photocatalytic behavior of alumina based materials, in which the charge carriers are generated in the oxide by the UV light absorption (as was observed from OCP in Fig. 6), but another process seems to be involved in the generation of oxidant species, as discussed later in the mechanism proposal.

3.7. Photocatalytic test

The photocatalytic activity of the synthesized materials for phenol photo-degradation was studied under artificial UV illumination. Fig. 8 shows the relative phenol concentration versus the reaction time obtained by TOC technique of the AC0, AC0.5, AC1.0, AC3.0, and AC5.0 materials. The TiO_2 -P25 Degussa sample was included as reference. In addition, the photolysis and darkness reactions were performed as previously mentioned. Another experiment was done in order to corroborate that the air sparging did not drag the phenol from the solution. It is clear that the phenol concentration remained constant for the photolysis, darkness, and sparging tests. This result showed that the phenol transformation takes place only by the light interaction with the photocatalysts. The photocatalytic properties of the $Al_2O_3:Ce^{3+}/Ce^{4+}$ samples showed that bare Al_2O_3 and AC5.0 presented a similar photoconversion. This finding revealed that adding 5.0 wt.% of Ce^{3+}/Ce^{4+} did not improve the photocatalytic activity of the Al_2O_3 photocatalyst. However, when 1.0 wt.% of the Ce^{3+}/Ce^{4+} was loaded onto Al_2O_3 , the phenol mineralization reached 94% at 3 h of reaction. The other two samples generated phenol mineralizations between the catalysts above mentioned. The TiO_2 -P25 reference sample presented the lowest phenol conversion compared to the modified $Al_2O_3:Ce^{3+}/Ce^{4+}$ samples.

Taking in consideration that AC1.0 sample showed the highest phenol mineralization, we analyzed its photocatalytic behavior with some other molecules such as: 4-chlorophenol, p-cresol and 4-nitrophenol in concentrations of 40 ppm in order to evaluate the effect of the substituent functional group in the *para* position on the reaction rate. Fig. 9 shows the absorption spectra of the above mentioned organic molecules using 40 ppm concentration solution and 200 mg of the most active photocatalyst (AC1.0). This figure shows that the intensity of the absorption bands in the UV region corresponding to the electronic transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ of the aromatic ring decreases with the time of illumination of UV light,

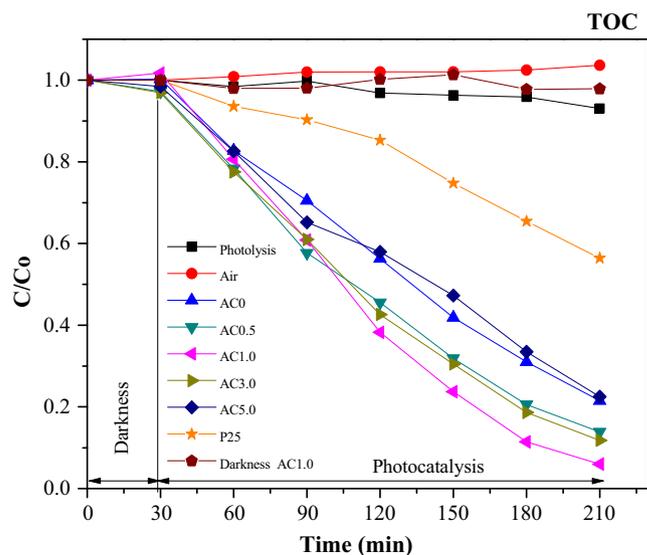


Fig. 8. Relative phenol concentration versus reaction time followed by total organic carbon (TOC).

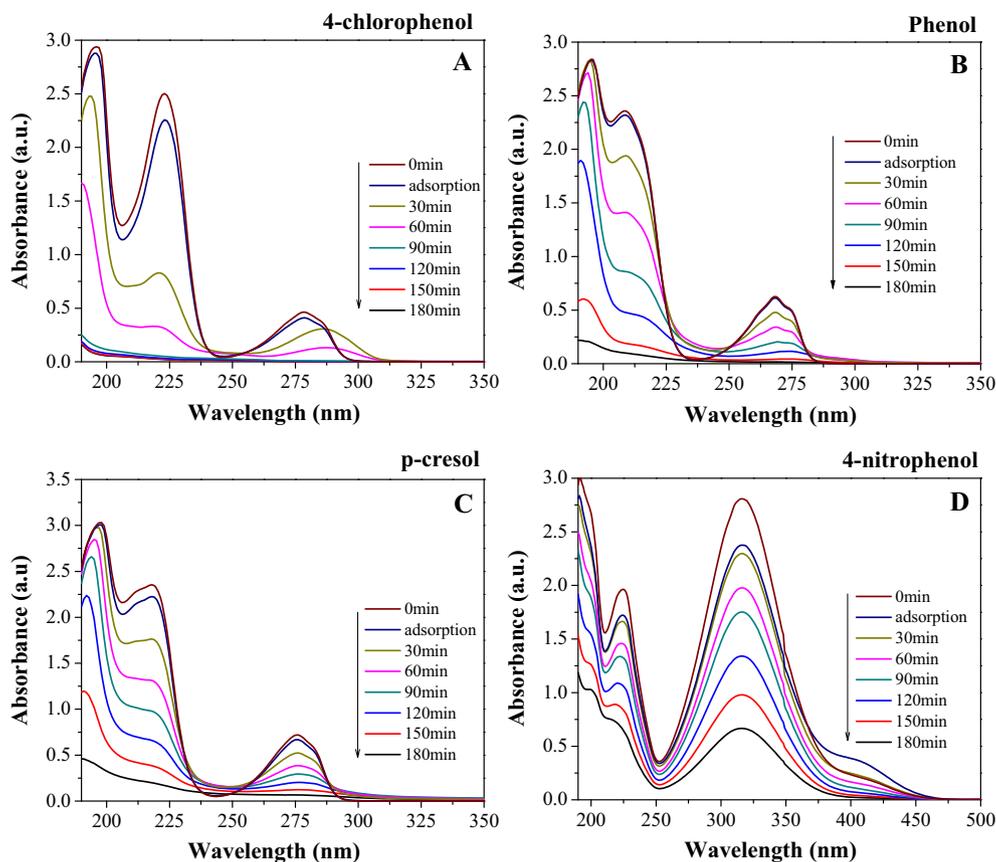


Fig. 9. Photodegradation reactions followed by UV-Vis spectroscopy for: A. 4-chlorophenol, B. phenol, C. p-cresol, and D. 4-nitrophenol molecules at 40 ppm using 200 mg of AC1.0 photocatalyst.

showing that the photo-oxidation process of the organic molecules took place. This result was confirmed by measuring the total organic carbon (Fig. 10). It is clearly observed that the four organic catalysts did not present any the photo-oxidation without the catalysts. According to these results, the photodegradation of the molecules follows the order: 4-nitrophenol < phenol < p-

cresol < 4-chlorophenol; this finding could be explained by the inductive effect of the electro-attractor or donor of the substituent group at the *para* position. The chloride group is a good leaving group, because it is a good electro attractor; the nitro group is a good leaving group, however, this group gives stability to the molecule by the resonance effect so, the ring opening is more difficult and the reaction rate is slow. In the case of 4-chlorophenol molecule the displacement of absorption bands is due to the formation of intermediates during the reaction process. To demonstrate the possible intermediates produced during the photodegradation of phenol, the UV-Vis measurement of liquids of some intermediaries like hydroquinone, catechol and benzoquinone was carried out; according to the literature, these are the molecules that could be produced [44].

During the photocatalytic process of phenol degradation the formation of a band in the range of 282–301 nm is observed, with the 4-chlorophenol molecule a band centered at 287 nm appears, and for the p-cresol molecule a band appears in the range of 290–310 nm. The appearances of these bands correspond to the formation of intermediates such as p-benzoquinone, catechol and hydroquinone which are produced in small concentrations as a mixture of them. The UV-Vis figure of p-benzoquinone, catechol and hydroquinone is shown at the Supporting information section (Fig. S4).

The photodegradation of the molecules 4-nitrophenol, phenol, p-cresol, and 4-chlorophenol was compared with the P25 (Degussa) reference material (see Fig. S5). The percentage of photoconversion was measured at 90 min of reaction since the rate of the reaction is determinant in the first reaction times. It is observed that the AC1.0 material shows better activity than P25 revealing that these materials are innovative in the investigation

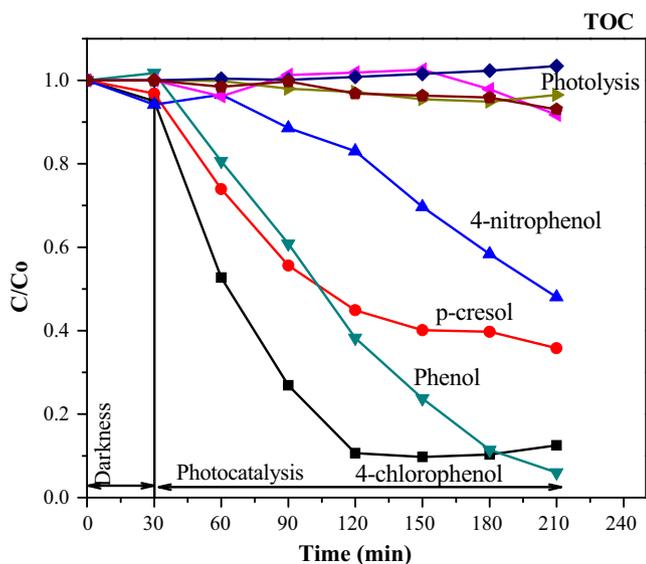


Fig. 10. Relative concentration versus reaction time followed by TOC of: 4-chlorophenol, phenol, p-cresol, and 4-nitrophenol by using AC1.0 material.

and additionally they are more efficient than the most common reference semiconductor P25.

The ability of the AC1.0 material to be reused was demonstrated by performing three consecutive cycles of phenol degradation (Fig. 11); these results clearly showed that the photocatalyst was not deactivated after three cycles of reaction. In the Fig. 12 a comparison between the infrared spectra for AC1.0 after the reaction cycles, a mechanical mixture of phenol/AC1.0 and phenol molecule are shown. These results demonstrate that the decrease of phenol concentration during photocatalysis is not attributed to a photoadsorption process on the solid surface; on the other hand, this is due to the organic molecule mineralization. In addition, the formation of reaction products is observed due to the enhancement of the intensity bands with the reaction time in the range 1800–1300 cm^{-1} . The peaks around 1691 cm^{-1} are assigned to $\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching mode of carboxylic acids, while the bands around 1550 and 1380 cm^{-1} are associated to the formation of surface carbonates. The peaks centered on 1062 and 717 cm^{-1} can be attributed to the formation of catechol, hydroquinone, and p-benzoquinone during the photodegradation. These bands decrease with the reaction time, and their detection is difficult to identify since they are in the same spectral region of the more intense bands of phenol. These results are in agreement with the phenol photo-oxidation mechanism which suggests that phenol is initially converted to catechol, p-benzoquinone and hydroquinone, and then are converted to short chain acids and finally to CO_2 and H_2O [45].

According to the literature the phenol oxidation is carried out by the formation of hydroxyl radicals [46–48] which attacks the aromatic ring for its subsequent mineralization. In order to analyze this effect, an experiment to test the formation of hydroxyl radicals with the coumarin molecule was performed. When the $\cdot\text{OH}$ production occurs, these radicals are trapped by the coumarin molecule to form 7-hydroxycoumarin, which is detected by the fluorescence technique at 465 nm [49]. Fig. 13 shows the results of this experiment for AC0, AC1.0 and TiO_2 (P25 Degussa) materials. According to this analysis, the change on the intensity of the characteristic peak of 7-hydroxycoumarin at 465 nm with reaction time is not altered for the synthesized materials compared to the coumarin photolysis; however, the TiO_2 -P25 clearly shows a significantly increase in the peak intensity at 465 nm as a function of the reaction time, i.e. TiO_2 -P25 produces a greater amount of $\cdot\text{OH}$. Thus,

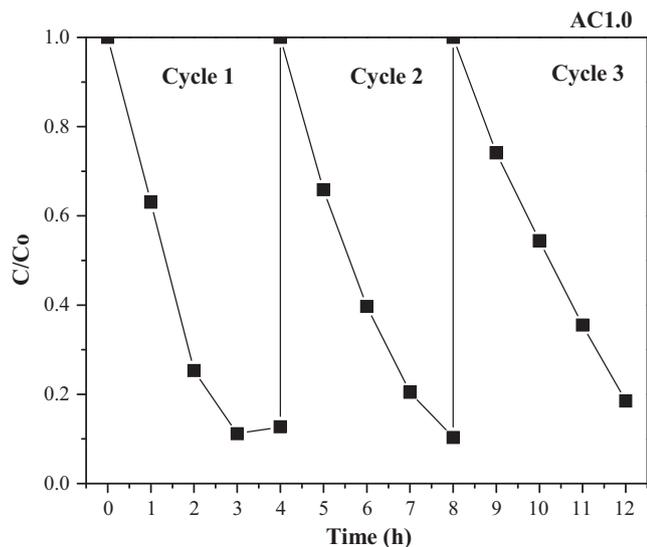


Fig. 11. Reaction cycles using AC1.0 material in a 40 ppm solution of phenol followed by TOC.

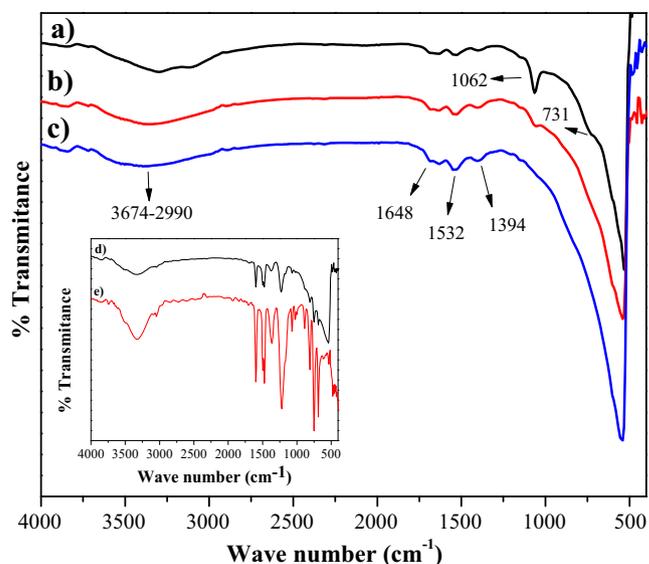


Fig. 12. AC1.0 FTIR after the photocatalytic reaction (a) cycle 1, (b) cycle 2, and (c) cycle 3. Inset plot: (d) Infrared spectrum of the mechanical mixture of phenol/AC1.0, and (e) phenol molecule.

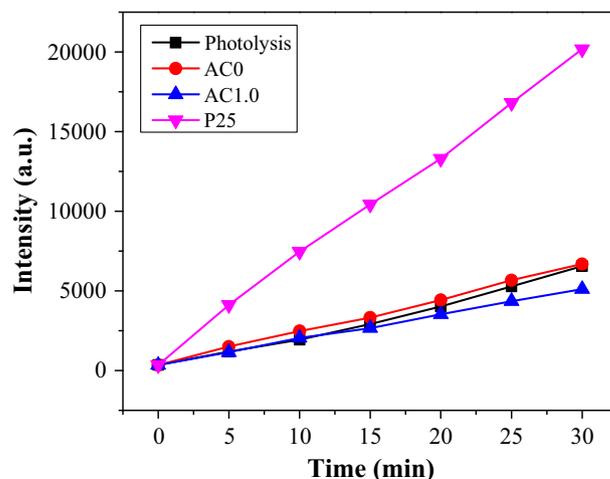


Fig. 13. Hydroxyl radical production versus time of light illumination for coumarin (fluorescence intensity 465 nm).

it was concluded that the reaction mechanism does not follow the traditional trend of a semiconductor that reaches hydroxide radical production.

Since $\cdot\text{OH}$ radicals are not involved on the photocatalytic process and charge transfer is not the direct responsible of the phenol degradation (As EIS under illumination in Fig. 7 does not follow the same trend than photocatalysis), it is proposed that the reaction mechanism takes place by simultaneous light absorption (enhanced by doping) and a sensitization process of the organic molecule on the material surface in where the oxygen molecule plays an important role in the photodegradation process (Fig. 14). In this system the active site on the surface (S), the donor organic molecules adsorbed (D) and the receptor molecule O_2 , are involved. It is very probable that the first step is the formation of a complex responsible for the light absorption. This complex, excited by light, causes a charge transfer where the electron is transferred from the phenol molecule to the oxygen molecule to form the radical O_2^- and this initiates the process of mineralization of the organic molecule sensitized on material surface [50–52].

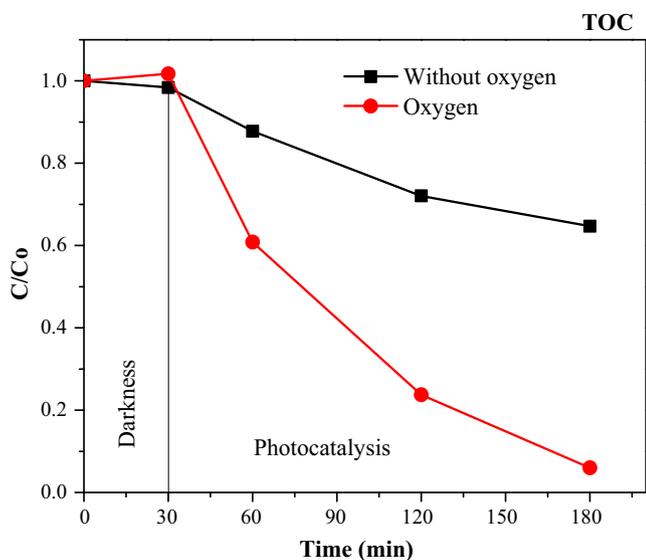
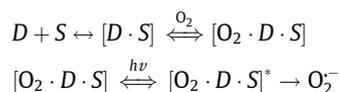
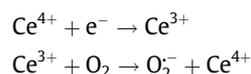


Fig. 14. Photocatalytic test with and without oxygen presence for the degradation of phenol using AC1.0 material.



When Al_2O_3 is doped with Ce^{3+}/Ce^{4+} , it increases its photodegradation efficiency and as a consequence a higher efficiency of phenol photodegradation is observed for the material modified with 1.0 wt.% Ce^{3+}/Ce^{4+} . According to published results [33,53], and taking into account the OCP characterization in Fig. 6, the pair Ce^{3+}/Ce^{4+} , operates as an electron mediator decreasing the recombination with the holes generated by light absorption as shown below:



The photogenerated electrons can be trapped by Ce^{4+} which is reduced to Ce^{3+} , then, Ce^{3+} can be oxidized by O_2 adsorbed on the surface. This O_2 captures the electron of Ce^{3+} to produce O_2^- which is the initiator specie of the phenol degradation process through the formation of intermediates until a complete mineralization generates as reaction products CO_2 and H_2O . At higher cerium contents the photocatalytic activity of the materials decreases, getting similar values than the unmodified material. This phenomenon is related to the fact that when larger amounts of energetics states are generated below the conduction band of the Al_2O_3 , they act as traps for the electrons (Fig. 6), avoiding or slowing down the generation of O_2^- , which is detrimental for the phenol mineralization. On the other hand, the holes generated by light absorption seem to be directly oxidizing water to oxygen, since an enhancement on the generation rate of $\cdot OH$ was not observed when using the photocatalysts ACO and AC1.0, Fig. 13.

Finally, the pH variation for the phenol degradation was carried out to establish the optimum conditions for this photocatalytic process and was compared to the reference material P25 (Degussa), the experiments carried out at pH 4, 6 and 8. It is shown that the synthesized material AC1.0 exhibits the maximum degradation of phenol at pH of 6 which is the natural pH of the phenol solution at 40 ppm. Fig. 15 shows the results obtained for the experiments; it can be observed that the photocatalytic process in acid and alkaline medium decreases approximately in a 10% respect to the one obtained at pH of 6.

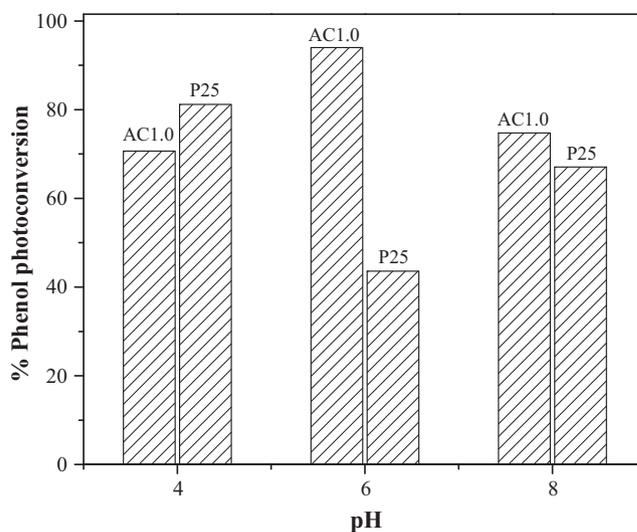


Fig. 15. Variation of pH in the degradation process of phenol with the most active photocatalyst AC1.0 compared to P25.

4. Conclusions

Phenol photodegradation was carried out by using $Al_2O_3:Ce^{3+}/Ce^{4+}$ materials prepared by the sol-gel method where different amounts of cerium were evaluated. These materials improved the photoactivity of bare Al_2O_3 by adding Ce^{3+}/Ce^{4+} . The material with the amount of 1.0 wt.% of cerium impurities proved to be the most efficient for this application and it was evaluated also for the degradation of other organic molecules such as 4-chlorophenol, p-cresol and 4-nitrophenol. The couple Ce^{3+}/Ce^{4+} acts as an electron trap, preventing the recombination with other chemical species or sites on Al_2O_3 surface, allowing an efficient O_2^- radical formation. The development of these materials represents a great step forward the research of photocatalytic materials since Al_2O_3 has not been studied or reported in detail for the photodegradation of organic pollutants.

Acknowledgments

The author acknowledges CONACYT – Mexico for the scholarship given during the development of this project (CVU/No. of scholar 507712/286023), the CONACyT project 154994, and the SEP project 103.5/15/14156.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.040>.

References

- [1] Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G, Diez MA. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. *Fuel* 2013;114:235–43.
- [2] Kabra K, Chaudhary R, Sawhney RL. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase. *Photocatalysis: a review. Ind Eng Chem Res* 2004;43:7683–96.
- [3] Peller J, Wiest O, Kamat P. Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *J Phys Chem A* 2004;108:10925–33.
- [4] Tzompantzi F, Piña Y, Mantilla A, Aguilar-Martínez O, Galindo-Hernández F, Bokhimi X, et al. Hydroxylated sol-gel Al_2O_3 as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light. *Catal Today* 2014;220(222):49–55.
- [5] Karunakaran C, Dhanalakshmi R. Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2008;92:1315–21.

- [6] Karunakaran C, Dhanalakshmi R, Manikandan G, Gomathisankar P. Photodegradation of carboxylic acids on Al_2O_3 and SiO_2 nanoparticles. *Indian J Chem* 2011;50:163–70.
- [7] Karunakaran C, Dhanalakshmi R, Gomathisankar P. Photomineralization of phenol: synergistic photocatalysis by semiconductors. *Res Chem Intermed* 2010;36:361–71.
- [8] Tapia-Parada K, Valverde-Aguilar G, Mantilla A, Valenzuela MA, Hernandez A. Synthesis and characterization of Ni/Ce-SiO₂ and Co/Ce-TiO₂ catalysts for methane decomposition. *Fuel* 2013;110:70–5.
- [9] Ansari S, Khan MM, Ansari MO, Kalathil S, Lee J, Cho MH. Band gap engineering of CeO₂ nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. *RSC Adv* 2014;4:16782–91.
- [10] Li Z, Sheng J, Zhang Y, Li X, Xu Y. Role of CeO₂ as oxygen promoter in the accelerated photocatalytic degradation of phenol over rutile TiO₂. *Appl Catal B: Environ* 2015;166(167):313–9.
- [11] Xue-Hong L, Jian-Min Z, Jun-Jie Z, Jing-Zhong X, Hong-Yuan C. Preparation of monodispersed nanocrystalline CeO₂ powders by microwave irradiation. *Chem Commun* 2001:937–8.
- [12] Wang Q, Yu S, Tan Z, Zhang R, Li Z, Gao X, et al. Synthesis of monodisperse Bi₂O₃-modified CeO₂ nanospheres with excellent photocatalytic activity under visible light. *Cryst Eng Comm* 2015;17:671–7.
- [13] Gu S, Li W, Wang F, Wang S, Zhou H, Li H. Synthesis of buckhorn-like BiVO₄ with a shell of CeOx nanodots: Effect of heterojunction structure on the enhancement of photocatalytic activity. *Appl Catal B: Environ* 2015;170(171):186–94.
- [14] Karunakaran C, Navamani P, Gomathisankar P. Particulate sol-gel synthesis and optical and electrical properties of CeO₂/TiO₂ nanocomposite. *J Iran Chem Soc* 2015;12:75–80.
- [15] Xiaoa J, Penga T, Lia R, Penga Z, Yan C. Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles. *J Solid State Chem* 2006;179:1161–70.
- [16] Xiea Y, Yuana C, Lib X. Photosensitized and photocatalyzed degradation of azo dye using Ln^{III}-TiO₂ sol in aqueous solution under visible light irradiation. *Mater Sci Eng B* 2005;117:325–33.
- [17] Silva MT, Silva C, Drazic G, Faria JL. Ce-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of chlorophenol. *Catal Today* 2009;144:13–8.
- [18] De la Cruz Romero D, Torres-Torres G, Arévalo JC, Gomez R, Aguilar-Elguezabal A. Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: photocatalytic activity for phenol degradation. *J Sol-Gel Sci Technol* 2010;56:219–26.
- [19] Ahmed MA, Bishay ST, El-Masry M. Structural and topographic study of ceria nanoparticles prepared via different techniques. *Superlattices Microstruc* 2015;77:240–55.
- [20] Castano CE, O'Keefe MJ, Fahrenholtz WJ. Cerium-based oxide coatings. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2015;19:69–76.
- [21] Özer N, Cronin JP, Yong-jin Y, Tomsia AP. Optical properties of sol-gel deposited Al₂O₃ films. *Sol Energy Mater Sol Cells* 1999;5:355–66.
- [22] Ji L, Lin J, Tan KL, Zeng HC. Synthesis of high surface area alumina using aluminum tri-sec-butoxide-2,4-pentanedione-2-propanol-nitric acid precursors. *Chem Mater* 2000;12:931–9.
- [23] Park JH, Lee MK, Rhee CK, Kim WW. Control of hydrolytic reaction of aluminum particles for aluminum oxide nanofibers. *Mater Sci Eng A* 2004;375(377):1263–8.
- [24] Worayingyong A, Sangurai S, Smith MF, Maensiri S, Seraphin S. Effects of cerium dopant concentration on structural properties and photocatalytic activity of electrosputtered Ce-doped TiO₂ nanofibers. *Appl Phys A* 2004;117:1191–201.
- [25] Stengl V, Bakardjieva S, Murafa N. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles. *Mater Chem Phys* 2009;114:217–26.
- [26] Sing KS, Everett DH, Haul RA, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol J, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Appl Chem* 1985;57(4):603–19.
- [27] Hartmann S, Sachse A, Galarneau A. Challenges and strategies in the synthesis of mesoporous alumina powders and hierarchical alumina monoliths. *Materials* 2012;5:336–49.
- [28] Solís-Maldonado C, Rivera de la Rosa J, Lucio-Ortiz CJ, Hernández-Ramírez A, Castillón-Barraza FF, Valente JS. Low concentration Fe-doped alumina catalysts using sol-gel and impregnation methods: the synthesis characterization and catalytic performance during the combustion of trichloroethylene. *Materials* 2014;7:2062–86.
- [29] Barton DG, Shtein M, Wilson RD, Soled SL, Iglesia E. Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. *J Phys Chem B* 1999;103:630–40.
- [30] Escobedo-Morales A, Sánchez-Mora E, Pal U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física* 2007;53(5):18–22.
- [31] French RH. Electronic band structure of Al₂O₃, with comparison to AlON and AlN. *J Am Ceram Soc* 1990;73(3):477–89.
- [32] Pérez-Hernández R, Mendoza-Anaya D, Fernandez ME, Gomez-Cortés A. Synthesis of mixed ZrO₂-TiO₂ oxides by sol-gel: microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NOx. *J Mol Catal A: Chem* 2008;281:200–6.
- [33] Hao C, Lib J, Zhang Z, Ji Y, Zhan H, Xiao F, et al. Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation. *Appl Surf Sci* 2015;331:17–26.
- [34] Park PW, Ledford JS. Effect of crystallinity on the photoreduction of cerium oxide: a study of CeO₂ and Ce/Al₂O₃ catalysts. *Langmuir* 1996;12:1794–9.
- [35] Li-Yun Y, Zhen-Liang X, Hong-Mei S, Hu Y. Preparation and characterization of PVDF-SiO₂ composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method. *J Membr Sci* 2009;337:257–65.
- [36] Iftekhar M, Drewett NE, Armstrong AR, Hesp D, Braga F, Ahmed S, et al. Characterization of aluminum doped lithium-manganese rich composites for higher rate lithium-ion cathodes. *J Electrochem Soc* 2014;161:2109–16.
- [37] Jenf-Yu L, Chao-Chia H, Hsun-Ping H, Wu SH. Sol-gel synthesis of aluminum doped lithium titanate anode material for lithium ion batteries. *Electrochim Acta* 2013;87:126–32.
- [38] Ramírez-Ortega D, Meléndez AM, Acevedo-Peña P, González I, Arroyo R. Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. *Electrochim Acta* 2014;140:541–9.
- [39] Liu Y, Meng GZ, Cheng YF. Electronic structure and pitting behavior of 3003 aluminum alloy passivated under various conditions. *Electrochim Acta* 2009;54:4155–63.
- [40] Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corros Sci* 1999;41:1743–67.
- [41] Martin FJ, Cheek GT, O'Grady WE, Natishan PM. Impedance studies of the passive film on aluminium. *Corros Sci* 2005;47:3187–201.
- [42] McCafferty E. Relationship between the isoelectric point (pH_{pzc}) and the potential of zero charge (E_{pzc}) for passive metals. *Electrochim Acta* 2010;55:1630–7.
- [43] Liu C, Zhang L, Liu R, Gao Z, Yang X, Tu Z, et al. Hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanowires and N-doped graphene heterostructures with enhanced photocatalytic properties. *J Alloys Compd* 2016;656:24–32.
- [44] Xiao-yan L, Yu-hong C, Yu-jie F, Zhao-ming X, Ji-Dong G. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Res* 2005;39:1972–81.
- [45] Mino L, Zecchina A, Martra G, Mario Rossi A, Spoto G. A surface science approach to TiO₂ P25 photocatalysis: An in situ FTIR study of phenol photodegradation at controlled water coverages from sub-monolayer to multilayer. *Appl Catal B: Environ* 2016;196:135–41.
- [46] Grabowska E, Reszczynska J, Zaleska A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Res* 2012;46:5453–71.
- [47] Peiró AM, Ayllón JA, Peral J, Doménech X. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and *ortho*-substituted phenolic compounds. *Appl Catal B: Environ* 2001;30:359–73.
- [48] Sobczynski A, Duczmal L, Zmudzinski W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. *J Mol Catal A: Chem* 2004;213:225–30.
- [49] Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K. Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique. *Electrochem Commun* 2000;2:207–10.
- [50] Volodin AM. Photoinduced phenomena on the surface of wide-band gap oxide catalysts. *Catal Today* 2000;58:103–14.
- [51] Anpo M, Che M, Fubini B, Garrone E, Giamello E, Paganini MC. Generation of superoxide ions at oxide surfaces. *Top Catal* 1999;8:189–98.
- [52] Ponec V. Catalysis by alloys in hydrocarbon reactions. *Adv Catal* 1983;32:149–214.
- [53] Yue-Hua X, Huo-Rong C, Zhuo-Xian Z, Bo L. Investigation on mechanism of photocatalytic activity enhancement of nanometer cerium-doped titania. *Appl Surf Sci* 2006;252:8565–70.