



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

## División de Ciencias Básicas e Ingeniería

### Efecto de la Adición de ZnO en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sol-Gel para la Mineralización de Fenol Vía Fotocatalítica

Tesis que presenta  
**Octavio Aguilar Martínez**  
Para obtener el grado de  
**Maestro en Ciencias Químicas**

Asesor: Dr. Francisco J. Tzompantzi Morales

Jurado calificador:

Presidenta: Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes 

Secretario: Dr. Miguel Ángel García Sánchez 

Vocal: Dr. Raúl Pérez Hernández 

México, D.F. julio de 2014



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00051

Matrícula: 2121800513

**EFFECTO DE LA ADICION DE ZnO  
EN Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOL-GEL PARA LA  
MINERALIZACION DE FENOL  
VIA FOTOCATALITICA**

En México, D.F., se presentaron a las 9:30 horas del día 18 del mes de julio del año 2014 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES  
DR. RAUL PEREZ HERNANDEZ  
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ



OCTAVIO AGUILAR MARTINEZ  
ALUMNO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: OCTAVIO AGUILAR MARTINEZ

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

APROBAR

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

REVISÓ  
  
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI  
  
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTA  
  
DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

VOCAL  
  
DR. RAUL PEREZ HERNANDEZ

SECRETARIO  
  
DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

# Agradecimientos

*En primer lugar agradezco a Dios por la vida y por todos aquellos momentos felices.*

*Quisiera agradecer a mi asesor de tesis al Dr. Francisco J. Tzompantzi M. por su apoyo, orientación y experiencia que me brindado día con día durante esta etapa de mi formación profesional.*

*Agradezco al Dr. Ricardo Gómez Romero por todo su apoyo que me ha brindado y por sus sugerencias en la realización de mi trabajo.*

*A mis sinodales, Dra. Gloria A. del Ángel M., Dr. Miguel Ángel García S., Dr. Raúl Pérez H., por el interés y tiempo dedicado en la revisión de mi trabajo.*

*A la Universidad Autónoma Metropolitana por abrirme sus puertas y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico brindado.*

*A Guadalupe M. por ayudarme en todo momento y por su experiencia compartida.*

*Al Dr. Rosendo López G. por su apoyo y por su amistad brindada.*

*A todos mis compañeros y amigos del grupo Ecocatálisis: Cinthia, Gaby I y II, May, J. Manuel, Yanet, Getsemani y los que hacen falta mencionar por su valiosa amistad y cariño.*

*Agradezco a mis padres, hermanos y amigos que me apoyaron en todo momento.*



# ÍNDICE

	Página
<b>Resumen</b> .....	1
<b>Capítulo 1. Generalidades</b> .....	3
<b>1.1 Introducción</b> .....	4
<b>1.2 Fotocatálisis: aspectos generales para la remoción de contaminantes</b> .....	6
<b>1.3 Semiconductores</b> .....	9
1.3.1 Semiconductores tipo <i>n</i> y tipo <i>p</i> .....	11
<b>1.4 Óxido de aluminio</b> .....	13
1.4.1 Estructuras polimorfas del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14
<b>1.5 Actividad fotocatalítica en óxidos metálicos con banda prohibida grande</b> .....	19
1.5.1 Antecedentes del óxido de aluminio como fotocatalizador para la eliminación de compuestos fenólicos.....	21
<b>1.6 Dopaje de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante ZnO</b> .....	24
<b>1.7 Método de síntesis: sol-gel</b> .....	25
1.7.1 Etapas del proceso sol-gel.....	27
a) Preparación del gel.....	27
b) Posgelación.....	31
1.7.2 Ventajas del método sol-gel.....	33
<b>1.8 Objetivos</b> .....	34
1.8.1 Objetivo general.....	34
1.8.2 Objetivos específicos.....	34
<b>Capítulo 2. Síntesis de los Materiales y Parte Experimental</b> .....	35
<b>2.1 Síntesis de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con ZnO por el método sol-gel</b> .....	36
<b>2.2 Técnicas de caracterización</b> .....	38
2.2.1 Análisis Térmico.....	38
2.2.2 Propiedades Texturales.....	39
2.2.3 Difracción de Rayos X.....	45
2.2.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa.....	48
2.2.5 Espectroscopia Infrarroja.....	48
2.2.6 Resonancia Magnética Nuclear.....	50
<b>2.3 Seguimiento de la actividad fotocatalítica</b> .....	51
2.3.1 Condiciones de reacción.....	51

2.3.2 Determinación de la concentración de fenol .....	52
2.3.3 Determinación de Carbono Orgánico Total .....	53
<b>Capítulo 3. Resultados y Discusión .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1 Caracterización de alúminas comerciales .....</b>	<b>57</b>
3.1.1 Espectroscopia Infrarroja.....	57
3.1.2 Análisis Termogravimétrico.....	58
3.1.3 Análisis Textural.....	59
3.1.4 Difracción de Rayos X .....	60
3.1.5 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa .....	61
<b>3.2 Caracterización de los óxidos de aluminio sol-gel.....</b>	<b>63</b>
3.2.1 Espectroscopia Infrarroja.....	63
3.2.2 Análisis Termogravimétrico.....	65
3.2.3 Análisis Textural.....	67
a) Materiales calcinados a 400 °C .....	67
b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 1 calcinado a diferentes temperaturas .....	69
3.2.4 Difracción de Rayos X .....	71
3.2.5 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa .....	72
3.2.6 Resonancia Magnética Nuclear .....	74
<b>3.3 Actividad fotocatalítica de los óxidos de aluminio comerciales.....</b>	<b>76</b>
<b>3.4 Actividad fotocatalítica de los óxidos de aluminio sol-gel.....</b>	<b>81</b>
3.4.1 Efecto de la temperatura de calcinación.....	81
a) Materiales calcinados a 400 °C .....	82
b) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 1 calcinado a diferentes temperaturas .....	85
3.4.2 Efecto del oxígeno y primeros ciclos de reacción empleando Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG.....	88
3.4.3 Efecto del pH.....	91
3.4.4 Variación de la cantidad de masa del catalizador .....	94
<b>3.5 Propuesta de mecanismo de reacción.....</b>	<b>96</b>
<b>Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas .....</b>	<b>99</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>103</b>

---

# Resumen

Óxido de aluminio dopado con óxido de zinc fueron sintetizados por el método sol-gel para la eliminación de fenol en medio acuoso a partir de luz ultravioleta. De igual manera se evaluó la actividad de algunas alúminas comerciales tales como *alpha*, *gamma* y *bohemita* alúmina. Resultados importantes fueron obtenidos, tanto para los materiales comerciales como para los sintetizados. La eliminación de fenol fue seguida mediante UV-Vis de líquido y por Carbono Orgánico Total. Los materiales fueron caracterizados por adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, UV-Vis de reflectancia difusa y resonancia magnética nuclear. La eficiencia fotocatalítica para la eliminación de fenol fue comparada con el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25. Los materiales sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 400 °C fueron los más activos e incluso que el TiO<sub>2</sub>-P25. El óxido de aluminio dopado con 0.1% en masa de ZnO fue el que presentó mejor actividad, con una mineralización de fenol de 67.5% después de 6 h de reacción. De igual manera se concluyó que el pH de reacción, concentración de oxígeno y cantidad de catalizador empleando en la reacción influyen significativamente en la eficiencia fotocatalítica.



# **Capítulo 1.**

# **Generalidades**

# Capítulo 1. Generalidades

## 1.1 Introducción

El agua es uno de los recursos naturales más importantes en el mundo, es tal su importancia que sin ella no habría vida en el planeta.

Existe una gran cantidad de productos químicos que contribuyen a la contaminación del agua. Los compuestos fenólicos son encontrados usualmente en aguas residuales provenientes de una gran variedad de industrias tales como: refinerías de petróleo, plásticos, colorantes, papelera, textiles, farmacéuticas, detergentes, así como en herbicidas y pesticidas [1,2]. Los compuestos fenólicos son de origen orgánico que no son fácilmente degradables y que presentan características tóxicas para los seres vivos [3]. Entre estos se encuentran el fenol, el para-cresol, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), entre otros, son utilizados ampliamente en la industria química. Para los seres vivos éstos compuestos son muy dañinos ya que sólo basta ingerir pequeñas cantidades para que su salud sea afectada drásticamente. La Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés) hace hincapié que estas sustancias son altamente tóxicas para la salud humana e indica la concentración máxima admisible en agua consumible, por ejemplo: 2,4,6-triclorofenol 200  $\mu\text{g/L}$ , pentaclorofol 9  $\mu\text{g/L}$ , 2-clorofenol 10  $\mu\text{g/L}$  y 2-4-diclorofenol 40  $\mu\text{g/L}$  [1]. La Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) incluye en la Lista Federal de Registro once compuestos fenólicos relacionados para el peligro de la salud humana y asigna una máxima concentración admisible en el intervalo de 60-400  $\mu\text{g/L}$  en relación con su grado de toxicidad [1]. La exposición de estos compuestos causan daños al hígado, al sistema inmunológico, riñones e incluso la muerte [4-6]. La Tabla 1.1 muestra el uso y la toxicología de algunos de los contaminantes fenólicos más comunes presentes en aguas residuales.

Existe una amplia variedad de tratamientos que pueden ser utilizados en la eliminación de compuestos fenólicos, los cuales pueden ser clasificados como tratamientos físicos, químicos y biológicos [7,8]. Dependiendo de las características del efluente se selecciona el tipo de tratamiento. Entre los tratamientos químicos se encuentra el proceso de

oxidación avanzada mediante fotocatalizadores. Este es uno de los métodos más prometedores para la eliminación de contaminantes orgánicos en medio acuoso ya que a partir de él se puede obtener agua libre de contaminantes de tipo fenólicos.

La mayoría de los materiales utilizados para este propósito son de tipo semiconductores, en donde la actividad catalítica se lleva a cabo en presencia de luz visible o ultravioleta (UV). Entre los materiales que han sido aplicados como fotocatalizador para la eliminación de estos contaminantes se encuentran el  $\text{TiO}_2$  [9],  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc [10].

Tabla 1.1 Usos más comunes y propiedades toxicológicas de fenol, cresol y clorofenol.

Compuesto	Usos más comunes	Límites de ingestión o inhalación	Afectaciones en el hombre por la exposición
Clorofenol [4]	Fabricación de pesticida, antisépticos, etc. Se usa en la industria papelera.	0.03 mg/L de agua potable hasta por 10 días.	Por ingestión causa lesiones en el hígado, daños en el sistema inmunológico y posiblemente la muerte. Existe evidencia de que cause cáncer.
Fenol [5]	Fabricación de detergentes, pesticidas, plásticos, desinfectantes, etc.	2 mg/L en agua potable hasta por 10 días.	Daños al hígado, arritmia y en algunos casos la muerte. En las plantas inhibe la permeabilidad pasiva y el crecimiento.
Cresol [6]	Se usa como disolvente, fabricación de insecticidas y de otras sustancias químicas.	5 ppm en el aire con 8 horas de exposición.	Por pequeños tiempos de inhalación causa irritación en la nariz, ojos y garganta. Por ingestión causa quemadura en la garganta, dolor de estómago, vómito y alteraciones en el riñón e hígado. Propicia el desarrollo de cáncer e incluso provoca la muerte.

El óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los semiconductores más utilizados y estudiados en los últimos años para la eliminación de compuestos orgánicos altamente tóxicos en medio acuoso, esto se debe a su alta estabilidad en un intervalo amplio de condiciones de operación, a su bajo costo de producción y a su alta capacidad para producir radicales hidroxilo [7]. Los estudios sugieren que el radical hidroxilo ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) es una especie altamente reactiva y atacan a la molécula contaminante convirtiéndola en ácidos orgánicos y

posteriormente en agua y dióxido de carbono [9,11,12]. Los radicales hidroxilos son generados en la superficie del fotocatalizador debido a la interacción con la molécula de agua y a la absorción de luz visible o ultravioleta [13-15].

La mayoría de las investigaciones están dedicadas a materiales semiconductores, sin embargo hay estudios que reportan materiales aislantes que presentan propiedades fotocatalíticas [10,16]. Entre ellos se encuentra el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que a pesar que lo reportan con una banda prohibida grande (9.0 eV) [17], puede presentar actividad fotocatalítica [10,18,19]. En la mayoría de los estudios fotocatalíticos el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se utiliza como soporte o bien para la formación de óxidos metálicos mixtos [20-24], por lo que existen pocos estudios donde se utiliza como tal para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas. Con base a lo mencionado anteriormente, en este trabajo se ha decidido realizar un estudio detallado sobre el comportamiento fotocatalítico del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y, por otro lado, analizar el efecto que presenta al introducirle pequeñas cantidades de un material semiconductor ( $\text{ZnO}$ ).

## 1.2 Fotocatálisis: aspectos generales para la remoción de contaminantes

Un fotocatalizador es una sustancia capaz de producir, previa absorción de luz, transformaciones químicas, y al final de la reacción no sufrir ningún tipo de cambio químico.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso mediante el cual al iluminar una partícula semiconductor (ya sea mediante luz visible o luz UV) se promueven electrones ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y en ausencia de electrones en la BV se generan huecos ( $h^+$ ), que después de su separación por el gradiente de campo eléctrico en la zona de la carga espacial del semiconductor y migración a la superficie, están disponibles en la interface partícula-solución para iniciar eventos redox en competición con la autorecombinación [25].

Dicho de otra manera, el proceso de fotocatálisis heterogénea para la eliminación de contaminantes en medio acuoso se basa en la transferencia de carga a través de la

interface formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases generando la formación de los radicales hidroxilos (debido a agentes adsorbidos en la superficie del material y a reacciones redox) que serán los encargados de atacar a las moléculas contaminantes hasta su completa mineralización.

La reacción fotocatalítica en la superficie del semiconductor puede describirse a partir de los siguientes seis pasos, como se muestra en la Fig.1.1 [15,26].

- 1.- Absorción de una unidad de luz asociado con la formación de un electrón ( $e^-$ ) en la banda de conducción y un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia en el semiconductor.
- 2.- Migración del electrón y hueco a la superficie del material.
- 3.- Recombinación del par de electrón-hueco durante el proceso.
- 4.- Estabilización del electrón y del hueco en la superficie.
- 5.- Reducción y oxidación de las moléculas en la superficie:  $A + e^- \rightarrow A^-$  y  $D + h^+ \rightarrow D^+$ , respectivamente.
- 6.- Intercambio de un producto en la superficie con un reactante del medio.

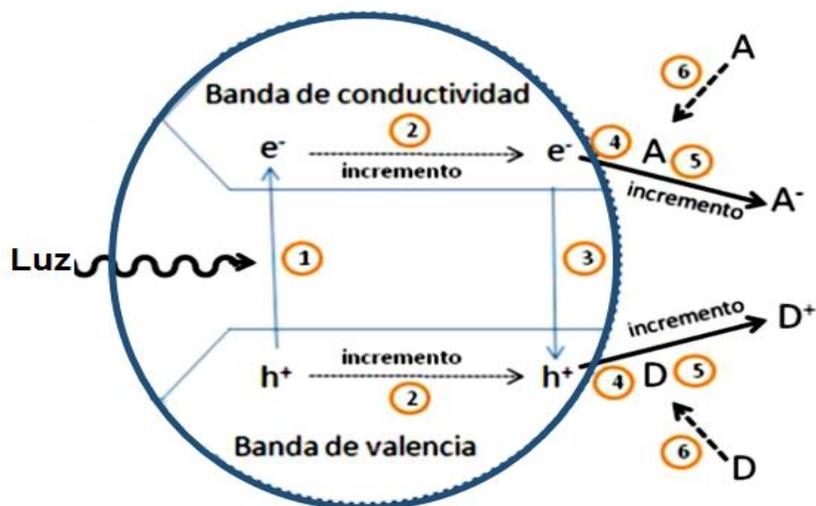


Fig.1.1 Proceso fotocatalítico en una partícula semiconductor [26].

Entre estos pasos de reacción, la absorción de la luz en la partícula (paso 1) y subsecuentemente las reacciones redox en la superficie (paso 5) son la clave del proceso

de la fotocatalisis. El paso 2 y 4 a veces ocurre demasiado rápido por los que no son incluidos como pasos importantes.

Ya que los radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) son especies altamente reactivas, atacan la molécula contaminante para convertirlo a ácidos orgánicos y posteriormente transformarlo en dióxido de carbono y agua [11]. Existen numerosos mecanismos propuestos para el proceso de reacción fotocatalítico heterogéneo [27,28]. A continuación se resume los posibles pasos que conlleva al proceso de oxidación-reducción para la formación de hidroxilo [29]:

- Generación del par electrón ( $e^-$ )-hueco ( $h^+$ ) debido a la absorción de luz (cuya energía es  $h\nu$ ) en el semiconductor (M).



- Transferencia de electrones de los sustratos adsorbidos (agua adsorbida o ion  $\text{HO}_{\text{ads}}$ ) al hueco  $h^+$ .



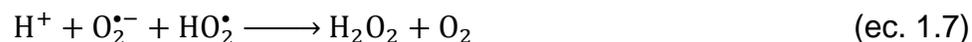
- El tercer paso es la disociación del agua formando  $\text{HO}_{\text{ads}}^-$  y  $\text{H}^+$ .



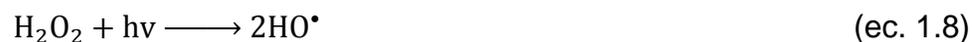
- La molécula de oxígeno actúa como una especie aceptora en la reacción de transferencia de electrón, formando el anión superóxido



- Los iones superóxido (ec. 1.5), pueden posteriormente participar en las siguientes reacciones. Formación de radical hidropéroxido ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) y posteriormente peróxido de hidrógeno.



- La fotoconversión de peróxido de hidrógeno genera más grupos radicales libres ( $\text{HO}^\bullet$ ).



- Finalmente, los radicales HO<sup>•</sup> oxidan a los contaminantes orgánicos hasta su completa mineralización



La actividad fotocatalítica es afectada por varios parámetros que resultan determinante en la eficiencia global del proceso, entre los parámetros se encuentran la masa de catalizador, la longitud de onda de la luz a irradiar (la cual corresponde al espectro de absorción del fotocatalizador), la temperatura a la cual se lleva a cabo la fotorreacción, la intensidad luminosa, entre otros.

### 1.3 Semiconductores

Los fotocatalizadores comúnmente utilizados son por lo general materiales semiconductores (principalmente óxidos metálicos) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. Este principio se basa en la teoría de bandas, que describe al semiconductor como una estructura cristalina formada por el solapamiento de orbitales atómicos. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red, resultando una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La Fig.1.2 representa la construcción de la configuración electrónica. Entre las bandas hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos (conocida como banda de energía prohibida o band-gap). Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan la banda prohibida de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia.

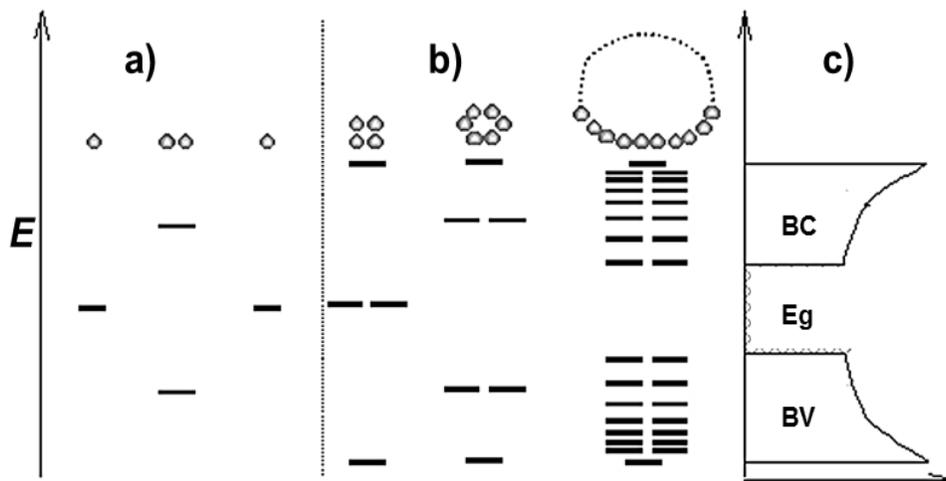


Fig.1.2 a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; b) cadena de 4, 6 y N átomos; c) densidad de estados de energía para una cadena infinita de átomos [30].

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones con spin opuesto por cada estado) hasta un determinado valor de energía, energía de Fermi ( $E_F$ ), quedando los estados con energía mayor que  $E_F$  desocupados, como se esquematiza en la Fig.1.3. La energía de Fermi ( $E_F$ ) coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones, a temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de  $E_F$  y la fracción de estados ocupados se extiende hasta  $E_F + k_B T$  (donde  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $T$  es la temperatura), consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo  $E_F - k_B T$ .

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción, Fig.1.3 a), mientras que para semiconductores y aislantes cae en la banda de energía prohibida, Fig.1.3 b) y c). La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ). Para los semiconductores  $E_g$  es suficientemente pequeña como para que sea posible excitar electrones de la banda de valencia a la de conducción (ya sea térmicamente, con luz o con descargas eléctricas), Fig.1.3 b).

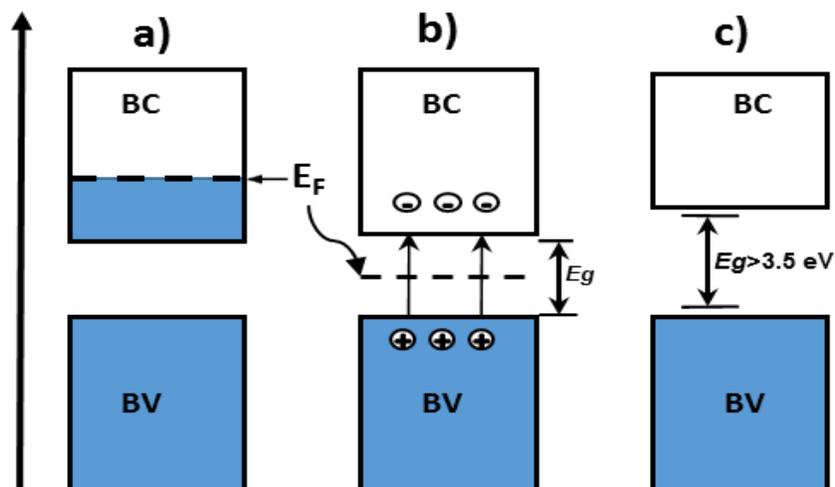


Fig.1.3 Banda de energía y distribución de electrones a 0 K para a) un metal, b) un semiconductor y c) un aislante. El color azul indica los estados ocupados por los electrones,  $E_F$  es la energía de Fermi y  $E_g$  es la banda prohibida.

### 1.3.1 Semiconductores tipo *n* y tipo *p*

Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos según se trate de sólidos sin impurezas añadidas o con ellas, respectivamente. Al introducir pequeñas cantidades de impurezas a los sólidos semiconductores mejora sus propiedades conductoras. Los semiconductores extrínsecos se clasifican en semiconductor **tipo *n*** y en semiconductor **tipo *p*** según la naturaleza de la impureza añadida.

Los semiconductores de **tipo *n*** son aquellos que se dopan con un elemento con mayor número de electrones de valencia que el material de partida [31]; ***n*** por los portadores de cargas negativas o electrones. Las impurezas introducen niveles de energía llenos que se encuentra dentro de la banda prohibida, pero muy cerca de la banda de conducción. Estos electrones tienen energías cercanas a la BC, por lo que, con una cantidad pequeña de energía los electrones pueden ser excitados y “donados” a la banda de conducción, Fig.1.4 a).

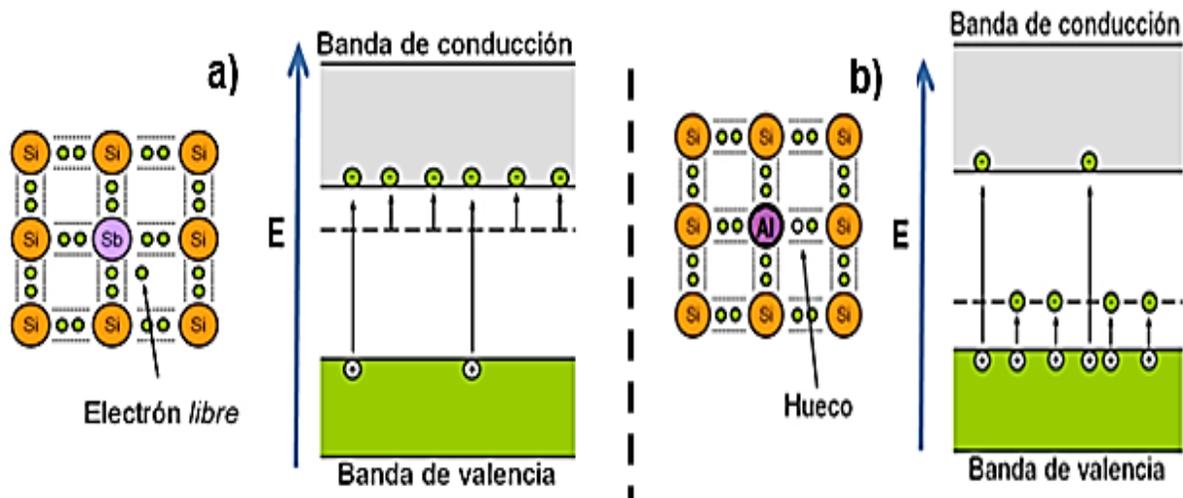


Fig.1.4 Descripción de un semiconductor a) **tipo n** y b) **tipo p**.

Por ejemplo, para un material compuesto de silicio (Si) o germanio (Ge) se dopa con un elemento del grupo VA de la tabla periódica (ya sea fósforo, arsénico o antimonio) formando un semiconductor de **tipo n**. Aquí la conductividad aumenta debido a los electrones adicionales, provenientes de aquellos átomos agregados como impurezas, que entran a la banda de conducción.

Los semiconductores **tipo p** son aquellos que se dopan con un elemento que tiene un número menor de electrones de valencia que el material de partida [31]. Estas impurezas introducen niveles vacíos pero cercanos a la BV. A 0 K estos niveles están vacíos de electrones pero a baja energía térmica los electrones en la BV son excitados al nivel impuro, esto genera huecos ( $h^+$ ) en la BV lo que propicia la conducción eléctrica, Fig.1.4 b). La particularidad que presentan los niveles generados por las impurezas es “aceptar” electrones de la BV por lo que se le conoce como niveles aceptores y las impurezas que lo generan se conocen como impurezas aceptoras.

Por ejemplo, si se dopa Si (o Ge) con alguno de los elementos del grupo IIIA, así como el aluminio (Al). El aluminio tiene un electrón de valencia menos que el silicio de modo que por cada silicio sustituido por un aluminio faltará un electrón en la BV; o sea, habrá huecos positivos en la BV y esto permitirá a los electrones cercanos a la parte superior de la banda conducir la electricidad, Fig.1.4 b).

## 1.4 Óxido de aluminio

El aluminio es el tercer elemento químico más común encontrado en la corteza terrestre, sin embargo como tal rara vez se encuentra libre. Sus minerales más importantes son silicatos (compuesto por feldespatos, plagioclasas, arcillas, micas, etc.), bauxita y alúmina. El aluminio metálico se extrae del mineral bauxita a partir del proceso Bayer. El aluminio presenta tres electrones de valencia por lo que en contacto con oxígeno reacciona rápidamente para formar óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

El óxido de aluminio es el más empleado como catalizador y/o como soporte catalítico en la catálisis heterogénea debido a su bajo costo, buena estabilidad a temperaturas y presiones altas, alta área específica, acidez superficial y a la importante interacción que exhibe con metales de transición depositados [32-34].

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene amplia variedad de usos en la industria de la cerámica, del cemento, química, etc. Se usa para la fabricación de aislantes térmicos, abrasivos, refractarios, recubrimientos químicos, pigmentos, etc. Sus aplicaciones están fuertemente influenciadas por su procedencia, natural o sintética. En esta última por el procedimiento de síntesis. En cuanto a su aplicación en la catálisis es utilizado en proceso de refinamiento del petróleo ya sea como catalizador o como soporte catalítico; por ejemplo en reacciones de deshidratación de alcoholes, cracking de hidrocarburos, reacción de Claus, entre otros [35-37].

La mayoría de las reacciones dependen principalmente de la acidez del material (sitios ácidos de Lewis y/o sitios ácidos de Brönsted), por la fuerza ácida y por la cantidad de número de sitios [34,38].

Los sitios ácidos de Lewis son aquellos capaces de aceptar un par de electrones de la molécula adsorbida formando un enlace coordinado con la superficie del sólido, mientras que los sitios ácidos de Brönsted son aquellos sitios capaces de donar un protón de la superficie del sólido a una molécula adsorbida.

La Fig.1.5 representa los posibles sitios ácidos y básicos del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  parcialmente deshidratado. Se puede esperar que posea 3 tipos de sitios: los iones aluminio que son sitios ácidos de Lewis (A), de considerable fuerza, los iones óxido que son sitios básicos

de Lewis (B), de moderada fuerza, y los grupos hidroxilo que son sitios ácidos de Brönsted (C) los cuales tienen diferentes densidades electrónicas ( $\delta$ ). La concentración de cada uno de estos sitios da diferentes propiedades catalíticas y adsorptivas.

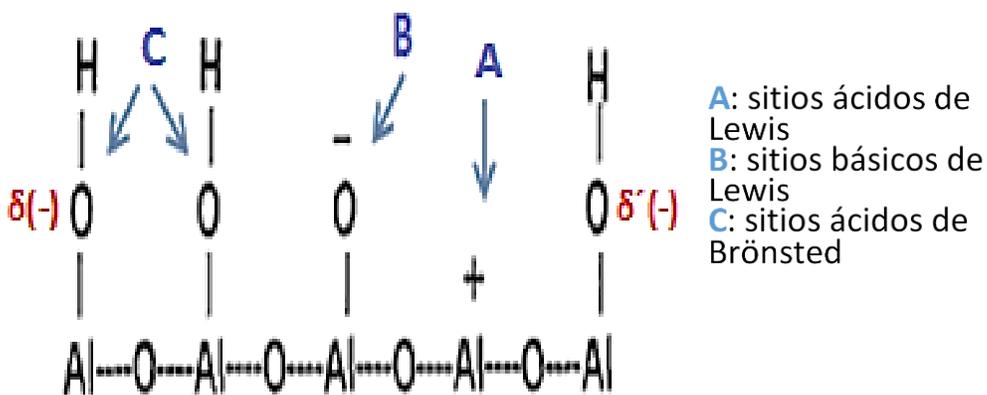


Fig.1.5 Distribución de sitios ácidos y básicos de la alúmina parcialmente deshidratada [40].

Existe una amplia información del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soporte catalítico o como catalizador, sin embargo, para nuestros fines existen pocas investigaciones sobre la naturaleza fotocatalítica del óxido de aluminio. Más adelante se hablará de algunos de los estudios que se han realizado con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como fotocatalizador y las propuestas que se han planteado sobre de cómo es que se lleva a cabo la reacción fotocatalítica.

### 1.4.1 Estructuras polimorfas del $\text{Al}_2\text{O}_3$

El término alúmina se usa para identificar algunas de las formas cristalinas del óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), hidróxido de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) o hidróxido-óxido de aluminio ( $\text{AlOOH}$ ).

Los hidróxidos de aluminio presenta la formula general  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , donde x es el grado de hidroxilación. Acorde a x, diferentes tipos de hidróxidos son distinguidos; para  $x=3$  se presenta el hidróxido de aluminio, para  $x=1$  se presentan los mono hidróxido-óxido de aluminio, para  $x=0.2$  se presenta una especie más deshidratada llamada tohdite ( $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [39].

La bauxita es el mineral que contiene diferentes hidróxidos de aluminio tales como *gibbsita* ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), *diáspora* ( $\text{AlOOH}$ ) y *bohemita* ( $\text{AlOOH}$ ); estas y junto con *bayerita* alúmina ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) son sólidos naturales y componen los precursores para obtener las

demás fases cristalinas de óxido de aluminio [39,40]. Las estructuras y parámetros de red de estas alúminas hidratadas están dadas en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Estructuras polimorfas y parámetros de red de fases de alúminas hidratadas [41-44].

Fase	Sistema cristalino	Parámetros de red (Å)			Ángulo (°)		
		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<b>Gibbsita</b> , Al(OH) <sub>3</sub>	Monocíclica	8.64	5.07	9.72	90	85.43	90
<b>Bohemita</b> , AlOOH	Ortorrónica	3.70	12.23	2.87	90	90	90
<b>Bayerita</b> , Al(OH) <sub>3</sub>	Monocíclica	5.09	8.73	9.49	90	90.26	90
<b>Diáspora</b> , AlOOH	Ortorrónica	4.35	9.37	2.83	90	90	90

El óxido de aluminio, presenta un gran número de formas cristalinas de las que se distingue por medio de letras griegas. La Fig.1.6 muestra la clasificación de la alúmina que se le han hecho basándose en la temperatura de calcinación y del precursor. Esta secuencia no sólo está determinada por el mineral precursor sino también por la atmósfera existente, presencia de impurezas, etc.

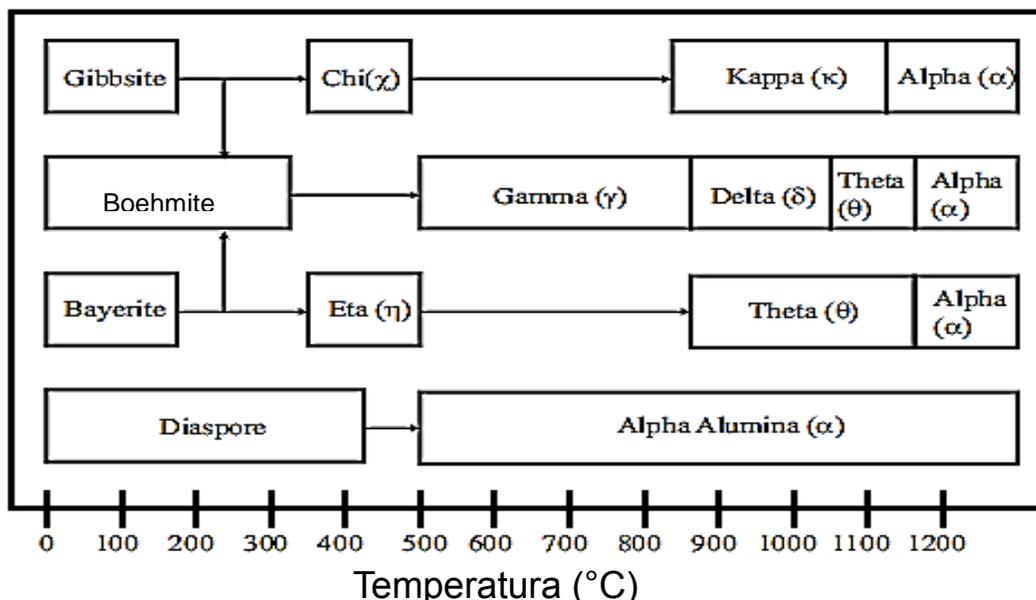


Fig.1.6 Fases cristalinas del óxido de aluminio en función de la temperatura de calcinación y del precursor [45].

Las fases cristalinas que se forman durante el tratamiento térmico de las alúminas hidratadas son: *gamma* ( $\gamma$ ), *delta* ( $\delta$ ), *theta* ( $\theta$ ), *ji* ( $\chi$ ), *kappa* ( $\kappa$ ), *eta* ( $\eta$ ) y *alpha* ( $\alpha$ ) alúmina (Fig.1.5). Todas estas fases excepto la *alpha* alúmina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se conocen como alúminas de transición ya que con tratamiento térmico pasan a una fase superior y cada fase presenta diferentes propiedades como estructura cristalina, área específica, tamaño de grano, etc. [39,46,47]. En la Tabla 1.3 se muestra la estructura y los parámetros de red de las diferentes fases de la alúmina formadas después del tratamiento térmico de los hidróxidos e hidróxi-óxidos de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>, AlOOH).

Tabla 1.3 Estructuras polimorfas y parámetros de red de algunas fases del óxido de aluminio [48-51].

Fase	Estructura	Parámetros de red (Å)			Ángulo (°)		
		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<b><i>Gamma</i>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Cúbica	7.90	7.90	7.90	90	90	90
<b><i>Kappa</i>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Ortorrónica	4.84	8.33	8.95	90	90	90
<b><i>Theta</i>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Monocíclica	11.80	2.91	5.62	90	103.79	90
<b><i>Alpha</i>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Romboédrica	4.75	4.75	12.99	90	90	120

La fase *alpha* alúmina  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o corindón se obtiene por tratamiento térmico de los precursores a temperaturas superiores a 1000 °C utilizando como precursores *bohemita*, *bayerita* o *gibbsita*, principalmente. Si se utiliza *diáspora* se llega directamente a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alrededor de los 500 °C.

La *gibbsita* alúmina sometida a un tratamiento térmico alrededor de 400 °C cambia a la fase *chi* alúmina ( $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que posteriormente, al seguir aumentando la temperatura (aproximadamente 900 °C), se convierte en *kappa* alúmina ( $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y por último a temperaturas superiores a 1100 °C pasa a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La *gamma* alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se forma a partir del tratamiento térmico de bohemita a un intervalo de temperatura entre 500-800 °C, posteriormente con el aumento de la temperatura pasa a *delta* y *theta* alúmina ( $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La *bayerita* cuando se encuentra a 400 °C se forma la fase *eta* alúmina ( $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) que posteriormente a aproximadamente a 850 °C se forma  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y a temperatura mayores a 1100 °C se forma la fase *alpha* alúmina.

De *bayerita* y *gibbsita*, a condiciones controladas, se puede obtener *bohemita*. *Bohemita* es el precursor más utilizado para la obtención de soportes de catalizadores, como *gamma* y *alpha* alúmina, encontrándose disponibles comercialmente con niveles de alta pureza. La estructura de la *bohemita* consiste de láminas dobles con coordinación octaédrica de oxígeno con iones de aluminio en sus centros [52,53]. Estas láminas están compuestas por cadenas de octaedros, Fig.1.7. En la dirección x los octaedros se encuentran unidos por los bordes, mientras que las cadenas están unidos lateralmente en la dirección z por las esquinas de los octaedros (Fig.1.7). Dentro de las lámina dobles existen dos tipos diferentes de oxígeno, los oxígenos en el centro de las láminas son compartidos por cuatro octaedros, mientras que los de afuera están sólo compartidos por dos octaedros. Las láminas dobles están ligadas por enlaces hidrógeno entre iones hidroxilos en planos vecinos [7].

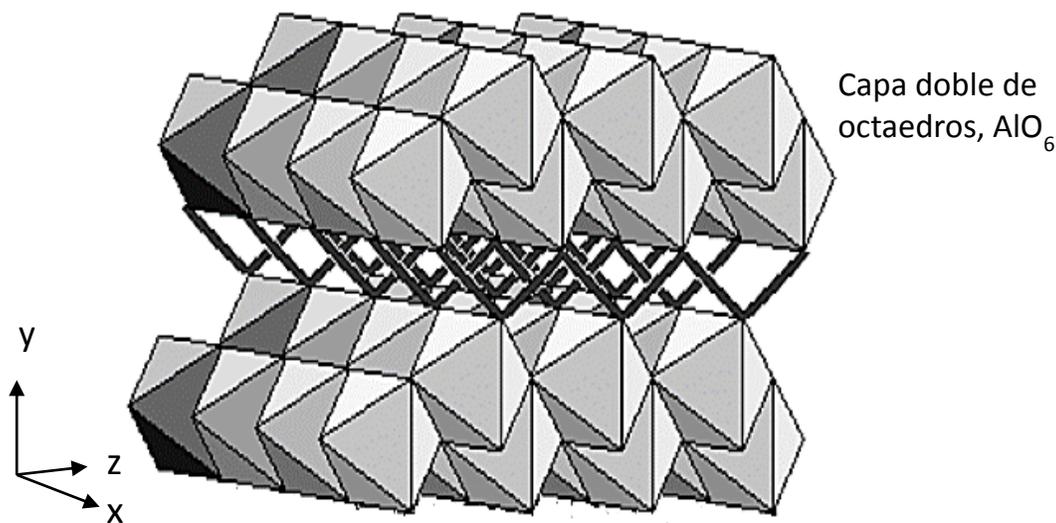


Fig.1.7 Modelo de la estructura de *bohemita* [53].

*Gamma* alúmina es la fase más utilizada como catalizador y como soporte catalítico ya que presenta sitios ácidos y básicos de Lewis, así como propiedades favorables en su área (hasta  $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), volumen y diámetro de poro [54,55]. La estructura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es

tradicionalmente considerado como un tipo de espinela defectuosa, como se ilustra en la Fig.1.8 [56]. La naturaleza definitiva deriva de la presencia de sólo cationes aluminio trivalente en la estructura parecida a la espinela, en donde átomos de magnesio en la espinela ideal ( $MgAl_2O_4$ ) son remplazados por átomos de aluminio. La red de oxígeno es construida por un apilamiento cúbico de empaquetamiento compacto de capas de oxígeno, con átomos de aluminio ocupando sitios tetraédricos y octaédricos. Para satisfacer la estequiometría de  $\gamma-Al_2O_3$  algunas de las posiciones reticulares permanecen vacías (vacancias), aunque su localización precisa es aun controversial.

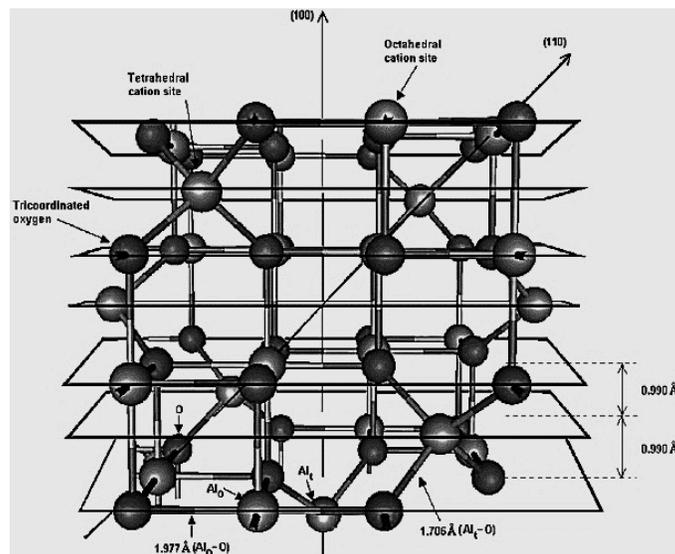


Fig.1.8 Celda unitaria de  $\gamma-Al_2O_3$  tipo espinela cúbica [57].

*Alpha* alúmina es la fase termodinámicamente más estable [58], por ello no es considerada alúmina de transición, presenta baja área específica ( $<50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y dada sus propiedades químicas y mecánicas es ampliamente utilizada como soporte catalítico.  $\alpha-Al_2O_3$  presenta una estructura derivada de un empaquetamiento hexagonal compacto (romboédrico) de aniones oxígeno donde se ocupa  $2/3$  de los huecos octaédricos con iones aluminio ( $Al^{3+}$ ), indicando que el número de coordinación del aluminio es 6, Fig. 1.9 [45,47].

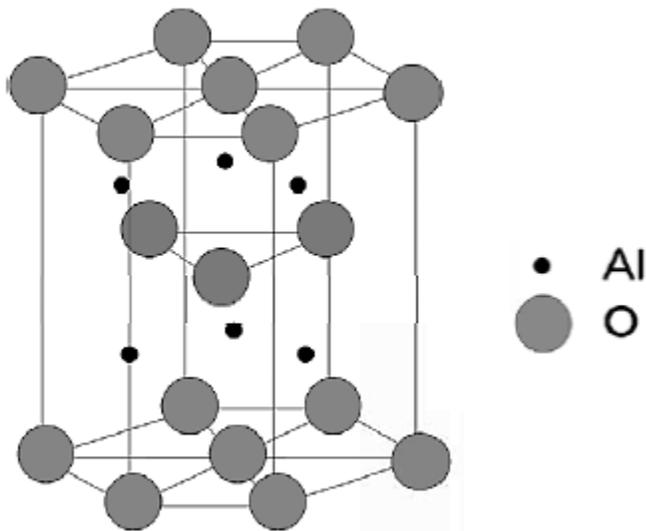


Fig.1.9 Estructura de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [45].

## 1.5 Actividad fotocatalítica en óxidos metálicos con banda prohibida grande

Por lo general los óxidos metálicos utilizados como fotocatalizadores para la eliminación de contaminantes altamente tóxicos en medio acuoso son semiconductores, sin embargo, el uso de algunos de estos materiales con fines industriales pueden ser poco rentables, económicamente hablando. En los últimos años se han estudiado materiales con banda prohibida grande ( $>3.5$  eV) que pueden presentar actividad fotocatalítica. Algunos de estos materiales son:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre otros [18,59,60]. El óxido de silicio puede fotodegradar rojo de metilo [61], 4-clorofenol [63], pireno [63], algunos ácidos carboxílicos [18], perileno [64], floxina B y urania [65]; de igual manera se ha reportado que el óxido de aluminio puede fotodegradar compuestos fenólicos [10], ácidos carboxílicos [18], perileno [64], etc.

Alexander M. [16] resume las posibles formas en que se puede llevar a cabo la actividad fotocatalítica de óxidos metálicos con banda prohibida grande a partir de los trabajos ya reportados.

Las reacciones de estos materiales que presentan actividad fotocatalítica toman lugar en las fronteras sólido-gas o sólido-líquido a pesar de que la energía de la luz es significativamente menor que el banda prohibida de los óxidos. En estos casos la actividad fotocatalítica puede ocurrir debido a la absorción de luz producto de los defectos superficiales intrínsecos del catalizador y/o por los complejos, que conllevan a la formación de radicales  $\text{HO}^{\bullet}$  en la interface del sólido.

Un análisis de datos recientes indica que tales sistemas pueden ser considerados como una nueva clase prometedora de fotocatalizadores capaces de iniciar transformaciones fotoquímicas y fotocatalíticas de moléculas adsorbidas bajo iluminación no sólo con luz ultravioleta sino también mediante luz visible. Naturalmente la excitación de los sitios superficiales capaces de absorber luz en esta región espectral es el factor clave para lograr la reacción fotoinducida. Alexander M. y colaboradores dividen estos fotoprocesos generados en la superficie de catalizadores óxidos en dos grandes grupos [16]:

1. Fotoprocesos inducidos por la absorción de luz en las bandas de absorción superficial “intrínseca”, que son iniciados primeramente por la absorción de la luz mediante diversos defectos superficiales y estructuras insaturadas coordinativamente. En este proceso, adsorbidos y moléculas en fase gas pueden participar en la separación de carga y varias reacciones químicas.

2. Fotoprocesos iniciados por absorción de luz en la banda de absorción de los complejos adsorbidos, en este caso, la luz es absorbida por un complejo adsorbido y parámetros espectrales, tales procesos son determinados por la estructura de la superficie y propiedades de sus sitios activos, y por las propiedades de las moléculas adsorbidas.

En el primer grupo, el proceso es generado mediante la iluminación en las bandas de absorción de iones insaturados coordinativamente de los óxidos dieléctricos, este proceso es acompañado por la disminución de la energía requerida para la excitación de tales estructuras superficiales. En la mayoría de los casos la iluminación en la banda de absorción de defectos superficiales intrínsecos de óxidos resulta en la separación de carga y estabilización del electrón y centros huecos sobre su superficie. Tales centros son altamente reactivos y, usualmente, paramagnéticos.

Para el segundo caso, moléculas adsorbidas en la superficie de óxidos con banda prohibida grande (que poseen propiedades ácidas o básicas) son a menudo acompañadas por la aparición de coloración notable. Esto indica la formación de complejos capaces de absorber luz visible. La situación más sencilla toma lugar en el caso de la formación de complejos aceptadores-donadores de electrones (EDA) entre las moléculas adsorbidas y sitios superficiales aceptadores o donadores del catalizador. La existencia y la fuerza de tales sitios están usualmente conectados con las propiedades ácidas o básicas de los sistemas catalíticos óxidos. La iluminación de los complejos de EDA en la banda de transferencia de carga a menudo resulta con la iniciación de reacciones ion-radical. El cambio observado de la región espectral de tales procesos es una función de la afinidad electrónica de los aceptadores y potencial de ionización de donadores formando el complejo EDA.

### **1.5.1 Antecedentes del óxido de aluminio como fotocatalizador para la eliminación de compuestos fenólicos**

Como ya se mencionó, los óxidos metálicos que tienen banda prohibida grande pueden presentar actividad fotocatalítica a partir de la absorción de luz UV o luz visible. Esta propiedad se debe a los defectos estructurales del material o bien a complejos formados por moléculas adsorbidas en la superficie del material. Varias investigaciones señalan que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede presentar actividad fotocatalítica a partir de luz UV. Este material es muy atractivo para utilizarlo como fotocatalizador debido a sus propiedades físicas, químicas y a su bajo costo de producción, ya que por lo general el óxido de aluminio es tres veces más barato que el tradicional fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ .

Existe un gran número de materiales fotocatalíticos reportados en la literatura donde usan al óxido de aluminio junto a uno o varios materiales semiconductores. El objetivo del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es dar soporte a los materiales semiconductores o de igual manera generar óxidos mixtos que contribuyan a mejorar la dispersión del material activo. Entre estos materiales usados para la eliminación de contaminantes de tipo fenólicos en medio acuoso a partir de luz visible o ultravioleta son:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}_2\text{O}_3$  [20],  $\text{CeO}_2/\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  [21],  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  [22],  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  [24],  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [66],  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  [67],  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  [68],  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [69],

ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [70], etc. Sin embargo, hay pocos estudios en los que se usan al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como tal para la eliminación de compuestos orgánicos en medio acuoso a partir de luz UV o luz visible [10,18,64,71].

Karunakaran y colaboradores [10] realizaron estudios con algunos óxidos metálicos comerciales (de tipo semiconductores y aislantes, entre ellos el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para la eliminación de compuestos fenólicos mediante luz solar. Concluyeron que la alúmina siendo un material aislante presenta propiedades fotocatalíticas y que la velocidad de degradación del fenol no se relaciona con la energía de la banda prohibida de los semiconductores. Ellos muestran que el fenol es adsorbido en la superficie del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a los sitios ácidos (Al<sup>+</sup>) y básicos (O<sup>-</sup>) del óxido mediante espectroscopia infrarroja (IR) y por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.

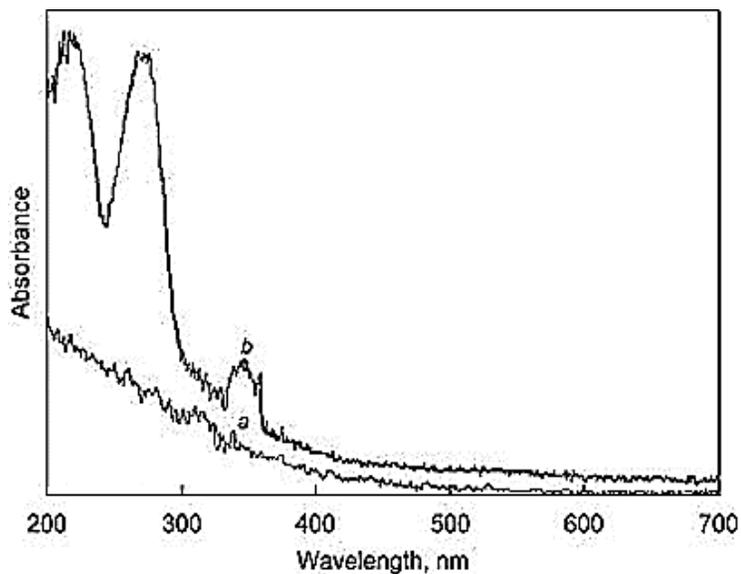


Fig.1.10 Espectro UV-Vis de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) sin fenol adsorbido y (b) con fenol adsorbido [10].

Los espectros de infrarrojo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seco antes de la iluminación, pero después de haber llegado al equilibrio en una solución de fenol, exhibe absorbancia de grupos aromáticos (-C=C- y -OH) a un número de onda de 1638 y 3460 cm<sup>-1</sup>. El espectro de absorbancia de UV-Vis de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con y sin fenol adsorbido se muestra en la Fig.1.10. El fenol adsorbido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra una banda de absorción a 365 nm; a partir de esto Karunakaran y colaboradores proponen que la actividad fotocatalítica se lleva a cabo por la transferencia de un electrón excitado a una molécula vecina de oxígeno adsorbido, iniciando la

degradación de fenol y el resto del mecanismo puede ser similar a la de un fotocatalizador semiconductor.

En otro trabajo de Karunakaran y colaboradores [18] estudiaron el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial para la fotodegradación de algunos ácidos carboxílicos a partir de luz UV. Tanto para la eliminación de fenol como para eliminación de ácidos carboxílicos concluyendo que la presencia de oxígeno es esencial; de igual manera concluyeron que las moléculas de agua y moléculas de ácidos carboxílicos están adsorbidas en la superficie del material debido a los sitios ácidos ( $\text{Al}^+$ ) y básicos ( $\text{O}^-$ ). Los sitios ácidos pueden coordinar al oxígeno del carbonilo y los grupos básicos pueden involucrar una unión con el grupo OH del ácido [72]. Así, para iniciar el proceso de fotodegradación es necesario la absorción de luz mediante el ácido carboxílico quimisorbido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seguida de la transferencia de un electrón a la matriz sólida defectuosa de la alúmina ( $\text{Al}^{3+}$ ), posteriormente el electrón migra a una molécula de oxígeno vecino adsorbido y por último el resto del mecanismo puede ser similar al de fotocatalizadores semiconductores.

Recientemente F. Tzompantzi y colaboradores [71] realizaron un estudio sobre la actividad fotocatalítica para la degradación de algunas moléculas peligrosas de tipo fenólico a partir de óxidos de aluminio comerciales y el sintetizado en el laboratorio. El material sintetizado fue calcinado a diferentes temperaturas obteniendo mejor actividad a 400 °C para la mineralización de fenol. Estos resultados fueron comparados con el tradicional fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ -P25. La alta actividad fotocatalítica del óxido de aluminio sintetizado lo atribuyen a los defectos puntuales de la superficie del óxido generados por la deshidroxilación del material. En presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ , y al irradiar luz UV se generan el par de electrón-hueco causando la generación de radicales  $\text{HO}^*$  que es el responsable de atacar al contaminante orgánico hasta su completa mineralización.

## 1.6 Dopaje de $\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante ZnO

Las propiedades catalíticas y fotocatalíticas de los materiales dependen en gran parte de la estructura cristalina, de sus propiedades texturales, de los defectos puntuales superficiales (sitios ácidos y básicos del material), etc. Existen diferentes métodos para modificar estas propiedades que van desde el método de síntesis, uso de precursores, temperatura de calcinación, entre otros. Para los materiales semiconductores una forma de aumentar la actividad fotocatalítica es introduciendo pequeñas cantidades de impurezas en la red del material. Las impurezas deben tener un número de oxidación menor o mayor al elemento que se piensa sustituir con el fin de formar materiales semiconductores de **tipo p** ó **n**. Para nuestro caso el óxido de aluminio está reportado como un material aislante ( $E_g=9.0$  eV) [17], sin embargo estudios revelan que los defectos intrínsecos y superficiales del óxido de aluminio propician que el material se comporte como un material semiconductor, obteniendo valores de banda prohibida entre 2.9 a 3.6 eV dependiendo de las condiciones de síntesis [71,73,74].

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor con banda prohibida de 3.2 eV [17], presenta buena actividad fotocatalítica, incluso se ha demostrado que es mejor que el  $\text{TiO}_2$ , para la mineralización de compuestos fenólicos en medio acuoso [10,75,76]; por lo que se pretende dopar al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con pequeñas cantidades de ZnO durante el proceso de síntesis con el fin de mejorar la actividad fotocatalítica.

Para formar una solución sólida se deben cumplir diferentes condiciones según las reglas de Goldschmidt y las reglas de Hume-Rothery [77,78]: 1) la diferencia de los radios iónicos de los cationes no debe ser mayor del 15% para que exista una sustitución completa, si la diferencia de los radios es de 15 a 30% se presenta una sustitución parcial, 2) deben tener estructura cristalina similares, 3) los cationes deben presentar número de coordinación similar para poderse insertar más fácilmente 4) la electronegatividad de los cationes debe ser casi iguales.

El radio iónico de Shannon para  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , con número de coordinación seis, es de 67.5 y 88 nm, respectivamente [79], por lo que los cationes tienen una diferencia de radio iónico de 30%, cumpliendo apenas con la primera condición; el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta diferentes estructuras cristalinas según el tratamiento térmico, siendo las más comunes utilizadas

en catálisis la fase *bohemita*, *gamma* y *alpha* alúmina con estructura ortorrómbica, cubica y hexagonal compacto, respectivamente, mientras que ZnO adopta un empaquetamiento hexagonal compacto.  $\text{Al}^{3+}$  presenta número de coordinación 4, 5 y 6, mientras que  $\text{Zn}^{2+}$  presenta número de coordinación 4, 5, 6 y 8, por lo que el número de coordinación no es un impedimento para formar soluciones sólidas. La electronegatividad de los cationes son muy parecidas, ya que la del  $\text{Al}^{3+}$  es de 1.5 y para el  $\text{Zn}^{2+}$  es de 1.6. Con base a este análisis es de esperarse que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se dope con ZnO ya que se cumplen prácticamente todas las condiciones.

## 1.7 Método de síntesis: sol-gel

El método sol-gel es uno de los métodos más versátiles para preparar materiales nanométricos con propiedad y características específicas. Este método se basa en la generación de redes las cuales se encuentran formadas por elementos inorgánicos, que se obtiene a partir de una solución homogénea compuesta por precursor metálico, alcohol, agua y un catalizador de hidrolisis.

El método sol-gel consiste en la formación a partir de una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, llamado sol. Un coloide es una suspensión formada por partículas tan pequeñas (1-1000 nm) que la fuerza de gravedad es despreciable y en donde las interacciones son atribuidas a fuerzas de corto alcance, tales como la atracción de Van der Waals y las cargas superficiales [80]. El sol puede ser desestabilizado por diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación, etc.) incrementando la concentración y agregación de coloides para formar un gel. El gel es una red sólida desordenada y ramificada, con poros de dimensiones sub-micrométricas. El punto de gelación es el tiempo (o grado de reacción) en la cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante, cambiando del estado líquido (sol) a un semi-sólido (gel).

Cuando el disolvente es evaporado a condiciones normales (en la estufa  $\leq 100^\circ\text{C}$ ) el material obtenido es llamado *xerogel*, cuando el gel es puesto en un auto clave y secado en condiciones hipercríticas el sólido obtenido es llamado *aerogel*.

El método sol-gel presenta dos rutas definidas por la naturaleza química de los precursores. La primera es la ruta acuosa, que se basa en sales inorgánicas disueltas en agua y la segunda involucra a los alcóxidos, los cuales son generalmente disueltos en alcoholes, llamada ruta metal-orgánica. En presencia de una cantidad limitada de agua se presentan las reacciones de hidrólisis y de condensación. En general, esta etapa se divide en gelificación y posgelación. La Fig.1.11 muestra los cuatro pasos más importantes en la formación del producto por medio del método sol-gel: formación del gel, añejamiento del gel, eliminación del disolvente y tratamiento térmico.

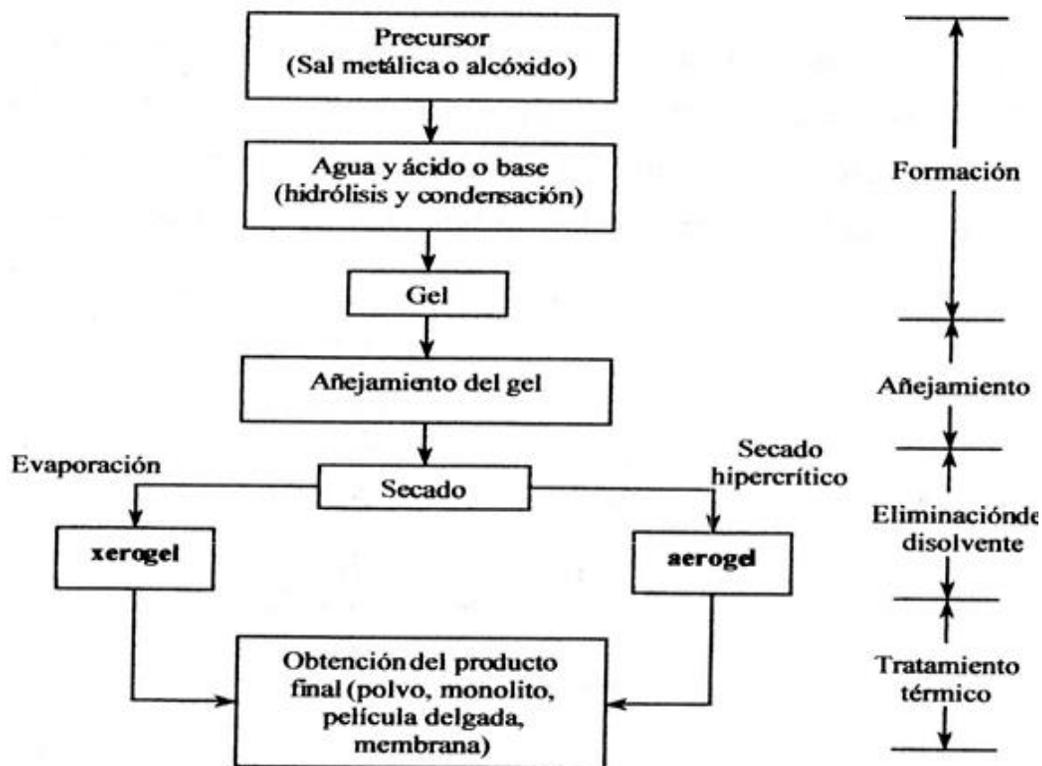


Fig.1.11 Esquema de las etapas del método sol-gel.

## 1.7.1 Etapas del proceso sol-gel

### a) Preparación del gel

Las principales reacciones involucradas en esta etapa son la **hidrólisis** (formación del gel) y la **condensación**.

La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua reaccionan en solución alcohólica para formar grupos hidróxidos metálicos y un alcohol (ec. 1.10.).

La condensación o polimerización consiste en la reacción de grupos alcoxi (M–OR) con los grupos hidroxilo (M–OH), para formar los metaloxanos (M–O–M), (ec. 1.11-1.13). Durante este paso la estructura primaria y las propiedades del gel son determinados [80]. El producto (red polimérica tridimensional), contiene más de un átomo metálico en la misma molécula dependiendo de la velocidad de reacción de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos.

Las siguientes reacciones representan el mecanismo de hidrólisis y de condensación [81,82].

#### 1 Precursores



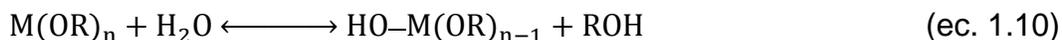
Donde:

M: metal alcóxido (Al, Zr, Ti, Zn, etc.)

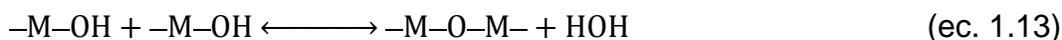
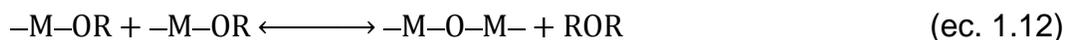
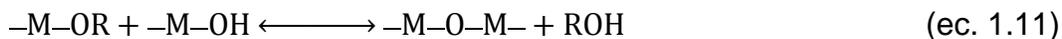
R: grupo alquilo (CH<sub>3</sub>–, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>–, etc.)

n: valencia del metal

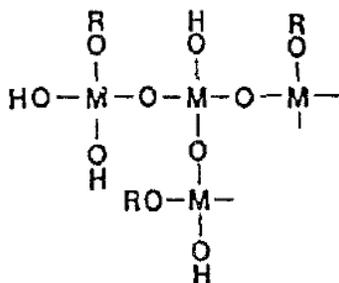
#### 2 Hidrólisis



#### 3 Condensación



#### 4 Producto



Tanto las reacciones de hidrólisis como la de condensación se llevan a cabo simultáneamente y generalmente no se completan. Durante la etapa de condensación se puede formar un largo número de grupos hidroxilos.

Existen diferentes factores que afectan la hidrólisis y la condensación, entre ellos están:

- a) Tipo de precursor
- b) Relación H<sub>2</sub>O/alcóxido
- c) pH del medio de reacción
- d) Temperatura de reflujo
- e) Tipo de solvente

Estos parámetros afectan la estructura del gel y sucesivamente los pasos siguientes. Entre los parámetros que tienen más influencia en las reacciones de hidrólisis y condensación y por consiguiente la formación estructural de los productos (área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro) es el pH. Bajo condiciones ácidas la hidrólisis se lleva a cabo más rápido que la condensación y el gel resultante es débilmente ramificado. La condensación se acelera con relación a la hidrólisis con el aumento del pH [81].

#### Efecto del pH

Diferentes propiedades texturales se obtienen con relación al pH durante el proceso de gelación, por ejemplo, para la obtención de siloxano usando como precursor tetraetoxisilano (TEOS). Bajo condiciones básicas (pH 8-11), usando una relación H<sub>2</sub>O/TEOS de 10 y temperatura de gelificación de 50 °C, las partículas tienen un diámetro aproximado de 1 nm y van aumentando su tamaño paulatinamente. Si la reacción se lleva a cabo a pH neutro, el tamaño de partícula varía desde 2.5 a 20 nm, por lo tanto, el gel

presenta una distribución de diámetro de poro no uniforme. En condiciones ácidas (pH 1.5-6.0), empleando HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, etc. como catalizadores de hidrólisis, el tamaño de partícula variando desde 0.5 hasta 3.0 nm [80]. Los materiales obtenidos en medio ácido son generalmente microporosos con grandes áreas específicas. La Fig.1.12 muestra las peculiaridades de los productos formados en función de las condiciones ácidas o básicas durante el proceso de síntesis.

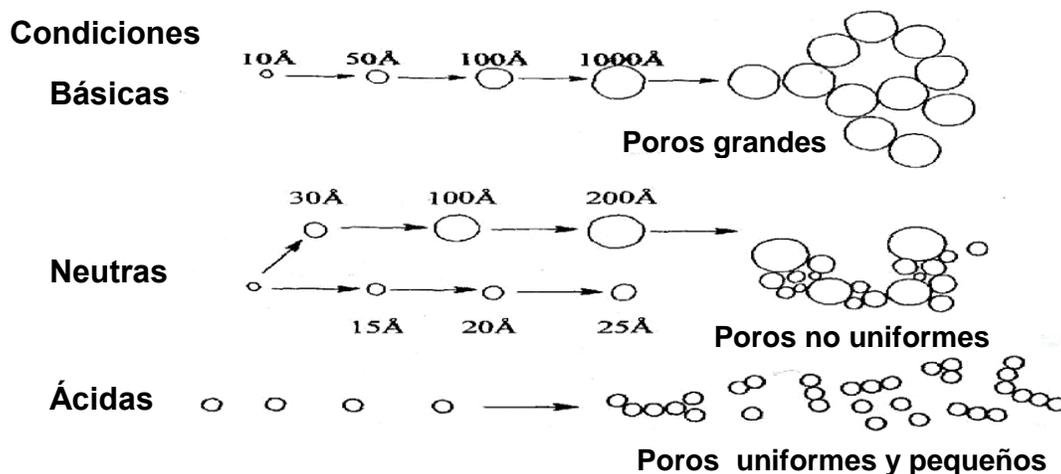


Fig.1.12 Formación del gel a partir de la solución coloidal [80].

Bajo condiciones ácidas la reacción de hidrólisis se lleva a cabo mediante el desplazamiento de un grupo OR mediante una reacción de sustitución nucleofílica tipo SN<sub>2</sub>. El anión correspondiente ataca al átomo central incrementando su coordinación. La hidrólisis toma lugar a través del enlace M-X de la especie de estado de transición. Cuando la hidrólisis ocurre bajo condiciones básicas, la reacción sigue un camino de sustitución nucleofílica de un grupo hidroxilo sobre el metal. Un ion alcóxido es desplazado y su desplazamiento puede ser asistido por la unión del hidrógeno del anión alcóxido al disolvente [80]. La hidrólisis es baja y la polimerización es catalizada por la base. Bajo estas condiciones el tiempo de gelación es baja. La Fig.1.13 muestra el posible mecanismo de hidrólisis bajo condiciones ácidas o básicas.

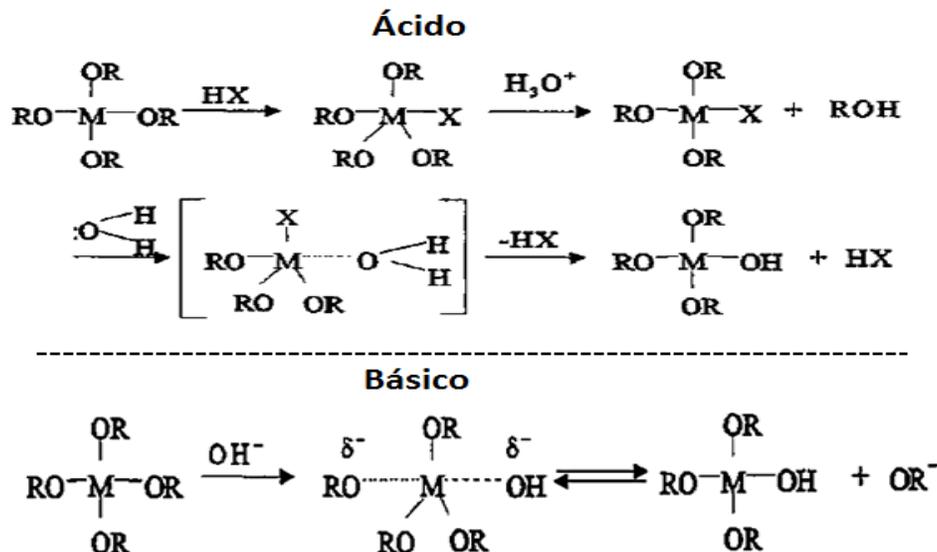


Fig.1.13 Hidrólisis de alcóxidos metálicos bajo condiciones ácidas y básicas [80].

### Gelificación

El tiempo de gelificación es una etapa importante en el proceso y se define como el tiempo de transición a gel, donde el parámetro cuantitativo para su determinación es la viscosidad. Generalmente se determina de manera cualitativa cuando el medio de agitación no es capaz de mover la masa en contacto. El tiempo de gelificación no es una propiedad intrínseca del sol ya que depende de distintas variables del sistema (pH, T, relación H<sub>2</sub>O/Alcóxido, etc.).

### Tipo de precursor

El tipo de precursor es otro de los parámetros importantes porque el tamaño de los ligandos alcóxidos cambia las velocidades de la hidrólisis y de la condensación debido a efectos estéricos e inductivos [83].

### Efecto de la relación agua/alcóxido

La gelación del alcóxido está influenciada por muchos factores durante la síntesis, por ejemplo en la síntesis de SiO<sub>2</sub> a partir de tetraetoxisilano (TEOS) [84]:

- El tiempo de gelación es mayor cuando se utiliza concentraciones mayores de alcohol.
- El tiempo de hidrólisis es inversamente proporcional a la concentración de HCl.

- El tiempo de gelación a 50 °C es mayor que cuando se lleva a cabo a 25 °C.

Estudios muestra que cuando se adiciona cantidades de agua no estequiométricas a alcóxidos de silicio tales como TEOS o tetrametoxisilano (TMOS) el grado de polimerización es en gran parte dependiente del número de moles de agua que se adicione [80]. Cuando la cantidad de agua es menor a la estequiométrica, la hidrólisis del alcóxido no es completa y en consecuencia se obtienen oligómeros lineales en lugar de ramificados. Cuando la relación H<sub>2</sub>O/alcóxido es mayor a la estequiometría la hidrólisis es completa. Este incremento de hidrólisis conlleva a la formación de productos poliméricos altamente ramificados. Cuando la relación H<sub>2</sub>O/alcóxido se incrementa el tiempo requerido para la formación del gel también aumenta. Este mismo resultado también se obtiene cuando el pH disminuye, Fig.1.14 [85].

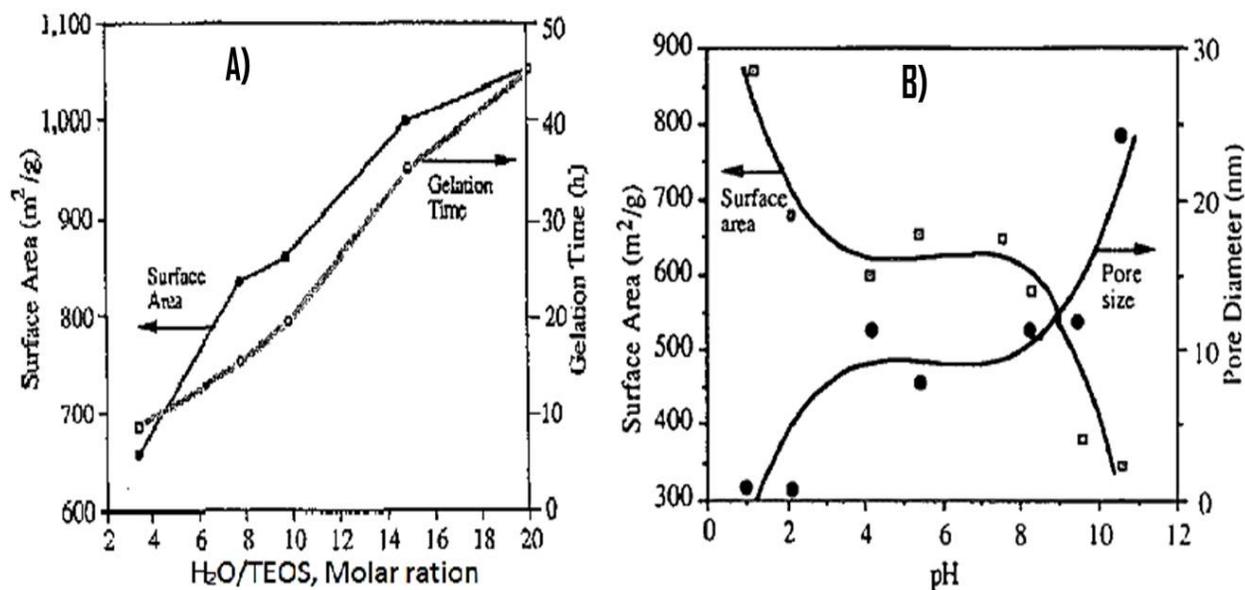


Fig.1.14 A) Área superficial y tiempo de gelación como función de la relación H<sub>2</sub>O/TEOS a pH de 1.3 y temperatura de gelación a 50 °C; B) cambios del área BET y tamaño de poro en función del pH a las condiciones de la relación H<sub>2</sub>O/TEOS de 10 y temperatura de gelación a 50 °C para la formación de SiO<sub>2</sub> [85].

## b) Posgelación

En esta etapa se presenta después de que se ha formado el gel. Entre las fases de esta etapa se encuentran el añejamiento del gel, evaporación del agua y/o disolvente (secado) y calcinación. Durante estas dos últimas fases se presentan reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales drásticos.

### **Añejamiento**

El añejamiento o envejecimiento consiste en mantener el gel por un periodo de tiempo, desde horas hasta días, completamente inmerso en líquido. Durante esta fase la polimerización continua (esta es una etapa clave de algunos sistemas) y dependiendo del tipo de líquido la estructura inicial del gel puede ser manipulada o modificada por una reprecipitación, adicionalmente el estado de agregación de las partículas se puede manipular para obtener una textura deseada. El envejecimiento de los geles usualmente resulta en geles monolíticos más fuertes [86].

### **Secado**

El secado consiste en la eliminación de líquido (agua y alcohol) de la estructura porosa del sólido obteniendo un sólido poroso llamado xerogel. Durante el secado debe mantenerse un control de velocidad de evaporación del disolvente a fin de evitar una fuerte disminución del volumen del poro causando un colapso en la estructura del gel. En esta etapa se producen transformaciones físicas, químicas y mecánicas las cuales modifican profundamente la estructura del hidrogel. Este proceso generalmente se efectúa en el intervalo de temperatura de 30 a 100 °C.

Las partículas constituyentes del gel son sometidas a fuertes tensiones capilares, las cuales disminuyen con el incremento del diámetro de poro. En la práctica es posible reducir estas fuerzas capilares y por lo tanto, reducir las modificaciones texturales del xerogel. Una forma de reducir las fuerzas capilares es mediante la adición de surfactante o con la obtención de tamaños de poros monodispersos mediante el control de velocidades de reacciones de hidrólisis y de condensación.

Las variables operacionales que gobiernan el proceso de consolidación de los xerogeles son: temperatura, presión parcial del agua, tiempo de secado, tamaño de las partículas del gel de partida y naturaleza del solvente.

## Calcinación

La calcinación es comúnmente usada para remover grupos orgánicos residuales a partir del calentamiento de los xerogeles y aerogeles en presencia de aire u oxígeno. El proceso puede ser usado para modificar la porosidad existente o para generar nuevos poros usando los grupos orgánicos como plantillas de poro [86].

### 1.7.2 Ventajas del método sol-gel

El método sol-gel es una alternativa para la preparación de catalizadores o soportes metálicos. Algunas de las ventajas potenciales que presenta este método con respecto a las técnicas tradicionales de síntesis (precipitación y/o coprecipitación) son:

1. Mayor homogeneidad y pureza de los materiales obtenidos.
2. Facilidad de insertar elementos químicos diferentes al de la red principal.
3. Posibilidad de controlar área específica y distribución de poro.
4. Obtención de alta área específica.
5. Mejor estabilidad térmica de los materiales soportados.
6. Distribución de tamaño de poro bien definida.
7. Control de las condiciones en cada etapa del proceso de síntesis.
8. Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie del sólido.
9. Las síntesis son altamente reproducibles.

Estas ventajas que presenta el proceso sol-gel hacen que sea un método eficiente y prometedor para la obtención de materiales catalíticos con propiedades superiores a los obtenidos por otros métodos de síntesis.

## 1.8 Objetivos

### 1.8.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del ZnO adicionado a la matriz del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (obtenido por el método sol-gel) en los procesos de mineralización total o parcial de fenol vía fotocatalítica.

### 1.8.2 Objetivos específicos

a) Hacer un estudio de la eficiencia fotocatalítica para diferentes tipos de alúminas comerciales.

a) Estudiar el efecto de la concentración de ZnO en alúmina (obtenida vía sol-gel) en los desplazamientos en la energía de banda prohibida para los diferentes materiales.

b) Determinar si existe una relación entre energía de banda prohibida, propiedades texturales, cristalográficas y defectos químicos en la eficiencia fotocatalítica para la mineralización total o parcial de fenol.

c) Estudiar el efecto de la temperatura de calcinación de los materiales sintetizados, masa de catalizador, pH y concentración de oxígeno de la solución a tratar durante el proceso fotocatalítico.

# **Capítulo 2. Síntesis de los Materiales y Parte Experimental**

# Capítulo 2. Síntesis de los Materiales y Parte Experimental

## 2.1 Síntesis de $\text{Al}_2\text{O}_3$ dopado con ZnO por el método sol-gel

El óxido de aluminio fue sintetizado por el método sol-gel ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$ ) a partir del siguiente procedimiento. Se disolvió 0.098 moles de tri-secbutóxido de aluminio (TSBA) y 2.73 moles de 1-butanol (ButOH) en un matraz de bola de 1000 mL a una temperatura de 60 °C con agitación vigorosa. Se ajustó el pH entre 2-3 con ácido nítrico y se mantuvo a estas condiciones por 12 h para obtener una solución homogénea, posteriormente, para la hidrólisis se agregó por goteo lento una solución de etanol-agua compuesta por 0.40 moles de  $\text{H}_2\text{O}$  y 1.71 moles de etanol. Una vez terminada la hidrólisis el sistema se colocó a temperatura de ebullición y se mantuvo a reflujo por 24 h. Posteriormente el gel obtenido se lavó con etanol y agua destilada, y se secó por 24 h a una temperatura entre 70-80 °C. El sólido obtenido se pulverizó y se calcinó a 400 °C por 3 h a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min. La Fig.2.1 resume los pasos para la obtención de los materiales sintetizados.

La síntesis de las alúminas dopadas con óxido de zinc (ZnO) se realizaron empleando el procedimiento descrito anteriormente, con la diferencia de que se agregó a la solución de etanol-agua 3.07, 6.01 y  $12.31 \times 10^{-5}$  moles de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  para obtener relaciones porcentuales en masa de 0.05, 0.10 y 0.20% de ZnO. Los nombres asignados para estos catalizadores fueron  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 05}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 2}$ , respectivamente. Estos materiales también fueron estabilizados térmicamente a 400 °C para su evaluación fotocatalítica. La Tabla 2.1 resume las características de los reactivos utilizados para la síntesis de los óxidos de aluminio y para los dopados con óxido de zinc.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados para la síntesis de  $Al_2O_3$  dopado con ZnO por medio del método sol-gel.

Sustancia	Formula	Marca	% de pureza
Tri-secbutóxido de aluminio	$C_{12}H_{27}AlO_3$	Sigma-Aldrich	97
Butanol	$C_4H_9OH$	J.T. Baker	99.5
Ácido nítrico	$HNO_3$	J.T. Baker	70
Alcohol etílico	$C_2H_5OH$	Fermont	--
Nitrato de zinc hidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Fermont	99

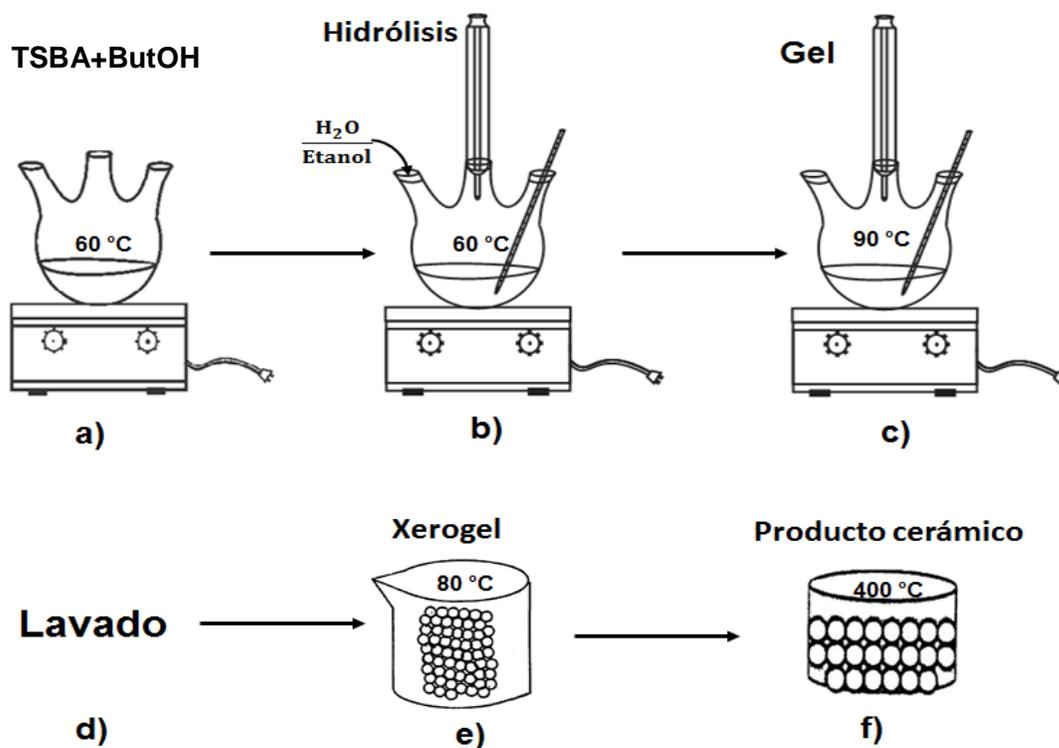


Fig.2.1 Pasos para la síntesis de  $Al_2O_3$  por el método sol-gel: **a)** solución de los precursores y ajuste de pH con  $HNO_3$ : TSBA y ButOH; **b)** hidrólisis mediante la adición de una solución  $H_2O$ /Etanol; **c)** añejamiento de la mezcla; **d)** lavado del material con etanol y agua destilada; **e)** secado del producto a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h; **f)** calcinación del xerogel a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.2 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización nos permite conocer más acerca de las propiedades del material tales como: cristalográfica, textura y química superficial; y con base a ellos se trata de explicar la actividad y selectividad de los materiales catalíticos.

### 2.2.1 Análisis Térmico

El análisis térmico (AT) es un conjunto de técnicas que permite estudiar los cambios físicos y químicos que experimenta la materia al ser sometida a un cambio de temperatura [87].

Cuando un material se calienta o se enfría puede sufrir cambios, tales como: fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición, así como reacciones de oxidación, etc.

#### Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) mide la variación de peso de una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura programada y en una atmosfera específica. El intervalo usual de temperatura es desde ambiente hasta 1200 °C con atmósfera inerte o reactiva. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado y los gases más habituales pueden ser oxidantes (O<sub>2</sub>, aire), reductoras (H<sub>2</sub>, CO), inertes (Ar, N<sub>2</sub>, He), etc.

Las variaciones de peso son los resultados de la ruptura y/o formación de diversos enlaces químicos a temperaturas elevadas. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. Los registros de éstos cambios nos darán información sobre si la muestra se descompone o bien reacciona con otros componentes.

Los análisis termogravimétricos suelen presentarse en forma de gráficas conocidas como termograma o curva termogravimétrica. En ella se presenta la masa o porcentaje de masa en el eje “y” frente a la temperatura o el tiempo en el eje “x”. Junto a cada etapa de pérdida

de masa se presenta el porcentaje de pérdida junto con el producto que corresponde si se conoce.

El análisis termogravimétrico de los materiales se realizaron de 40 a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con atmósfera de aire empleando un analizador térmico Perkin Elmer Analyze modelo Diamond TG/DTA.

## 2.2.2 Propiedades Texturales

### Adsorción

La mayoría de los catalizadores heterogéneos son sólidos porosos y conocer sus propiedades texturales (área específica, distribución de diámetro de poro, volumen de poro, etc.) es de gran importancia. En general, cualquier proceso catalítico se ve favorecido al tener mayor cantidad de sitios activos en la superficie, por eso es importante que los sólidos catalíticos posean áreas específicas grandes, además de diámetros y volúmenes de poro promedio adecuados.

La adsorción es la formación de una capa de moléculas adheridas sobre la superficie de un adsorbente que normalmente es un sólido o un líquido. La naturaleza de la capa adsorbida y del substrato (superficie) es, por lo general, diferente. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente. La adsorción se distingue de la absorción ya que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en la superficie.

La adsorción se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas. Básicamente estas fuerzas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la *fisiadsorción* y a la *quimisorción*, respectivamente. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, por lo tanto es débil y reversible, mientras que en la adsorción química ocurre la interacción del adsorbato vía enlaces químicos, por lo que la adsorción es fuerte e irreversible [88].

## Isotermas de adsorción-desorción

La adsorción-desorción de nitrógeno es la técnica más empleada para determinar las propiedades texturales de materiales sólidos catalíticos. Cuando la cantidad de adsorbato en una superficie es medida sobre un amplio intervalo de presiones relativas a temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. Esta isoterma de adsorción es de gran utilidad para entender la estructura física del material y su porosidad. Los poros se clasifican dependiendo de su radio en microporos (radio  $<2$  nm), mesoporos ( $2 \text{ nm} \leq \text{radio} \leq 50 \text{ nm}$ ) y macroporos (radio  $> 50 \text{ nm}$ ).

En general, una curva de adsorción se forma por la medición de volúmenes de nitrógeno (u otro gas) adsorbidos en la superficie del material a diferentes presiones relativas en equilibrio. De igual manera la isoterma de desorción se obtiene mediante la medición de cantidades de gas removido de una muestra a diferentes presiones relativas.

Las isotermas dependen de la estructura porosa del material, y de acuerdo con la IUPAC existen seis tipos de isotermas [89]. La Fig.2.2 esboza estas isotermas.

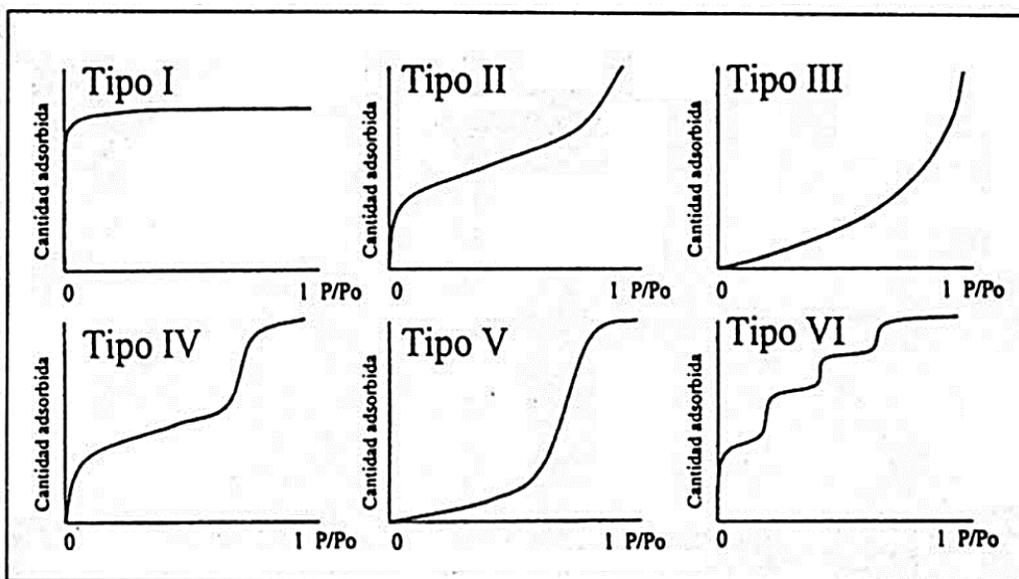


Fig.2.2 Isotermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [89].

Sólo cuatro de las seis isotermas se encuentran comúnmente en la caracterización de los catalizadores [90], los cuales son los de tipo I, II, IV y VI.

**Isoterma tipo I** (Sólidos microporosos). La adsorción tiene lugar a bajas presiones relativas producto de las fuertes interacciones entre las paredes del poro y el adsorbato. La realización del llenado requiere a menudo una presión más alta, en este caso, el llenado de los poros tiene lugar sin condensación capilar en la región de presiones relativas bajas ( $<0.3$ ). De esta manera se hace indistinguible el proceso de la formación de la monocapa. Una vez que los poros se han llenado la adsorción continúa en la superficie siguiendo el comportamiento descrito para los sólidos macro y mesoporosos.

**Isoterma tipo II** (Sólidos macroporosos). A presiones relativamente bajas el proceso predominante es la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a presiones relativas altas tiene lugar la adsorción multicapa: el espesor del adsorbato se incrementa progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación. La presión de la formación de la monocapa es más baja si la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es fuerte, pero el proceso de formación de monocapa y multicapa siempre están traslapados.

**Isoterma tipo III.** La interacción de adsorbato-adsorbente es débil en comparación con la interacción adsorbato-adsorbato que es relativamente fuerte, en la práctica no es común encontrarse con este tipo de isoterma. A medida que la concentración promedio de la monocapa aumenta, pero antes de llenarse la superficie completamente, la cobertura de la monocapa es superada por una forma cooperativa de multicapas en que las moléculas se agrupan alrededor de los sitios más favorables. Ejemplo: agua/grafito.

**Isoterma tipo IV** (Sólidos mesoporosos). A presiones relativamente bajas, el proceso no es muy diferente al de los sólidos macroporosos (isoterma tipo II). A presiones relativamente altas presenta un incremento importante en volumen adsorbido debido a la formación de multicapas hasta que tiene lugar la condensación con un notable incremento de volumen adsorbido. La mayoría de los catalizadores y los óxidos usados como soporte pertenecen a esta clase.

**Isoterma tipo V.** Al igual que la isoterma tipo III, a presiones relativas bajas presentan el mismo comportamiento donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. En este caso, el fuerte

aumento de adsorción a presiones relativas mayores depende del tamaño de poro. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

**Isotermas tipo VI** (Sólidos ultramicroporosos uniformes). La presión a la cual se lleva a cabo la adsorción depende de la interacción superficie-adsorbato, de tal manera que si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso completo sucede a una presión bien definida. Si la superficie contiene varios grupos de sitios energéticamente uniformes, se espera obtener una isoterma escalonada, cada escalón corresponde a la adsorción de un grupo de sitios.

### Ciclos de histéresis (isotermas tipo IV)

Cuando se realiza el proceso de desorción, la isoterma sigue un camino diferente al del camino de la adsorción, de tal forma que la cantidad de volumen adsorbido es siempre mayor a lo largo de la isoterma de desorción para una presión relativa dada, formando así un ciclo de histéresis. La IUPAC clasifica la histéresis en cuatro tipos para los materiales con isotermas tipo IV [89], Fig.2.3.

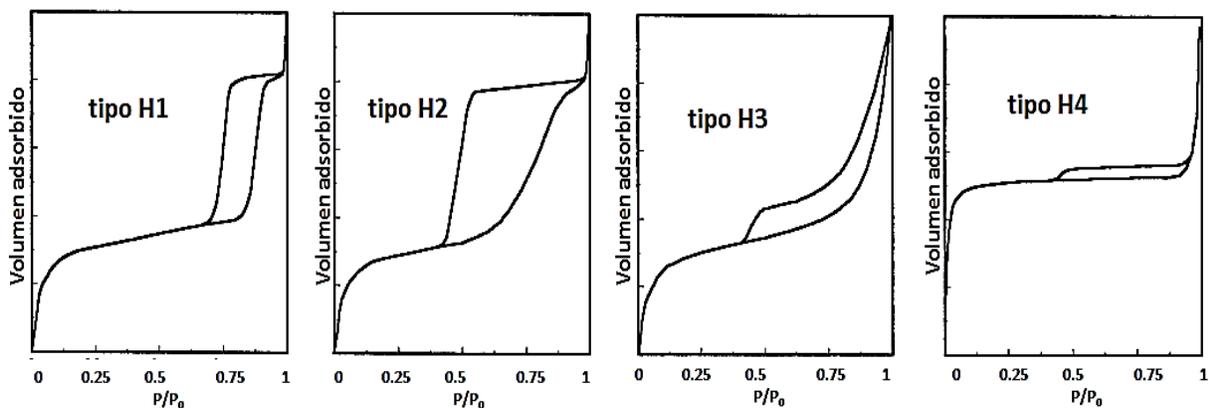


Fig.2.3 Tipos de histéresis en las isotermas de adsorción usualmente encontrados en la adsorción de nitrógeno [90].

**Histéresis tipo H1 y tipo H2.** Estos tipos de histéresis son característico de sólidos que consisten de partículas cruzadas por canales cilíndricos o por agregados, o por aglomerados de partículas esferoidales. Poros con tamaño y forma uniforme corresponde a histéresis tipo H1 y poros con tamaño y forma no uniforme corresponde a histéresis tipo H2. La histéresis es usualmente atribuida a diferentes tamaños de la boca de poro y al cuerpo del poro (como en el caso de poros en forma de tinteros), obteniendo un diferente comportamiento en adsorción y desorción a través de los poros cilíndricos. En poros en

forma de tintero la condensación toma lugar en cada sección en la presión relativa, pero la evaporación del cuerpo del poro no puede ocurrir hasta que la boca del poro permanezca llena. En el caso de poros cilíndricos el menisco es cilíndrico durante la condensación y hemisférica durante la evaporación.

**Histéresis tipo H3 y tipo H4.** Estos tipos de histéresis son usualmente encontrados en sólidos que constan de agregados o aglomerados de partículas formados por poros en forma de rendijas (partículas en forma de placas) con tamaño y/o forma uniforme (tipo H4) o no uniforme (tipo H3). La histéresis es usualmente formada debido a un comportamiento diferente de adsorción y desorción. Por ejemplo, en un poro formado por placas paralelas el menisco es plano (radio infinito) durante la adsorción y cilíndrico durante la desorción (radio igual a la mitad de la distancia entre las placas).

### Área superficial específica: método BET

A partir de la isoterma es posible calcular el volumen de la monocapa (cantidad de adsorbato que se puede acomodar en una sola capa molecular en la superficie del adsorbente) y, por consiguiente, la superficie específica, si se conoce el área ocupada por cada molécula de gas. La ecuación BET (en honor a Brunauer, Emmett y Teller quienes fueron los desarrolladores) es la comúnmente utilizada para determinar el área específica a partir de la isoterma tipo II. Sin embargo la mayoría de los sólidos catalíticos son materiales mesoporosos correspondientes a isoterma tipo IV. La razón de utilizar el método BET para calcular el área específica en isoterma tipo IV es que a presiones relativamente bajas la isoterma tipo IV presenta la misma forma que el tipo II.

La forma lineal de la ecuación BET es:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{ec. 2.1})$$

Donde:

P: presión en equilibrio

$P_0$ : presión de saturación

V: volumen adsorbido a la presión de equilibrio ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )

$V_m$ : volumen de gas correspondiente a la monocapa ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )

C: constante que depende del calor de adsorción

Al graficar los valores de  $P/V(P_0-P)$  en función de  $P/P_0$  debe de dar una línea recta, donde la ordenada al origen es  $1/CV_m$  y la pendiente es igual a  $(C-1)/CV_m$ . A partir de estos datos se obtienen los valores de la constante C y el volumen de la monocapa  $V_m$ . El intervalo de la linealidad es restringido a una parte limitada de la isoterma, por lo general en el intervalo de  $P/P_0$  igual a 0.05-0.35 [90].

Para determinar el área específica es necesario tomar en cuenta el área ocupada por una molécula adsorbida en la superficie ( $\sigma$ ). La ec. 2.2 describe la forma de calcular el área específica mediante  $V_m$  y  $\sigma$  [89].

$$A_s = \left( \frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad (\text{ec. 2.2})$$

Donde:

$A_s$ : área específica ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )

$V_m$ : volumen de gas correspondiente a la monocapa ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )

$N_a$ : número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23}$  moléculas por mol)

$\sigma$ : área cubierta por una molécula adsorbida (para nitrógeno es  $0.162 \text{ nm}^2$  )

Existe una gran variedad de adsorbatos ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Kr,  $\text{CO}_2$ , etc.), sin embargo se considera al nitrógeno (a 77 K) como el adsorbente más adecuado para la determinación de área específica ya que cubre todo el intervalo de porosidad e interacciona débilmente con la mayoría de los sólidos.

## **Volumen de poro y distribución de diámetro de poro**

El volumen de poro, se deriva de la cantidad de vapor adsorbido a valores de presiones relativas cercanos a la unidad, asumiendo que los poros son llenados con el adsorbato líquido. Cuando se tiene la presencia de macroporos la isoterma crece rápidamente a presiones relativas cercanas a uno [91].

El método propuesto por Barrer, Joyner y Halenda (método BJH) es el más usado [92]. Para el análisis se utiliza la isoterma de desorción ya que esta exhibe una presión relativa más baja, teniendo como consecuencia un estado de menor energía, así, la isoterma de desorción está más cerca de una verdadera estabilidad termodinámica.

La aplicación del método BJH implica las siguientes consideraciones: poros rígidos de forma cilíndrica, el menisco está relacionada directamente con el radio del poro (menisco hemisférico con un ángulo de contacto igual a cero) y aplicación de la ecuación de Kelvin (ec. 2.3):

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma w_m \cos\theta}{RT r_c} \quad (\text{ec. 2.3})$$

Donde  $r_c$  representa el radio para poros cilíndricos,  $\gamma$  es la tensión superficial,  $w_m$  es el volumen molar del líquido condensado,  $\theta$  es el ángulo de contacto y  $P/P_0$  es la presión relativa a la cual ocurre la condensación.

La suposición del modelo geométrico (usualmente cilíndrico o forma de rendija) permite el cálculo de la contribución del espesor de la película adsorbida en la adsorción total y después el volumen del líquido. De estos resultados y de la suposición de poro cilíndrico es posible transformar el volumen del núcleo a volumen de poro y el tamaño del núcleo a tamaño de poro [90,91].

Las propiedades texturales de las alúminas fueron realizadas en un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Previo a la adsorción de nitrógeno a 77 K (-196 °C) las muestras fueron desgasificadas en vacío a una temperatura de 250 °C (excepto el material que se calcinó a 200 °C, que fue desgasificado a 180 °C). Para determinar el área específica se utilizó el método BET y para la distribución de poro se utilizó el método BJH.

### 2.2.3 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X permite verificar la existencia de sólidos cristalinos y la identificación de fases presentes en los materiales estudiados. El espectro de difracción de un material se debe al arreglo atómico de la muestra, es decir cada compuesto presenta un patrón distinto y único. En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados de una manera regular, formando lo que se conoce como patrón. Este patrón no es otra cosa que un arreglo tridimensional denominado comúnmente como “celda unitaria”.

Cuando la periodicidad de un patrón se encuentra presente en algún material se puede decir que se trata de un material cristalino. En materiales policristalinos, la periodicidad de la estructura se encuentra limitada por el tamaño de cristal; este puede variar de dimensiones microscópicas hasta varios angstroms (Å). La característica esencial de un material cristalino es la periodicidad en su estructura, cuando no se cuenta con esta característica se trata de un material amorfo.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un material cristalino a cierto ángulo  $\theta$ , una parte es dispersada por la capa del átomo de la superficie. La porción no dispersada de haz penetra en la segunda capa de átomos, donde otra parte de la fracción de los rayos es dispersada y el resto pasa a la tercera capa [87,93,94]. La suma de todas las ondas dispersadas que provienen de una estructura cristalina produce ondas reforzadas que se mueven en una dirección determinada. Se dice que estas ondas reforzadas han sido difractadas por los planos cristalinos. Los requisitos para que se cumpla la difracción de rayos X son:

- 1.- El espaciamiento entre las capas de los átomos deben ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación.
- 2.- Los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma muy regular.

### **Ley de Bragg**

La relación que existe entre la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción ( $\theta$ ) y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina ( $d$ ) está gobernada por la expresión de Bragg (ec. 2.4).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{ec. 2.4})$$

Donde  $n$  recibe el nombre de orden de reflexión,  $d$  es la distancia entre los planos del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X con la que se hace incidir al material y  $\theta$  es el ángulo de difracción. La Fig.2.4 esquematiza el proceso de difracción de rayos X en un material cristalino. Para un rayo difractado por la superficie de un plano de un

crystal (hkl), la distancia del punto A a P ( $\overline{AP}$ ) es igual a la distancia del punto P a C ( $\overline{PC}$ ). Si los ángulos formados por los puntos AOP y POC son ambos iguales a  $\theta$ , por lo tanto:

$$\overline{AP} = \overline{PC} = d \sin \theta \quad (\text{ec. 2.5})$$

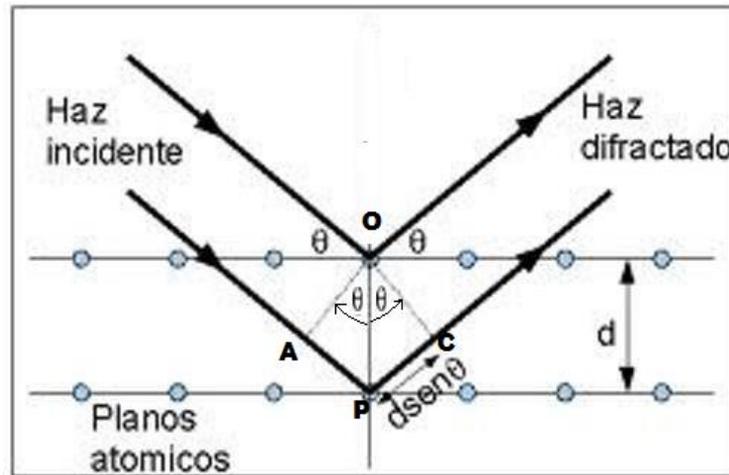


Fig.2.4 Difracción de rayos X por los planos de un cristal.

A partir de una serie de planos (hkl) y teniendo en cuenta las condiciones geométricas de reflexión, se enuncia la ley de Bragg: la diferencia de caminos ópticos entre rayos difractados por planos consecutivos debe ser igual a un múltiplo entero de longitud de onda ( $\lambda$ ). Esto es, a fin de observar en la dirección de los rayos difractados, la distancia del punto A a P y de P a C debe ser igual a un múltiplo de la longitud de onda de los rayos X (ec. 2.6) y, así, las ondas difractadas estarán en fase.

$$\overline{AP} + \overline{PC} = n\lambda \quad (\text{ec. 2.6})$$

Combinando las ecuaciones 2.5 y 2.6 se obtiene la expresión de Bragg (ec. 2.4). La técnica de difracción de rayos X se basa en la medición de los espaciados  $d$  variando otro de los parámetros de la ley de Bragg como  $\theta$  o  $\lambda$ . El valor de  $\lambda$  depende del material con que se genera los rayos X (para muestras en polvo se emplea cobre con  $\lambda$  de 1.5415 Å y para muestras en monocristales se emplea molibdeno con  $\lambda$  de 0.7101 Å).

El equipo empleado para el análisis de difracción de rayos X fue un Difractómetro Siemes-D500 usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418$  Å) y monocromador de grafito.

### **2.2.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa**

Entre los métodos ópticos, la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa es uno de los más empleados para estudiar materiales con propiedades fotocatalíticas. Esta técnica describe el comportamiento electrónico que presenta la estructura del sólido al ser radiada con luz visible o ultravioleta. A partir del espectro de absorción se puede obtener la energía de banda prohibida según de las transiciones electrónicas de los diferentes orbitales de la molécula excitada [95]. Estas transiciones usualmente ocurren en la parte visible del espectro. Existen diferentes transiciones electrónicas entre ellos se encuentran los electrones de transferencia de carga [96]. Las transiciones de transferencia de carga involucran a más de un átomo y pueden llevarse a cabo desde el metal al ligando o viceversa, o entre dos átomos metálicos vecinos de diferentes estados de oxidación. Esta técnica es empleada generalmente para medir la luz reflejada difusamente [97].

Los espectros de los materiales se obtuvieron con un espectrómetro Varian Cary-100 equipado con una esfera de integración. El intervalo de medición de longitud de onda se realizó de 200 a 800 nm a temperatura ambiente.

### **2.2.5 Espectroscopia Infrarroja**

La espectroscopia tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal uso en catálisis es la identificación de especies adsorbidas y para estudiar la manera en que las especies son quimisorbidas en la superficie del catalizador. En otras ramas de la química se usa para la identificación de compuestos orgánicos, que por lo general presentan espectros complejos [96]. En el espectro de absorción en el infrarrojo la mayoría de los compuestos presenta una serie de bandas, definidas como bandas de absorción, que pueden correlacionarse con las vibraciones de flexión y de tensión de átomos y/o grupos funcionales. Las vibraciones en moléculas o en retículos sólidos son excitados por la absorción de fotones (espectroscopia infrarroja) o por la difusión de fotones (espectroscopia Raman), electrones (espectroscopia de pérdida de energía de electrones) o neutrones (dispersión inelástica de neutrones).

Existen dos requisitos para la absorción de la radiación electromagnética por parte de la materia: (1) la radiación debe de tener una energía precisa para satisfacer los requerimientos energéticos del material, y (2) debe producirse un acoplamiento (o interacción) entre la radiación y el material [93]. La radiación en la región del infrarrojo tiene la cantidad de energía para provocar transiciones vibraciones en las moléculas, y el primer requisito para la absorción se satisface si una determinada frecuencia de radiación infrarroja corresponde exactamente a una frecuencia fundamental de vibración de una determinada molécula. Para satisfacer el segundo requisito de la absorción la molécula debe presentar un cambio en el momento dipolar cuando tiene lugar la vibración fundamental. Si no hay cambio en el momento dipolar cuando la molécula vibra no habrá interacción entre la radiación electromagnética y por lo tanto no tendrá lugar la absorción a pesar de la compatibilidad energética (esto constituye la regla de selección).

Se distinguen dos tipos básicos de vibraciones: (a) vibración de tensión, supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos, y (b) vibración de flexión, se caracteriza por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión. Los distintos tipos de vibraciones se esquematizan en la Fig.2.5.

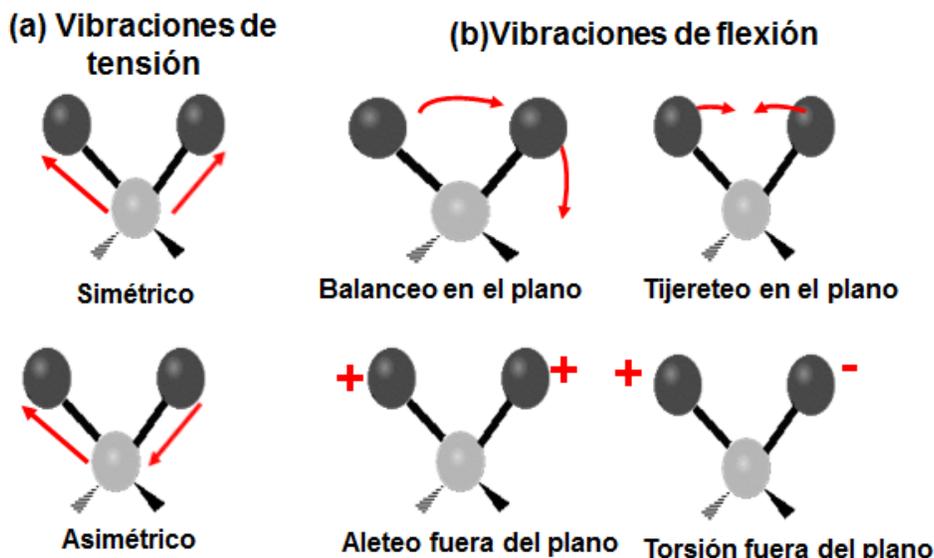


Fig.2.5 Tipo de vibraciones moleculares (+, indica movimiento del plano de la página hacia el lector; -, indica movimiento del plano de la página alejándose del lector) [96].

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominados: infrarrojo cercano (0.75-2.5  $\mu\text{m}$ ), medio (2.5-50  $\mu\text{m}$ ) y lejano (50-1000  $\mu\text{m}$ ). En la región del infrarrojo cercano la mayoría de las bandas de absorción son debidas a armónicos de las vibraciones de tensión del hidrógeno, principalmente útiles para el análisis cuantitativos de varios grupos funcionales; en el infrarrojo medio se obtiene una gran información cuantitativa y cualitativa acerca de grupos funcionales y la estructura molecular; y en el infrarrojo lejano se ofrece información, principalmente, acerca de las transiciones rotacionales, modos vibracionales de las redes cristalinas y vibraciones del esqueleto de moléculas grandes.

El equipo utilizado para esta técnica de caracterización fue un espectrómetro de IR Shimadzu IR-400 FTIR equipado con un modulador ATR; los espectros infrarrojos fueron realizados en numero de onda de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.5.6 Resonancia Magnética Nuclear**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas más importante de las que dispone el químico para obtener información de densidades electrónicas y para el análisis estructura.

La espectroscopia de RMN la propuso W. Pauli en 1942, al sugerir que ciertos núcleos atómicos podrían tener espín y momento magnético y, que en consecuencia, al exponerlos a un campo magnético se produciría un desdoblamiento de sus niveles de energía [93,96]. En resumen, la técnica de RMN consiste en la absorción de energía electromagnética (específicamente de longitud de onda de radiofrecuencia) en donde la muestra a analizar debe colocarse en un campo magnético intenso (entre 5 a 23 KG) antes de que la radiación electromagnética sea absorbida por los núcleos. En ausencia de campo magnético los estados de spin de núcleos atómicos están degenerados, es decir poseen la misma energía, y no es posible una transición entre niveles de energía.

Para nuestros fines la RMN de  $^{27}\text{Al}$  es de gran utilidad para distinguir los átomos del aluminio (Al) de diferente número de coordinación, así como la distribución de los átomos de Al en la superficie [98-100], puesto que en los estudios relacionados con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que presentan actividad fotocatalítica es atribuido a los defectos superficiales [15,18,71].

La RMN de  $^{27}\text{Al}$  para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indica los diferentes números de coordinación que presenta el átomo de aluminio, las cuales pueden ser octaédrico ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ), pentaédrico ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ) y tetraédrico ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ), en el espectro de RMN estos grado de coordinación se encuentra entre 5, 35 y 65 ppm, respectivamente, estos valores se ven ligeramente desplazados por la temperatura de calcinación, impurezas presentes en el material, etc. [98,101,102].

Un defecto de oxígeno es creado en el caso de un aluminio inicialmente con coordinación octaédrica cuando un átomo de oxígeno no está presente, generando así una vacancia, por lo que el aluminio se encuentra coordinado con cinco átomos de oxígeno. En esta vacancia de oxígeno la densidad electrónica es más grande que la que le corresponde a un aluminio coordinado tetraédricamente pero menor que la de un aluminio coordinado octaédricamente, por lo tanto se espera una señal diferente entre  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ .

El aluminio tetracoordinado y pentacoordinado en el material  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son sitios coordinados insaturadamente, que se encuentran presentes en las superficies de los materiales y son el origen de las propiedades ácidas y básicas [99,101] y muy seguramente de las propiedades fotocatalíticas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [16,71].

El análisis de RMN se realizó en un espectrómetro Bruker ASX 300, con una fuerza de campo magnético de 7.05 T, correspondiente a una frecuencia de Larmor para  $^{27}\text{Al}$  de 78.3 MHz. Se tomó como referencia  $\text{Al}(\text{H}_3\text{O})_6^{3+}$ . Se analizaron las muestras de alúmina sintetizada ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$ ) y el material dopado con 0.2% de ZnO ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}-\text{ZnO } 2$ ) calcinados a diferentes temperaturas.

## 2.3 Seguimiento de la actividad fotocatalítica

### 2.3.1 Condiciones de reacción

Para la reacción fotocatalítica se utilizó un reactor tipo Batch en el que se encontraba inmersa una lámpara que emite luz ultravioleta (UV). El reactor tiene la característica de que se puede controlar la temperatura de reacción ya que tiene integrada una chaqueta térmica. De igual manera, el reactor está diseñado de tal manera que durante todo el proceso fotocatalítico la lámpara UV quede sumergida en la solución a tratar (Fig.2.6).

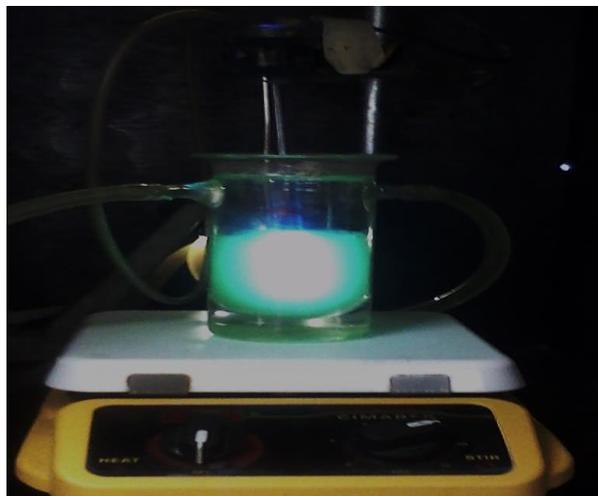


Fig.2.6 Reactor Batch usado para la reacción fotocatalítica.

Durante todo el proceso fotocatalítico se burbujeo oxígeno (excepto donde se indique lo contrario) y se mantuvo con agitación constante. Antes de encender la lámpara UV, la mezcla de solución-catalizador se mantuvo con agitación durante 1 h con el fin de que el fotocatalizador alcance el equilibrio de adsorción-desorción del contaminante, posteriormente la lámpara se encendió. La duración de cada reacción fue de 6 h en la que cada hora se extrajo una muestra de 3 mL de solución para determinar la concentración de fenol por espectroscopia de UV-Vis de líquidos y para determinar la cantidad de Carbono Orgánico Total (TOC). Para evitar errores en la medición de UV-Vis las muestras fueron obtenidas mediante una jeringa en la que estaba integrado un filtro de nylon de diámetro de poros de  $0.45 \mu\text{m}$ . Las condiciones de operación fueron a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica.

La lámpara utilizada fue un Pen-Ray UVP con intensidad y potencia de  $4.4 \text{ mWcm}^{-2}$  y  $2.16 \text{ W}$ , respectivamente, generando una luz de longitud de  $254 \text{ nm}$ .

### 2.3.2 Determinación de la concentración de fenol

Las muestras recolectadas durante el proceso fotocatalíticos son analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis de líquidos. La concentración de fenol se determinó mediante una curva de calibración, obtenida experimentalmente por la ley de Lamber Beer (ec. 2.6).

$$A = \epsilon bc \quad (\text{ec. 2.6})$$

Donde  $\epsilon$  es la constante de absortividad molar ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $b$  es la trayectoria a través de la solución (cm) y  $c$  es la concentración de la especie ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

El espectro UV-Vis de fenol presenta tres bordes de absorción definidos. Estos bordes provienen de la parte del hidrocarburo aromático el cual se caracterizaran por tres grupos de bandas que se originan a partir de transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . El Benceno que es la parte aromática del fenol tiene una banda fuerte de absorción a 184 nm, una banda más débil llamada E<sub>2</sub>, a 204 nm y una banda llamada B, a 256 nm. Las tres bandas del benceno se ven afectas fuertemente por sustituciones en el anillo, sin embargo las dos bandas de longitudes de onda más largas tienen un interés particular porque pueden ser estudiados fácilmente con equipos espectrofotométricos ordinarios [93,96].

El grupo funcional OH tiene un efecto auxocrómico sobre el cromóforo (parte o conjunto de átomos de una molécula responsable de su color) benceno, en particular la banda B. Un auxocrómo es un grupo funcional que no absorbe por si solo en la región del ultravioleta pero tiene el efecto de desplazar las bandas de los cromóforos hacia longitudes de ondas largas además de aumentar sus intensidades.

Con el grupo funcional OH sustituido en el anillo aromático del benceno desplaza la banda E<sub>2</sub> a 211 nm y la banda B a 270 nm [93,96], obteniendo así las bandas máximas de absorción de UV-Vis del fenol.

El equipo utilizado para el análisis de las muestras fue un espectrofotómetro de UV-Vis de líquidos Varian Cary-100 y el seguimiento del fenol se realizó a una longitud de onda de 269 nm.

### 2.3.3 Determinación de Carbono Orgánico Total

Para verificar la mineralización de fenol mediante el proceso fotocatalítico se realizó análisis de carbono orgánico total (TOC por sus siglas en inglés). Esta técnica permite determinar la cantidad de carbono orgánico presentes en un material, sin embargo no

determina qué tipo de compuesto se trata. Existen otros métodos para cuantificar la cantidad de carbono en una muestra, entre ellos está la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO). No obstante, la técnica de TOC es una medida rápida, cuidadosa y directa.

El procedimiento para determinar el TOC es el siguiente: las muestras de las soluciones obtenidas durante el proceso fotocatalítico son inyectadas a una cámara donde se encuentra un catalizador de oxidación, posteriormente se incrementa la temperatura a 680 °C. En esta etapa el agua se vaporiza y el carbono presente en la solución (en forma de compuestos orgánicos) se oxida a CO<sub>2</sub>, el agua en forma de vapor es eliminado mediante concentración. El CO<sub>2</sub> generado se transporta utilizando una corriente de aire y se mide mediante un analizador de gases (analizador de infrarrojo de gases no dispersivo, NDIR por sus siglas en inglés). El valor obtenido es el carbono total (TC por sus siglas en inglés), donde el TC es la suma de carbono orgánico total y del carbono inorgánico (IC por sus siglas en inglés). El valor del TOC se obtiene de la diferencia de TC-IC. El IC contempla básicamente dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos. Para determinar el IC la muestra se inyecta en una cámara de reacción distinta, que contiene ácido clorhídrico. A condiciones ácidas todo el IC se convierte en CO<sub>2</sub>, este gas es volatilizado usando una purga con N<sub>2</sub> o aire que no contiene CO<sub>2</sub> que posteriormente pasa al analizador de infrarrojo. En estas condiciones el carbono orgánico no se oxida por lo que sólo se determina el carbono inorgánico [103].

Las mediciones de TOC se realizaron en un equipo Shimadzu TOC-V CSN con un detector de infrarrojo no dispersivo.

# **Capítulo 3. Resultados y Discusión**

## Capítulo 3. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de las técnicas de caracterización y actividad catalítica de los materiales. La actividad fotocatalítica se realizaron para los materiales sintetizados por el método sol-gel calcinados a 400 °C y para algunas alúminas comerciales como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y bohemita-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otros estudios fueron evaluar la actividad fotocatalítica del catalizador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 1 calcinado a diferentes temperaturas (ya que fue el material que presentó mejor actividad cuando los materiales se calcinaron a 400 °C), de igual manera, se estudió el efecto que presenta la actividad fotocatalítica del material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG: (1) al variar la cantidad de masa del catalizador, (2) el cambio de pH en la reacción, (3) burbujear nitrógeno en lugar de oxígeno y (4) los primeros ciclos de reuso.

Los materiales comerciales fueron pulverizados en un mortero de agata y fueron tratados térmicamente para eliminar impurezas adsorbidas, tales como agua, CO<sub>2</sub>, etc. Estudios adicionales se realizaron con el TiO<sub>2</sub>- P25 que es el fotocatalizador comercial empleado comúnmente para realizar comparaciones en cuanto a la actividad fotocatalítica.

La Tabla 3.1 muestra las características y el nombre asignado para los óxidos de aluminio sintetizados por el método sol-gel y para los óxidos comerciales que se emplearon para su evaluación fotocatalítica.

Tabla 3.1 Características de las alúminas sintetizadas y de los óxidos comerciales usados.

Alúminas sintetizadas por el método sol-gel			Óxidos comerciales		
% másico de ZnO en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% molar Zn:Al	Nombre asignado	Material	Marca	Nombre asignado
0.00	0.00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG	<i>Bohemita</i> alúmina	Catapal B	B-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.05	0.03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 05	<i>Gamma</i> alúmina	Rhone Poulenc Industries	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.10	0.06	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 1	<i>Alpha</i> alúmina	Strem Chemicals	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.20	0.13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 2	TiO <sub>2</sub> - P25	Degussa	TiO <sub>2</sub> -P25

## 3.1 Caracterización de alúminas comerciales

### 3.1.1 Espectroscopia Infrarroja

El estudio de espectroscopia infrarroja (IR) se realizó con el fin de identificar especies adsorbidas en el material, especialmente agua adsorbida física y químicamente, por lo que sólo se caracterizó la *bohemita* alúmina ya que es el material que se utiliza principalmente para obtener las demás fases de transición del óxido de aluminio.

La espectroscopia IR se realizó a diferentes temperaturas empezando de 80 °C hasta 300 °C. El tiempo de calcinación de cada temperatura fue de 3 h.

La Fig.3.1 muestra el espectro infrarrojo de *bohemita* alúmina. Reportes de espectroscopia IR de bohemita alúmina indica que entre 750-500  $\text{cm}^{-1}$  se presentan las vibraciones de aluminio coordinado octaédricamente ( $\text{AlO}_6$ ) y entre 850-750  $\text{cm}^{-1}$  se presentan las vibraciones de aluminio coordinado tetraédricamente ( $\text{AlO}_4$ ) [104], por lo que la banda 725  $\text{cm}^{-1}$  en los espectros IR (Fig.31) corresponde a las vibraciones de aluminio coordinado octaédricamente. La vibración de flexión simétrica y asimétrica del enlace Al-OH se encuentra entre 1100-900  $\text{cm}^{-1}$  [105], en estos espectros aparece a 1069  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura de calcinación, indicando la deshidroxilación del material, sin embargo, a 300 °C aún se detectan grupos hidroxilos. A 1512  $\text{cm}^{-1}$  hay una pequeña banda que predomina entre 80 y 130 °C, esta banda es asignado principalmente a los modos de flexión de agua adsorbida [106]; a temperaturas mayores 130 °C, esta banda desaparece indicando que en el material ya no presenta agua fisisorbida. Las bandas asignadas a 3086 y 3302  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a grupos vibracionales de estiramiento del grupo O-H, las cuales son característicos de bohemita bien cristalizada [105,107,108]; de igual manera estas dos bandas disminuyen con el aumento de la temperatura hasta prácticamente desaparecer a 300 °C.

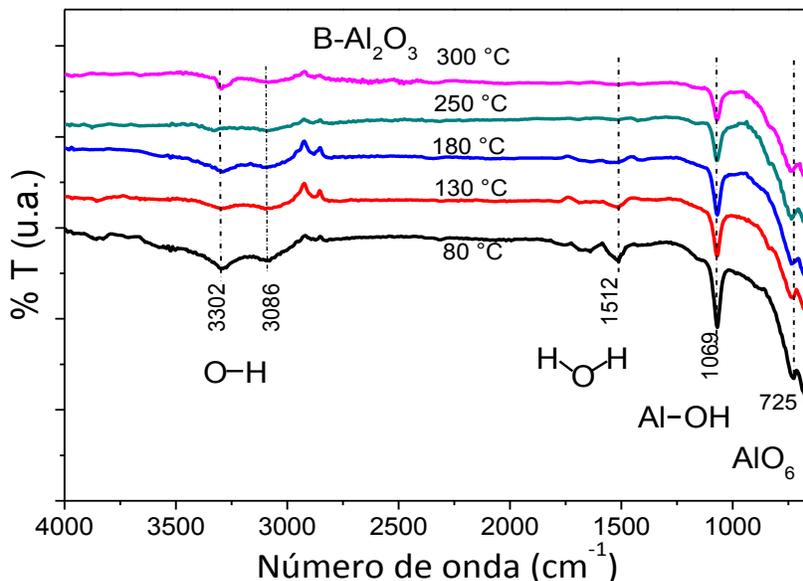


Fig.3.1 Espectros infrarrojos de bohemita alúmina a diferentes temperaturas de calcinación.

### 3.1.2 Análisis Termogravimétrico

La Fig.3.2 muestra los estudios termogravimétricos de las alúminas comerciales. Cada uno presenta comportamiento distinto. Para *gamma* y *bohemita* alúminas presentan una pérdida de masa del 7% a 120 °C atribuido a la desorción de agua. A temperaturas mayores a 120 °C la pérdida de masa es atribuida a la deshidroxilación del material [109]. La *gamma* alúmina después de 120 °C pierde 10% de masa de forma paulatina, por otro lado, *bohemita* tiene un descenso en el intervalo de 300-450 °C, seguido de la estabilización, con una pérdida de masa de 18.5% en el intervalo de temperatura de 120 a 1000 °C.

La *alfa* alúmina no presenta cambio de masa a bajas temperaturas indicando que no tiene agua físicamente adsorbida, alrededor de 300 °C presenta un descenso repentino, y en aproximadamente a 500 °C presenta otra etapa de pérdida de masa pero mucho menor que la primera. Cada etapa de pérdida de masa es atribuida a la diferente naturaleza de grupos hidroxilos que presenta el material. La pérdida de masa total debido a la deshidroxilación de *alpha* alúmina es 44%.

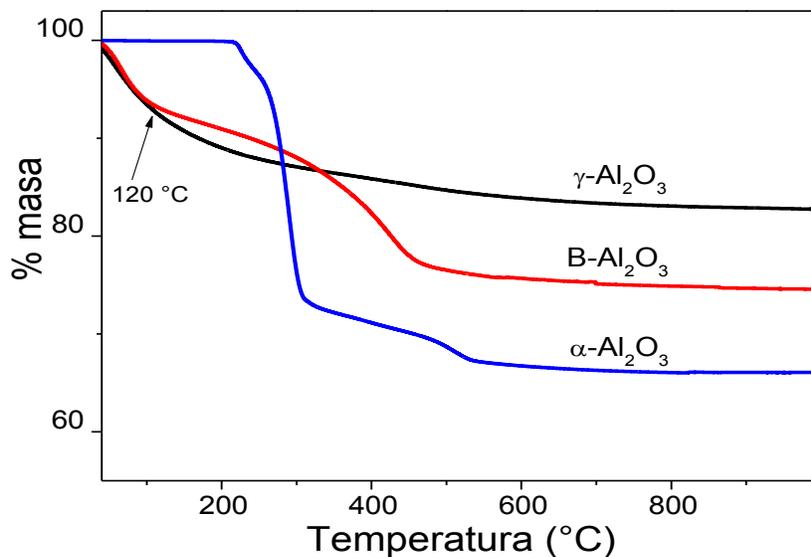


Fig.3.2 Termogramas de los óxidos de aluminio comerciales.

Los diferentes comportamientos en los materiales indican que se tienen distintas cantidades y naturaleza de agua y grupos hidroxilos y esto necesariamente afectará al proceso fotocatalítico.

### 3.1.3 Análisis Textural

Las isotermas de las alúminas comerciales se muestra en la Fig.3.3, estas corresponden a isoterma de tipo IV por presentar lazo de histéresis y por ser materiales mesoporosos [90]. Los tres materiales presentaron ciclo de histéresis tipo H3 correspondiente a sólidos formados por agregados u aglomerados que presentan poros en forma de rendijas o partículas en forma de placas con tamaños y formas no uniformes [90]. La Tabla 3.2 presenta las propiedades texturales de los óxidos de aluminio comerciales y del TiO<sub>2</sub>-P25 (isoterma no presente en este trabajo), donde se puede apreciar grandes diferencias en cuanto a área y volumen de poro. La *gamma* alúmina presentó mayor área BET (325.5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) mientras que la *alpha* alúmina tuvo menor área específica (238 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Para el TiO<sub>2</sub>-P25 presenta un área de 52.5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> que concuerda con lo reportado en la literatura.

La fase cristalina de los materiales tiene gran efecto en las propiedades texturales de los materiales debido al tratamiento térmico a que se somete al material para obtener la fase deseada. La disminución de área específica y el cambio de volumen y diámetro de poro

puede deberse al crecimiento de los pequeños cristales debido al proceso de calcinación para obtener la fase deseada [37], es por ello que *alpha* alúmina es la que presenta menor área BET debido a que esta fase se obtiene a altas temperaturas (>1000 °C).

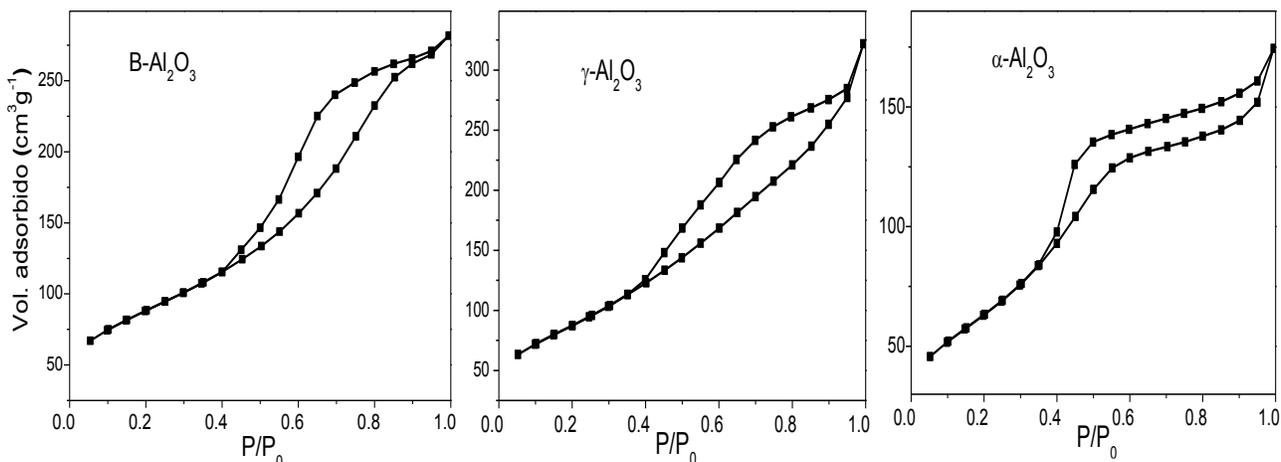


Fig.3.3 Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los óxidos de aluminio comerciales.

Tabla 3.2 Propiedades texturales de los óxidos de aluminio comerciales.

Material	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumen de poro X10 (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro promedio (Å)
B-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	315.0	4.4	40.5
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325.5	5.0	34.1
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238.4	2.7	34.1
TiO <sub>2</sub> -P25	52.5	4.8	-

### 3.1.4 Difracción de Rayos X

La Fig.3.4 muestra el difractograma de rayos X de las alúminas comerciales, en el se observa que la estructura mejor definida es la fase *bohemia* alúmina (B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que presenta difracción en 2 theta (θ) igual a 14.03, 28.43, 38.44, 49.22 y 64.90° correspondientes a los índices de Miller (020), (120), (031), (051) y (002),

respectivamente [42]. Para *gamma* alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) se observan difracción en  $2\theta$  igual a  $37.65$ ,  $45.94$  y  $67.24^\circ$  correspondiente a los índices de Miller (311), (400) y (440), respectivamente [48].

*Alpha* alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) no presenta los planos de difracción característicos a esta fase cristalina. Los picos más intensos que debió presentar, según lo reportado en la literatura [110], están representados por las líneas verdes de la Fig. 3.4. Es posible que este material presente una mezcla de fases que se forman a temperaturas cercanas al de *alpha* alúmina (el material es de uso comercial), como *gamma*, explicando así el porque se obtuvo una alta área específica y una gran pérdida de grupos hidroxilos en el TGA.

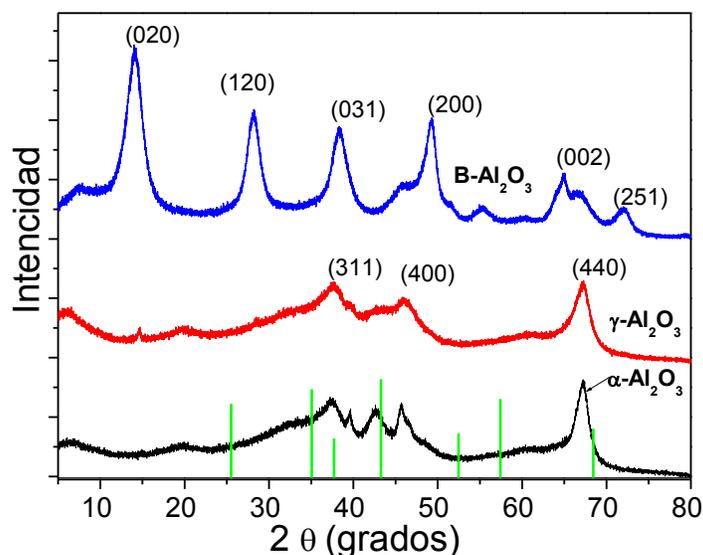


Fig.3.4 Difractogramas de rayos X de los óxidos de aluminio comerciales (las líneas color verde representa los principales picos de *alpha* alúmina según lo reportado [110]).

### 3.1.5 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

La Fig.3.5 muestra los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa (RD) de los óxidos de aluminio, además, se muestra el espectro del  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  para hacer un comparativo. Como se puede observar el espectro de UV-Vis-RD del  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  posee una mayor capacidad de absorción de radiación UV comparado con las alúminas comerciales en la región entre  $270$  y  $380$  nm. *Alpha* y *gamma* alúmina tienen un borde de absorción similar al  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , en consecuencia su energía de banda prohibida ( $E_g$ ) es similar, como se muestra en la Tabla 3.6. La *bohemita* alúmina no presenta absorbancia en toda la región

analizada.  $\text{TiO}_2$ -P25 presenta una energía de banda prohibida de 3.15 eV, que concuerda con lo reportado en la literatura [95], el borde de absorción a 380 nm son asociadas las transiciones de transferencia de carga de  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , correspondientes a la excitación de los electrones de la banda de valencia (conformado principalmente por orbitales 2p del oxígeno) a la banda de conducción (conformado principalmente por orbitales 3d del Ti) [111,112].

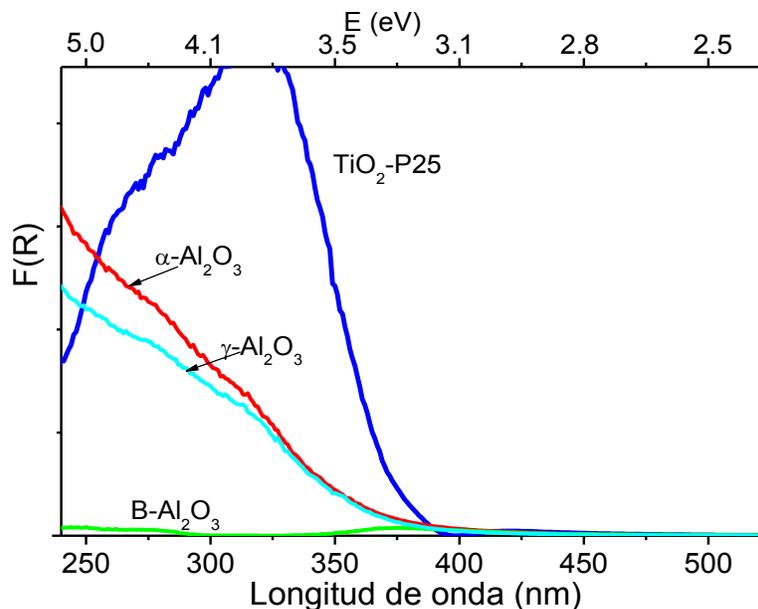


Fig.3.5 Espectroscopia UV-Vis-RD de los óxidos de aluminio comerciales y del  $\text{TiO}_2$ -P25.

El óxido de aluminio es un material aislante, con una energía de banda prohibida entre 7.0 a 14.0 eV, según la fase cristalina [17,113], que son debido a las transiciones de transferencia de carga de  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ , correspondientes a la excitación de los electrones de la banda de valencia (conformado en su mayoría por los orbitales 2p del oxígeno) a la banda de conducción (conformado en su mayoría por la combinación de los orbitales 3s y 3p del aluminio) [113-115]. Por otro lado, recientemente se han reportado que este material puede presentar energía de banda prohibida entre 2.9 a 3.6 eV [71,73,74]; el valor bajo de la energía de banda prohibida es atribuido a diferentes factores: defectos superficiales intrínsecos y estructuras insaturadas coordinativamente [16,71,73,74,].

Los defectos superficiales y estructuras insaturadas coordinativamente propician la absorción de luz en las bandas de absorción superficial intrínseca. Los óxidos dieléctricos que presentan este fenómeno muestran una disminución de la energía requerida para la

excitación de tales defectos superficiales. En la mayoría de los casos la iluminación en la banda de absorción de los defectos superficiales intrínsecos de óxidos resulta en la separación de carga y estabilización del electrón y centros huecos sobre su superficie. Tales centros son altamente reactivos y, usualmente, paramagnéticos [16].

Los defectos superficiales y estructuras insaturadas coordinativamente crea estados electrónicos localizados dentro de la banda prohibida del material, propiciando que la banda de valencia y la banda de conducción se amplíen y por consecuencia el valor del  $E_g$  disminuya [73,74]. En los óxidos metálicos, sitios de vacancia de oxígeno e intersticios de aluminio juegan el rol de defectos. Los intersticios de aluminio y vacancias de oxígeno son conocidos por ser predominantemente defectos iónicos. Los defectos donadores (vacancias de oxígeno) crea sus niveles de energía debajo de la banda de conducción, mientras que los defectos aceptores (intersticiales de aluminio) crea niveles de energía arriba de la banda de valencia [74].

Las transiciones electrónicas de los óxidos de aluminio es provocado por los defectos del material [16,73,74], tales como sitios insaturados coordinativamente, que son generados principalmente por el método de síntesis y por la deshidroxilación durante el proceso de calcinación.

## 3.2 Caracterización de los óxidos de aluminio sol-gel

### 3.2.1 Espectroscopia Infrarroja

Estudios de espectroscopia infrarroja (IR) se realizaron para el óxido de aluminio sol-gel sin dopar ( $Al_2O_3SG$ ) y dopado con 0.1% de ZnO ( $Al_2O_3SG-ZnO 1$ ) con el fin de identificar especies presentes en la superficie del catalizador y determinar la temperatura a la que predominan estos grupos funcionales. El estudio de espectroscopia infrarroja se realizó a diferentes temperaturas empezando de 80 °C hasta 300 °C. El tiempo de calcinación de cada temperatura fue de 3 h.

Las Fig.3.6 y la Fig.3.7 muestran los espectros infrarrojos de los materiales  $Al_2O_3SG$  y  $Al_2O_3SG-ZnO 1$ . Ambos espectros presentan las mismas bandas de absorción. Las bandas más intensas son las que se encuentran en 3560, 1408, 1350  $cm^{-1}$  y entre 1250

a  $600\text{ cm}^{-1}$ , las de menor intensidad son a  $1639$  y  $1512\text{ cm}^{-1}$ . La banda  $3560\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo O-H de la molécula de agua adsorbida física y químicamente [116,117]; el ensanchamiento de esta banda se debe a las diferentes naturalezas del grupo OH como formación de puente de hidrógeno y a las vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos de Al-O-H [104,116,118]. Las bandas  $1639$  y  $1512\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión asimétrico de O-H y de agua adsorbida [116,119], conforme aumenta la temperatura de calcinación estas bandas van disminuyendo ligeramente debido a la pérdida de agua adsorbida y a la deshidroxilación del material.

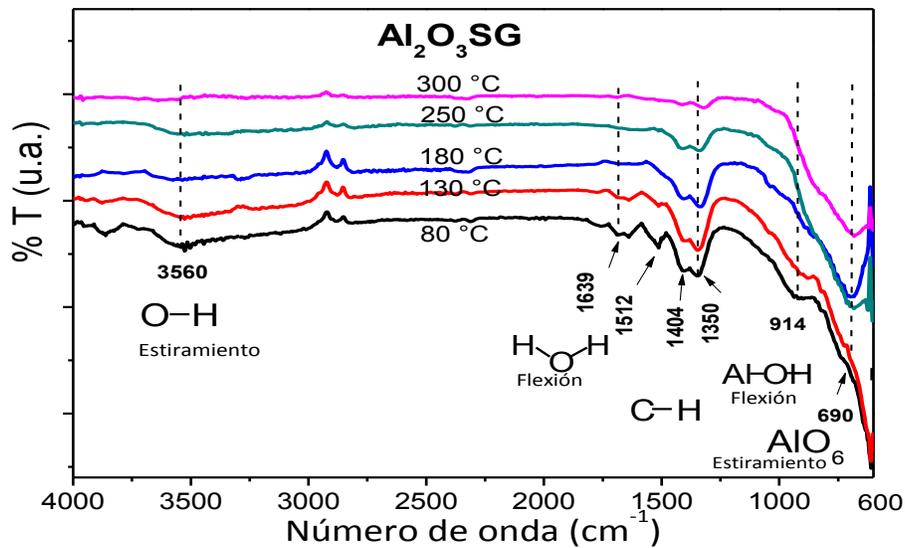


Fig.3.6 Espectros infrarrojos de alúmina sol-gel ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$ ) calcinado a diferentes temperaturas.

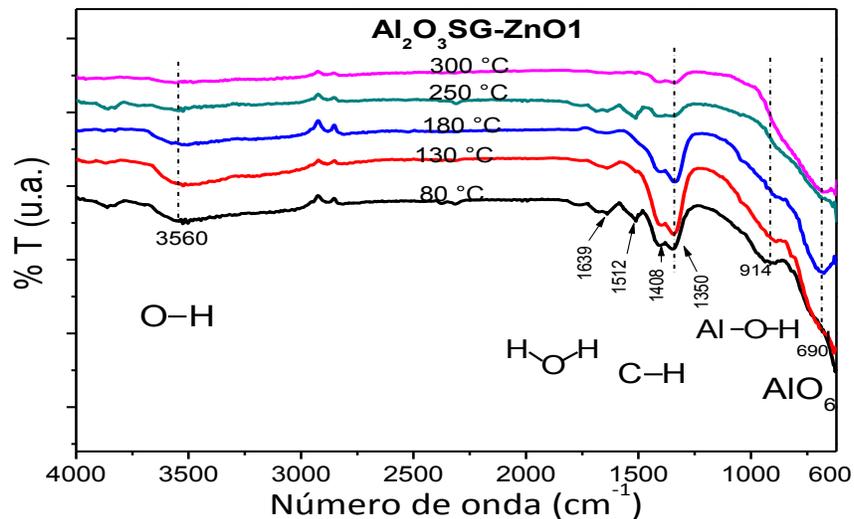


Fig.3.7 Espectros infrarrojos del material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO}$  1 calcinado a diferentes temperaturas.

Las bandas en 1408 y 1350  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones C-H de compuestos orgánicos [117,119,120], indicando que hay residuos orgánicos ya que butanol y etanol fueron utilizados en el proceso de síntesis, por lo que pequeñas cantidades se encuentran adsorbidos en la superficie del material. Con el aumento de la temperatura de calcinación estas bandas van disminuyendo gradualmente de intensidad, sin embargo aún se aprecian a 300 °C; estudios revelan que a temperaturas mayores a 400 °C estas bandas desaparecen por completo [121,122].

La vibración de flexión del enlace Al-O-H se encuentra en la región 900-1100  $\text{cm}^{-1}$ ; para el aluminio con coordinación octaédrica ( $\text{AlO}_6$ ) las vibraciones de estiramiento y de flexión se encuentran en la región 500-750  $\text{cm}^{-1}$  y 330-450  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; sin embargo para coordinación tetraédrica ( $\text{AlO}_4$ ), las vibraciones de estiramiento se encuentran en 750-850  $\text{cm}^{-1}$  y para las vibraciones de flexión están entre 250 y 320  $\text{cm}^{-1}$  [104]. Por lo que para estos materiales la banda localizada a 910  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los modos de vibración de flexión del enlace Al-O-H y para la banda localizada a 690  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento de aluminio con coordinación octaédrica.

### 3.2.2 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) de las alúminas sintetizadas por el método sol-gel a partir de alcóxidos de aluminio presenta por lo general 3 etapas, según lo reportados en la literatura [123]: 1) de temperatura ambiente a 170 °C se presenta la desorción de agua y de disolvente residual enlazados físicamente, 2) de 170 °C a 248 °C corresponde a la desorción de agua enlazado químicamente y de moléculas orgánicas presentes en el material y 3) de 248 °C a 513 °C corresponde a la deshidroxilación durante la transición de fase de bohemita a  $\gamma$ -alúmina [109,123]. Otra posible etapa es la que se presenta a temperaturas mayores a 500 °C, que es atribuido a la deshidroxilación de  $\gamma$ -alúmina cuando pasa a las siguientes fases cristalinas tales como *delta* ( $\delta$ ) y *theta* ( $\theta$ ) alúmina [123,124].

La Fig.3.8 muestra el análisis termogravimétrico de las alúminas sintetizadas por el método sol-gel. El termograma de las cuatro muestras presentan prácticamente los mismos comportamientos de pérdida de peso, por lo que se decidió poner los mismos intervalos de temperatura de cada muestra para su mejor análisis.

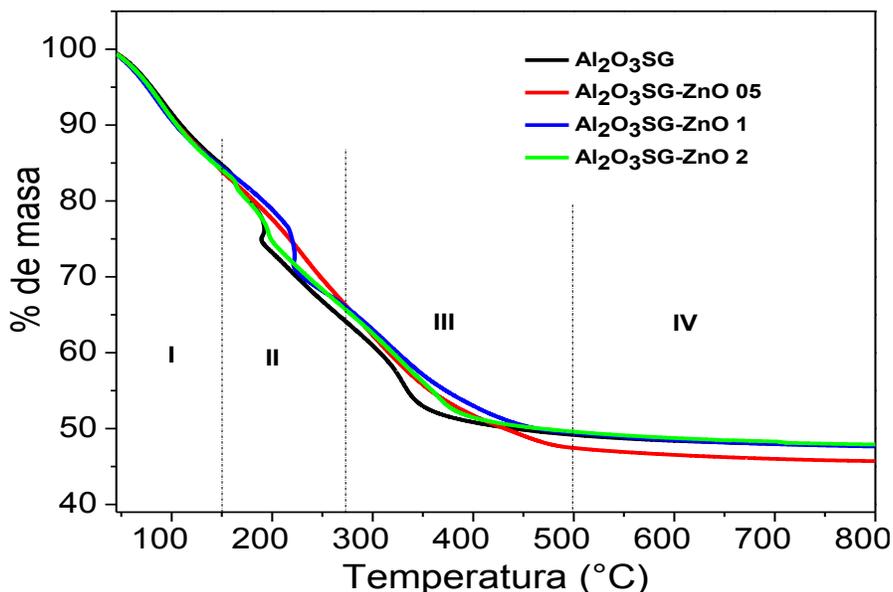


Fig.3.8 Termogramas de los materiales sintetizados por el método sol-gel.

La Tabla 3.3 muestra el porcentaje de eliminación de masa para cada uno de los materiales analizados en sus diferentes etapas de pérdida masa. En la primera etapa (comprendida en el intervalo de 40 a 150 °C) se presenta la desorción de agua adsorbida físicamente con una pérdida de masa entre 15 a 16%. En la segunda etapa (de 150 a 270 °C) se lleva a cabo la mayor pérdida de masa (~38%) atribuido a la desorción de agua enlazado químicamente, en esta misma etapa hay una caída repentina alrededor de los 200 °C que puede deberse a la remoción de compuestos orgánicos, como se muestra por espectroscopia IR (Cap. 3.2.1). En la tercera etapa (de 270 a 500 °C) se presenta la deshidroxilación del material con una pérdida de masa de aproximadamente del 17%. La última etapa (de 500 a 800 °C) hay una pérdida de masa de un poco más del 1.5% que es producto de la eliminación de grupos OH fuertemente enlazados en la superficie del material. La pérdida total de masa para los cuatro materiales fue un poco más del 52%, indicando que los materiales contienen una gran cantidad de material orgánicos y de agua adsorbida física y químicamente.

Tabla 3.3 Porcentaje de pérdida de masa en cada etapa del análisis termogravimétrico de los óxidos de aluminio sol-gel.

Etapa Material	I 40-150 °C	II 150-270 °C	III 270- 50 °C	IV 500-800 °C	% de masa total removido
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG	15.2	20.3	15.3	1.4	52.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 05	16.0	17.3	19.2	1.7	54.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 1	15.5	18.1	16.9	1.8	52.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 2	15.9	18.1	16.4	1.7	52.1

### 3.2.3 Análisis Textural

Se determinaron las propiedades texturales de los materiales calcinados a 400 °C, estudios adicionales se realizaron con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1 calcinado a diferentes temperaturas (200-600 °C) ya que fue el material que presentó mejor actividad fotocatalítica.

#### a) Materiales calcinados a 400 °C

Las isothermas de los materiales calcinados a 400 °C se muestra en la Fig.3.9. Los materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 2 presentaron isoterma tipo IV y lazo de histéresis tipo H2, característicos de materiales formados por capilares tubulares y/o por aglomerados de partículas esferoidales con tamaño y forma de poros no uniformes [90]. Los materiales Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1 y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 05 presentaron isoterma tipo IV con lazo de histéresis tipo H3 correspondiente a materiales formados por agregados u aglomerados que tienen poros en forma de rendijas o partículas en forma de placas con tamaños no uniformes [90]. El cambio de histéresis es atribuido a las bajas concentraciones de ZnO adicionados a la matriz del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante el proceso de síntesis, sin embargo cuando la alúmina se dopa con 0.2% de ZnO la isoterma es similar a la del material sin dopar.

El material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1 tiene lazo de histéresis extendido, a presiones relativas altas ( $P/P_0 > 0.9$ ) continua condensando N<sub>2</sub>, indicando la presencia de algunos macroporos. El material dopado con 0.05 y 0.10% en masa de ZnO presentan lazo de histéresis en el rango de  $P/P_0$  de aproximadamente de 0.4 a 0.95, indicando que la distribución de poro

no es homogéneo, por otro lado, el material sin dopar posee lazo de histéresis en el intervalo de  $P/P_0$  de 0.5 a 0.8 y para el material que se dopó con 0.20% en masa de ZnO su lazo de histéresis va de 0.4 a 0.75 indicando la presencia de poros relativamente homogéneos. La adición de  $Zn^{2+}$  modifica las propiedades texturales del  $Al_2O_3$ SG. A pequeñas concentraciones de  $Zn^{2+}$  (0.05 y 0.10%) induce la formación de láminas, sin embargo a concentraciones ligeramente altas (0.20% de ZnO) forma poros con cuellos muy estrechos provocando que la desorción se realice a presiones relativas menores. Los materiales  $Al_2O_3$ SG y  $Al_2O_3$ SG-ZnO 2 tienen la misma forma de poro sin embargo, la diferencia radica en la forma y tamaño del cuello de poro.

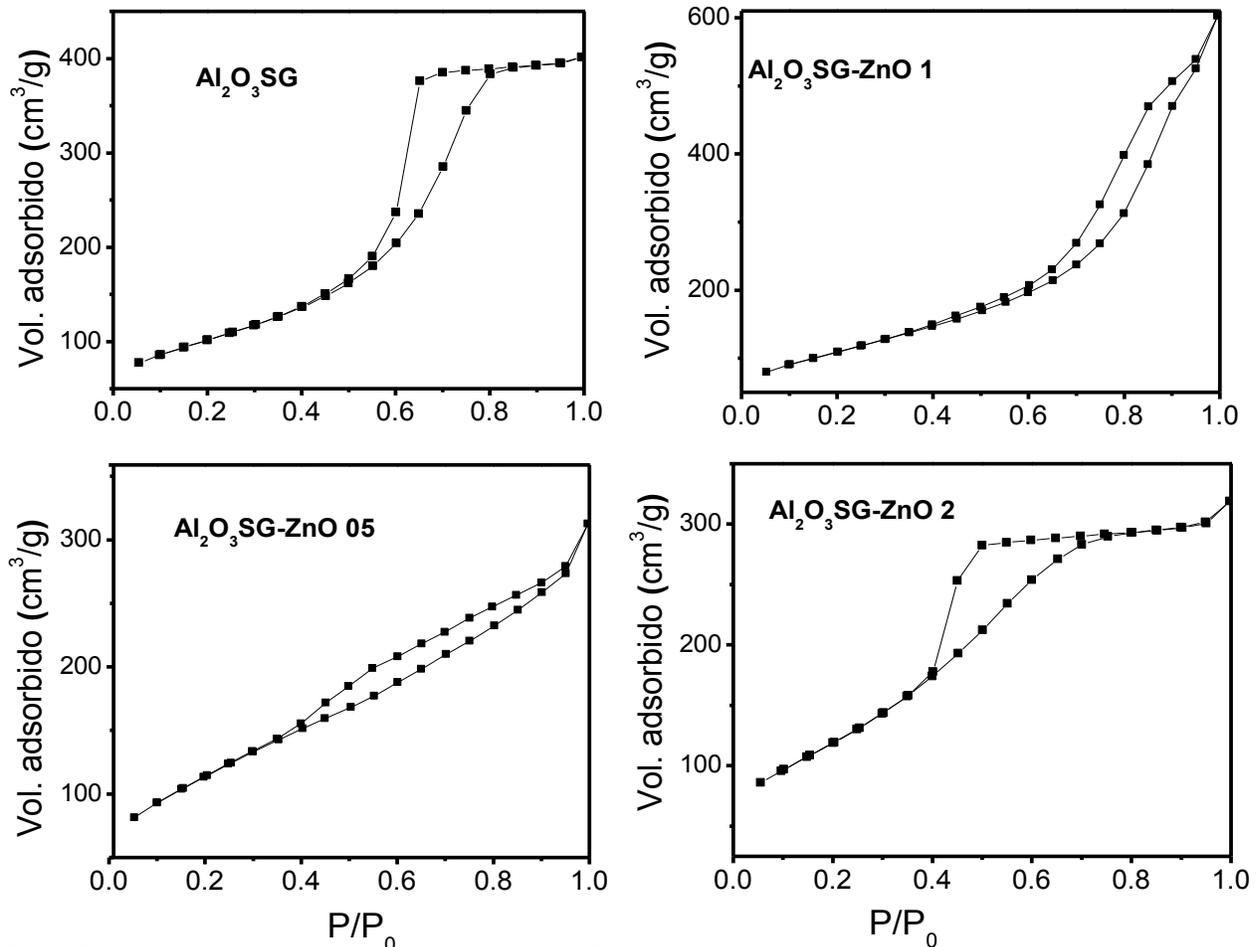


Fig.3.9 Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las muestras sintetizadas por el método sol-gel y calcinadas a 400 °C.

La Tabla 3.4 muestra las propiedades texturales de los materiales sintetizados, así como del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25. Todos los óxidos de aluminio sintetizados y calcinados a 400 °C tienen alta área específica, característico de los materiales sintetizados por el método sol-gel. El material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG fue el que tuvo mayor área BET con 475.3 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, su volumen y diámetro de poro es 5.6X10<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y 38.2 Å. La adición de pequeñas cantidades de ZnO a la matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuye ligeramente el área específica, lo mismo sucede igual con el volumen y el diámetro de poro (Tabla 3.4), excepto para el material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1 pues presentó un mayor volumen y diámetro de poro (9.3X10<sup>-1</sup> m<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y 95.6 Å). Estudios relacionados con la síntesis de óxidos de aluminio mediante trisecbutóxido de aluminio indica que el aumento del diámetro y volumen de poro, y la disminución de área está relacionado con el crecimiento del tamaño de las partículas del material [37], por lo que el material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1 puede tener un mayor tamaño de partícula que las demás muestras.

Tabla 3.4 Propiedades texturales de las alúminas sintetizadas y calcinadas a 400 °C y del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25.

Material	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumen de poro X10 (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro promedio (Å)
TiO <sub>2</sub> -P25	52.5	4.8	--
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG	475.3	5.6	38.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 05	421.4	4.8	34.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 1	401.1	9.3	95.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG-ZnO 2	453.8	4.9	34.2

### b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1 calcinado a diferentes temperaturas

La Fig.3.10 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1 calcinado de 200 a 600 °C, durante este intervalo de temperatura las isotermas fueron de tipo IV con histéresis tipo H3. A 200 °C el lazo de histéresis comienza a P/P<sub>0</sub> igual a 0.6 (punto a), conforme aumenta la temperatura de calcinación este punto se desplaza ligeramente a la derecha hasta P/P<sub>0</sub> igual a 0.7 (punto b) a una temperatura de calcinación de 700 °C, esto indica que el diámetro de poro aumenta ligeramente puesto que se necesita mayor presión para llevar a cabo la etapa de condensación.

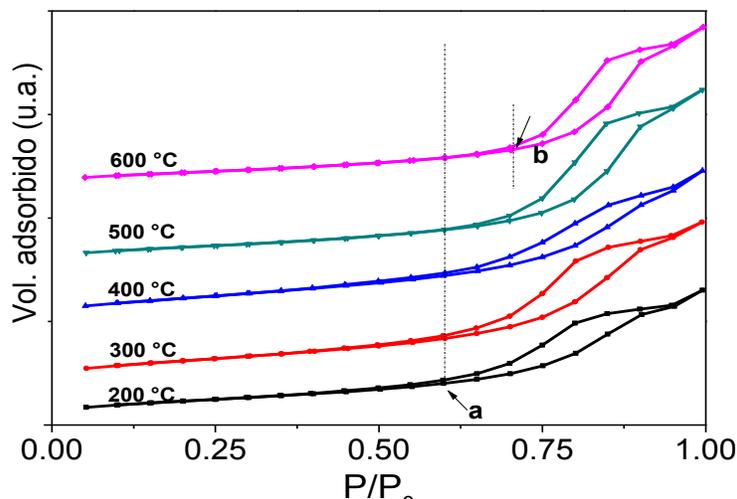


Fig.3.10 Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de la muestra  $Al_2O_3SG-ZnO$  1 calcinado a diferentes temperaturas.

La Tabla 3.5 resume las propiedades texturales del material  $Al_2O_3SG-ZnO$  1 calcinado de 200 a 600 °C. El diámetro de poro promedio va de 95.7 Å (muestra calcinada a 200 °C) a 96.1 Å (muestra calcinada a 600 °C) y el volumen de poro va de  $8.1 \times 10^{-1}$  a  $9.9 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , por otro lado, el área específica disminuye con la temperatura de calcinación de 330 a 267  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ , sin embargo, de 200 a 300 °C aumenta ligeramente el área, esto podría deberse a que esta temperatura se destapan poros cubiertos por material orgánico y agua adsorbido químicamente. El aumento del volumen y diámetro de poro, así como la disminución del área específica pueden ser atribuidos al crecimiento del tamaño de los pequeños cristales producido por el proceso de calcinación ya que cuando estos cristales se encuentran apilados el volumen y diámetro de poro aumenta en relación al tamaño de los cristales [37].

Tabla 3. 5 Propiedades texturales del material  $Al_2O_3SG-ZnO$  1 calcinado a diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinación (°C)	Área BET ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Volumen de poro X10 ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	Diámetro de poro (Å)
200	330.6	8.1	95.7
300	422.6	10.0	95.8
400	401.1	9.3	95.6
500	309.4	10.1	95.8
600	267.2	9.9	96.1

### 3.2.4 Difracción de Rayos X

Al calcinar el material fresco (xerogel) es posible formar alguna fase de transición del óxido de aluminio, como se muestra en la Fig.3.11. Cada fase presenta estructuras cristalinas diferentes.

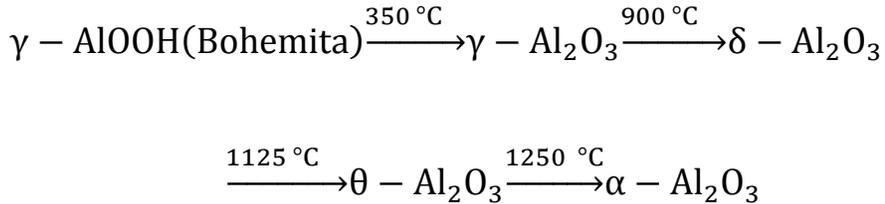


Fig.3.11 Secuencia de transformación de bohemita mediante tratamiento térmico [14].

En la Fig.3.12 a) se muestran los difractogramas de los materiales sintetizados y calcinados a 400 °C, como se puede observar los materiales no presentan difracción alguna, indicando que son prácticamente amorfos. La obtención de materiales cristalinos depende en gran medida de las condiciones de síntesis (precursores, tiempo de añejamiento, pH, etc.) [37,116,119,122,125], por lo que el material sintetizado a las condiciones realizadas no fueron las óptimas para que se formara un material con estructura cristalina. El material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$  calcinado de 200 a 600 °C tampoco presento reflexión alguna en este intervalo de temperatura indicando que son amorfos, Fig.3.12 b). El efecto de la adición de ZnO en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no se puede observar por difracción de rayos X debido a la baja concentración de ZnO añadido.

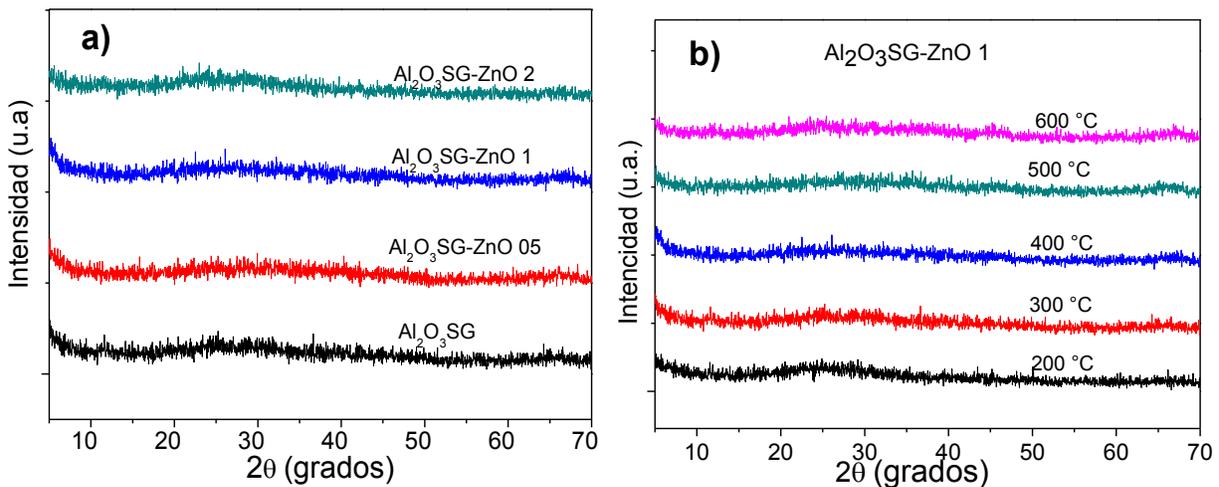


Fig.3.12 Difractogramas de rayos X de a) alúminas sol-gel calcinados a 400 °C y b) del material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$  calcinado de 200-600 °C.

### 3.2.5 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

La Fig.3.13 a) muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa (RD) de los óxidos de aluminio sintetizados, también muestra el espectro del  $\text{TiO}_2$ -P25 con el fin de hacer un comparación con los materiales sintetizados. Se observa que los materiales sintetizados así como el  $\text{TiO}_2$ -P25 tienen un borde absorción alrededor de 380 nm indicando que absorben radiación UV. Las transiciones electrónicas que presenta el  $\text{TiO}_2$ -P25 es debido a la transferencia de carga de  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ , correspondientes a la excitación de los electrones de la banda de valencia (conformado principalmente por los orbitales 2p del oxígeno) a la banda de conducción (conformado principalmente por los orbitales 3d del Ti) [111,112], mientras que las transiciones electrónicas que presentan los  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Sol-Gel se deben a los defectos del material generados principalmente por el proceso de síntesis y por la deshidroxilación durante el proceso de calcinación [71,73,74]. La adición de ZnO a la matriz de alúmina propicia la generación de defectos en el material y por consiguiente la facilidad de presentar mayor absorbancia, como se muestra a longitudes de onda menor a 325 nm (Fig.3.13a)), y por consiguiente la posibilidad de llevar a cabo proceso fotocatalíticos más eficientes.

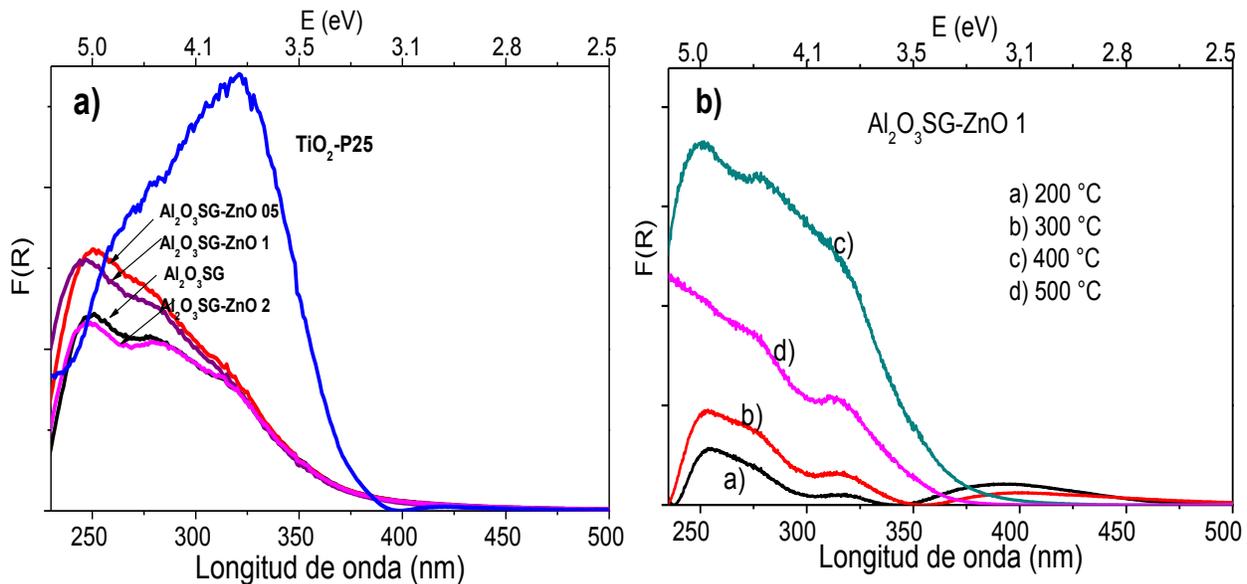


Fig.3.13 Espectros UV-Vis de reflectancia difusa a) de los materiales sintetizados (calcinaados a 400°C) y b) del material  $\text{Al}_2\text{O}_3$ SG-ZnO 1 calcinaado de 200-600 °C.

La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) fue obtenida a partir de la función modificada de Kubelka-Munk, (ec. 3.1), donde  $F(R)$  es la función Kubelka-Munk,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la luz y  $B$  es la constante de absorción [95]. De la parte lineal (en la parte donde empieza a absorber energía electromagnética) resultante al graficar  $(F(R) * h\nu)^{1/2}$  en función de  $h\nu$  se puede obtener el valor  $E_g$ .

$$F(R) * h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{ec. 3.1})$$

Los valores de la energía de banda prohibida para las alúminas sintetizadas y calcinadas a 400 °C es de alrededor 3.35 eV y para el  $\text{TiO}_2$ -P25 es de 3.20 eV. La adición de óxido de zinc (ZnO) a la matriz del óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) no modificó el borde de absorción, sin embargo favoreció ligeramente la intensidad de la función  $F(R)$  a partir de los 300 nm, indicando que pueden absorber más fotones cuya energía sea mayor o igual a 4.1 eV, Fig.3.13 a).

El efecto de la temperatura de calcinación en los materiales se observa en los espectros UV-Vis-RD del material  $\text{Al}_2\text{O}_3$ SG-ZnO 1, Fig.3.13 b); se puede ver claramente que la temperatura de calcinación modifica el espectro de absorción, siendo el material calcinado a 400 °C el que tiene el borde más cercano a la región visible. Este efecto es atribuido a la deshidroxilación del material, por lo tanto, se crean defectos en la superficie del material que propiciando las transiciones electrónicas del material cuando se hace incidir luz UV. La Tabla 3.6 presenta la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) calculada mediante la ec. 3.1 para los óxidos comerciales, alúminas sol-gel calcinados a 400 °C y para el material  $\text{Al}_2\text{O}_3$ SG-ZnO 1 calcinado de 200 a 500 °C. El material calcinado a 200 °C tiene el valor de  $E_g$  más grande (3.70 eV) y el material calcinado a 400 °C tiene el  $E_g$  más pequeño (3.35 eV). Es decir, el proceso de calcinación está ocasionando modificaciones estructurales, texturales y en consecuencia electrónicas, provocados por la pérdida de grupos hidroxilos superficiales, generando vacancias negativas ( $\text{O}^-$ ) y positivas ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), de ahí la modificación de los espectros UV-Vis-RD.

Tabla 3.6 Energía de banda prohibida de los óxidos comerciales, alúmina sol-gel y del material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$  calcinado a diferentes temperaturas.

Óxidos comerciales		Alúminas sol-gel calcinados a 400 °C		$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$ calcinado a diferentes temperaturas	
Material	$E_g$ (eV)	Material	$E_g$ (eV)	Temperatura	$E_g$ (eV)
B- $\text{Al}_2\text{O}_3$	--	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$	3.35	200 °C	3.70
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	3.40	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 05}$	3.35	300 °C	3.55
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	3.37	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$	3.35	400 °C	3.35
$\text{TiO}_2$ -P25	3.15	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 2}$	3.35	500 °C	3.40

### 3.2.6 Resonancia Magnética Nuclear

Generalmente, cuando se hidroliza tri-secbutoxido de aluminio se obtiene bohemita ( $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ ) conteniendo sólo aluminio con coordinación octaédrica ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) y cuando se calcina pierde agua para formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [98]. La calcinación viene acompañado de diferentes cambios en el material, tales como: propiedades texturales, cristalográficas, número de coordinación del aluminio, etc. El aluminio parcialmente deshidratado presenta número de coordinación tetraédrico ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ), octaédrico ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) y pentacoordinado ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ), donde la concentración de cada uno depende de varios factores, como precursores, método de síntesis así como de la temperatura de calcinación [98,123]. Con el aumento de la temperatura de calcinación los grupos hidroxilos presentes en la superficie del material son removidos gradualmente generando aluminos tetracoordinados y pentacoordinados; estos son sitios insaturados están presentes en la superficie del material y están relacionadas con las propiedades catalíticas [34] y muy probablemente con las propiedades fotocatalíticas del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [16,71].

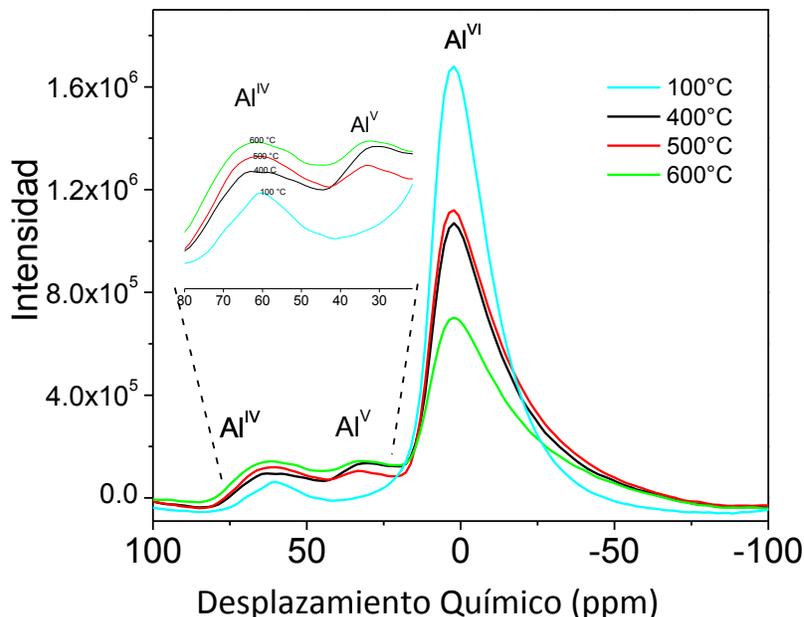


Fig.3.14 Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para el material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  y calcinado a diferentes temperaturas.

La Fig.3.14 muestra el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{27}\text{Al}$  para el material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  calcinado a diferentes temperaturas. Se observan tres diferentes coordinaciones:  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}^{\text{V}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$  en posiciones de desplazamiento químico de 62, 34 y 2 ppm, respectivamente, excepto el material calcinado a 100 °C no presentó aluminio pentacoordinado. La intensidad de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  a 100 °C es mucho mayor comparado con  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , sin embargo la presencia de aluminio tetraordinado indican la existencia de algunos defectos presentes en la superficie del óxido de aluminio. Se reportan que RMN de  $^{27}\text{Al}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentan este mismo comportamiento e indican que a temperaturas superiores de 800 °C la concentración de aluminio pentacoordinado disminuye, quedando prácticamente aluminio tetra y octacoordinado [98,101], sin embargo ello va a depender de las condiciones de síntesis y de calcinación del material.

La Fig.3.15 muestra el espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  del material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 2}$  calcinado a diferentes temperaturas. Durante este intervalo de temperatura se presentaron tres puntos máximos correspondientes al aluminio tetra, penta y octacoordinado con posiciones en 60, 35 y 3 ppm, respectivamente. Con el aumento de la temperatura de calcinación la banda correspondiente a aluminio pentacoordinado disminuye ligeramente, sin embargo las bandas correspondientes al aluminio tetra y octacoordinado permanecen prácticamente estables. La adición de ZnO a la matriz de alúmina propicia la estabilidad

de los aluminios tetra y pentacoordinados ya que prácticamente no se ven afectados por la temperatura de calcinación del material. La presencia de aluminio tetra, penta y octacoordinado indica la existencia de tres distintas densidades electrónicas altamente estables que presenta el núcleo del aluminio, esto se debe a los números de átomos de oxígenos vecinos que presentan los átomos de aluminio.

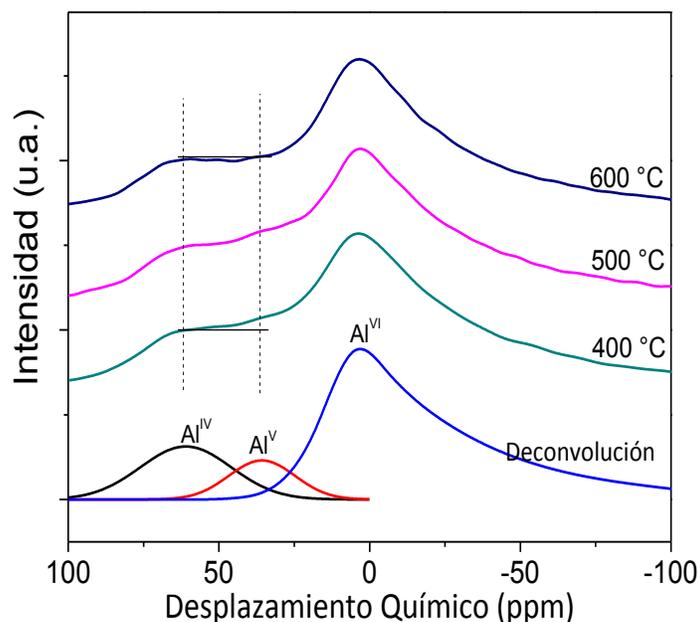


Fig.3.15 Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para el material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO 2}$  calcinado de 400-700 °C y deconvolución de espectro del material calcinado a 400 °C.

De los experimentos realizados de RMN, puede observarse que la intensidad correspondiente a  $\text{Al}^{\text{VI}}$  es mayor en todos los casos (sin importar la temperatura de calcinación) indicando que la concentración de átomos de aluminio octacoordinados es mayor que la de los átomos de aluminio tetra y pentacoordinado.

### 3.3 Actividad fotocatalítica de los óxidos de aluminio comerciales

La evaluación de la actividad fotocatalítica para los materiales se realizaron mediante la mineralización de 200 mL de una solución de fenol con concentración de 80 ppm ( $0.82 \text{ mmol L}^{-1}$ ) usando 0.2 g de catalizador. Antes de la actividad fotocatalítica las alúminas

comerciales fueron pulverizadas y tratadas térmicamente para eliminar impurezas adsorbidas. En esta sección también se muestra la actividad de la alúmina sintetizada por sol-gel ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$ ) y del catalizador  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  para hacer una comparación en cuanto a su eficiencia. Antes de encender la lámpara UV ( $\lambda=254\text{ nm}$ ) la mezcla compuesta por la solución de fenol y el catalizador se mantuvo con agitación durante una hora con el fin de que el sólido alcance el equilibrio de adsorción-desorción del contaminante, posteriormente la lámpara se encendió y la solución se mantuvo con burbujeo constante de aire (excepto donde se indique lo contrario). La duración de cada reacción fue de 6 h tomando una muestra de 3 mL de solución (mediante una jeringa que contenía integrado un filtro de nylon de diámetro de poro de  $0.45\ \mu\text{m}$ ) para determinar la concentración de fenol por espectroscopia de UV-Vis de líquidos y para determinar la cantidad de Carbono Orgánico Total (TOC por sus siglas en inglés). La concentración de fenol se determinó mediante la ley de Lambert-Beer a 269 nm.

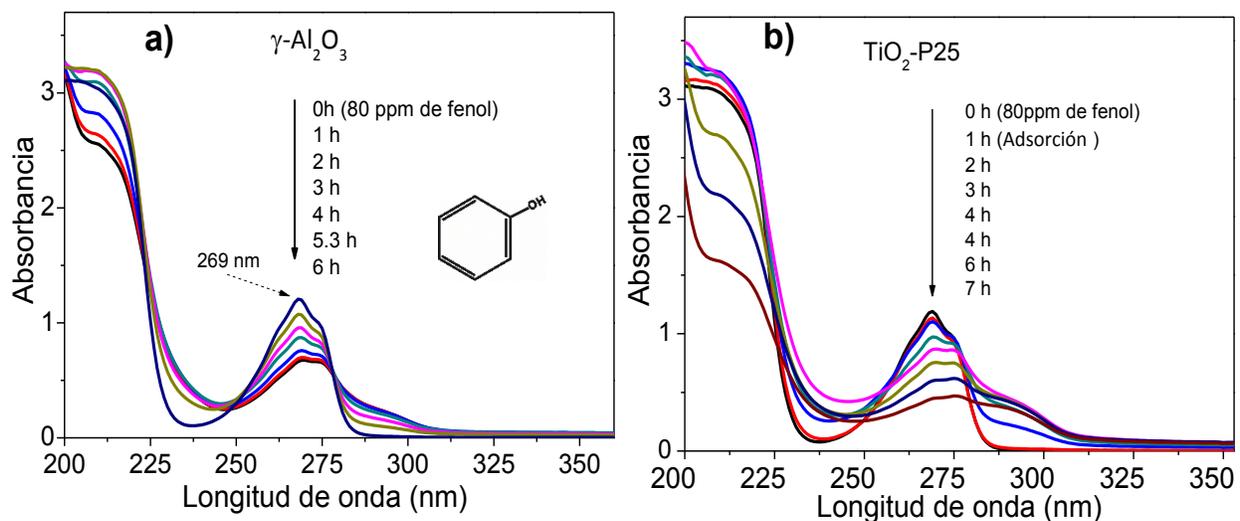


Fig.3.16 Espectro UV-Vis de fenol durante el proceso fotocatalítico empleando a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y b)  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ .

En la Fig.3.16 se presentan los espectros UV-Vis de fenol durante el proceso fotocatalítico empleando como catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . La banda 269 nm corresponde al grupo funcional OH del fenol, mientras que las bandas presentes en 184 nm (no visibles en gráfico) y 211 nm corresponden al grupo aromático. Estas bandas disminuyen con el tiempo, indicando que la concentración de fenol disminuye con el tiempo de reacción. En la Fig.3.17 se muestran gráficamente los valores de las absorbancias de fenol a 269 nm empleando los

diferentes alúminas comerciales,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  (calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) y el  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Como se puede observar, durante el proceso de adsorción las alúminas prácticamente no adsorben fenol, mientras que el  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  adsorbe ligeramente.

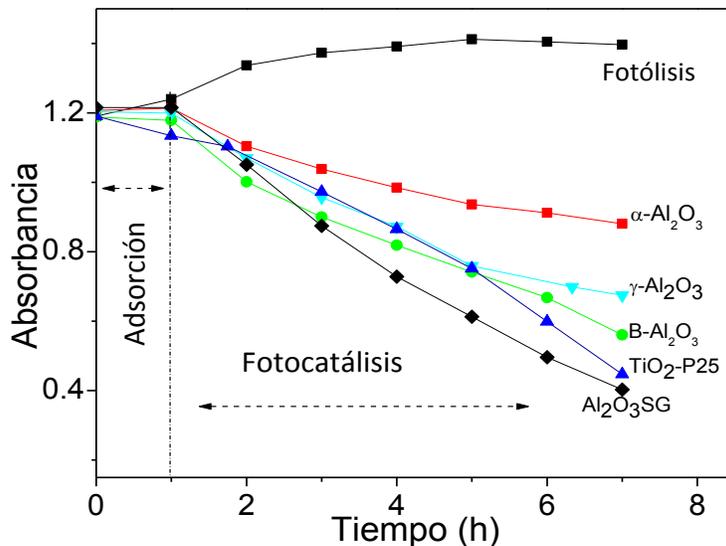


Fig.3.17 Absorbancia de fenol a 269 nm durante el proceso fotocatalítico con 1 h de adsorción y 6 h de fotocatalítis empleando alúminas comerciales,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  y  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ .

La Fig.3.18 muestra las concentraciones relativas ( $C/C_0$ ) de fenol en la solución en función del tiempo de reacción. Todos los materiales tienen actividad fotocatalítica siendo el  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  el que presenta mayor actividad y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  la de menor actividad. En la misma figura se observa una prueba de fotólisis (radiación de la solución sin catalizador) para determinar si es posible eliminar fenol sólo con luz ultravioleta. Los resultados mostraron un pequeño incremento a 269 nm, indicando que la molécula sufre un tipo de modificación electrónica en su estructura o formación de algún intermediario (como hidroquinona, catecol, etc.); con este estudio se determinó que mediante luz UV ( $\lambda=254\text{ nm}$ ) no es posible eliminar fenol en medio acuoso.

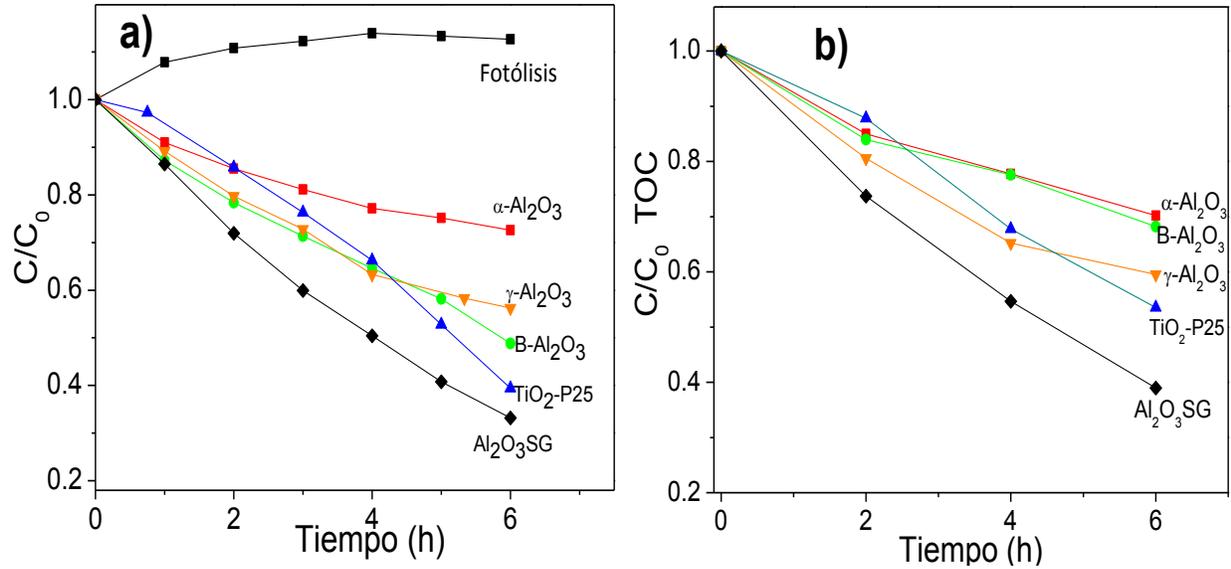


Fig.3.18 a) Concentración relativa de fenol calculado por UV-Vis de líquidos y b) concentración relativa de carbono orgánico total durante el proceso fotocatalítico.

La cantidad de TOC disminuye paulatinamente conforme el tiempo de reacción, indicando que parte del material orgánico se descompone en  $CO_2$  y  $H_2O$ , Fig.3.18 b). El material que presenta mayor disminución de TOC es el  $Al_2O_3SG$ , con un 58.7%, seguida de  $TiO_2-P25$  con 46.8% (Tabla 3.7).

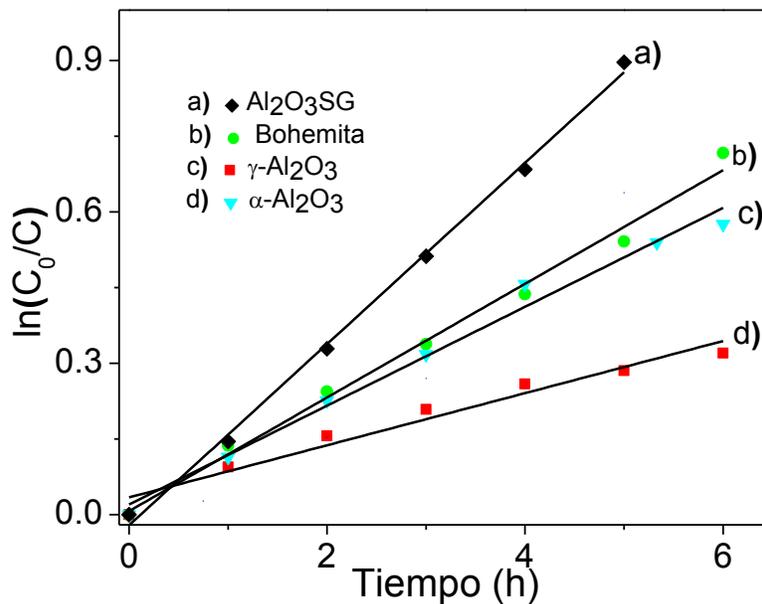


Fig.3.19 Cinética de reacción en la eliminación de fenol empleando alúminas comerciales y  $Al_2O_3SG$ .

Todos los materiales analizados se ajustaron a una cinética de reacción de pseudo-primer orden, como se muestra en la Fig.3.19, donde la pendiente de la recta es la constante de velocidad aparente de reacción (k). Los parámetros cinéticos y el porcentaje de eliminación de fenol durante las 6 h de reacción se muestran en la Tabla 3.7. El porcentaje de eliminación de fenol calculado por UV-Vis es mayor que el determinado por TOC, indicando que la diferencia corresponde a intermediarios que no son detectados por espectroscopia UV-Vis de líquido.

Tabla 3.7 Parámetros cinéticos de reacción y porcentaje de eliminación de fenol a 6 h de reacción empleando alúminas comerciales,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  y  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ .

Material	$k \times 10^2$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	% de fenol eliminado*	% de mineralización†
B- $\text{Al}_2\text{O}_3$	11.3	6.1	51.2	31.8
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	9.8	7.0	43.8	40.5
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	5.2	13.3	27.4	29.8
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$	17.9	3.9	66.8	58.7
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	12.9	5.3	61.8	46.8

\*Determinado por UV-Vis

† Determinado por TOC

El orden de mineralización de fenol es el siguiente:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG} > \text{TiO}_2\text{-P25} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{B-Al}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Tabla 3.7 y Fig.3.20), con base a los resultados se concluye que la fase cristalina que presenta el óxido de aluminio tiene gran influencia en la actividad fotocatalítica, siendo la *gamma* alúmina la que presentó mayor actividad de los óxidos de aluminio comerciales y la *alfa* alúmina la de menor actividad fotocatalítica. La actividad fotocatalítica de los óxidos de aluminio es atribuida a la capacidad de presentar transiciones electrónicas en presencia de luz UV (como se observó por UV-Vis-RD) inducidas por los defectos estructurales en los materiales provocadas por las pérdidas de  $\text{H}_2\text{O}$  estructural durante el proceso de calcinación.

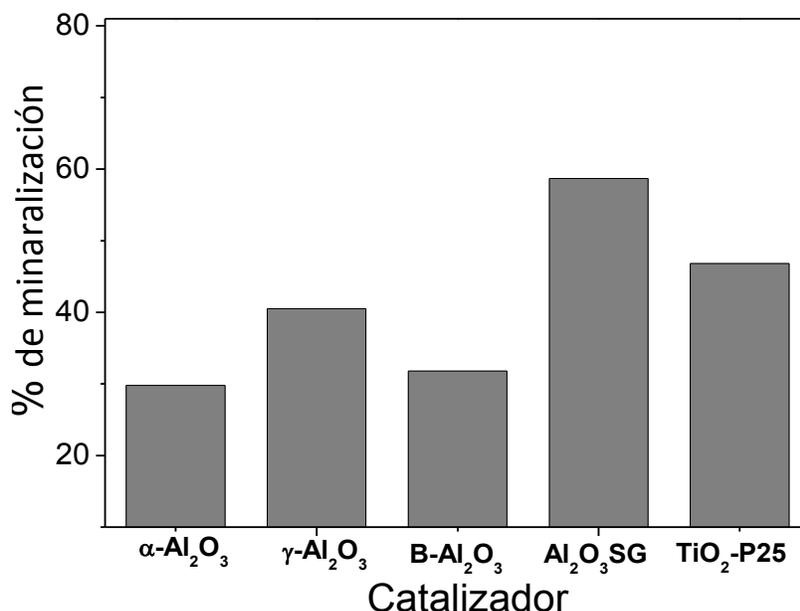


Fig.3.20. Porcentaje de mineralización de 80 ppm de fenol durante el proceso fotocatalítico empleado alúminas comerciales,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ SG (calcinado a 400 °C) y  $\text{TiO}_2$ -P25.

### 3.4 Actividad fotocatalítica de los óxidos de aluminio sol-gel

En esta sección se presenta la actividad fotocatalítica de los óxidos de aluminio sintetizados por el método sol-gel dopado con ZnO. Se utilizó 200 mL de una solución de 80 ppm de fenol ( $0.82 \text{ mmol L}^{-1}$ ) y 0.2 g de catalizador, excepto donde se especifique otra cantidad. Los experimentos que se realizaron son: evaluación de los materiales calcinados a 400 °C, evolución del material  $\text{Al}_2\text{O}_3$ SG-ZnO1 calcinado a diferentes temperaturas (200-500 °C), primeros ciclos de reuso del material  $\text{Al}_2\text{O}_3$ SG calcinado a 400 °C, efecto del pH y oxígeno durante el proceso fotocatalítico y variación de la cantidad de catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3$ SG calcinado a 400 °C.

#### 3.4.1 Efecto de la temperatura de calcinación

Estudios relacionados con la actividad fotocatalítica del óxido de aluminio sintetizado por el método sol-gel revelan que el material calcinado a 400 °C presenta la mayor eficiencia fotocatalítica, y la de menor actividad se presenta cuando se calcinado a 100 °C [71], es por esto que los materiales sintetizados se calcinados a 400 °C.

En esta sección también se muestran los resultados del material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$  calcinados a diferentes temperaturas ya que fue el que presentó la mejor actividad fotocatalítica comparado con los demás óxidos calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

### a) Materiales calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$

En la Fig.3.21 se muestran los espectros UV-Vis de fenol durante el proceso fotocatalítico empleando óxidos de aluminio sol-gel ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$ ) y óxido de aluminio dopado con 0.1% en masa de ZnO ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO1}$ ). Las bandas del fenol disminuyen paulatinamente con el tiempo de reacción; se puede observar una diferencia con el material dopado con ZnO dado que las bandas en todo el intervalo de absorción se reducen más rápido que el material sin dopar.

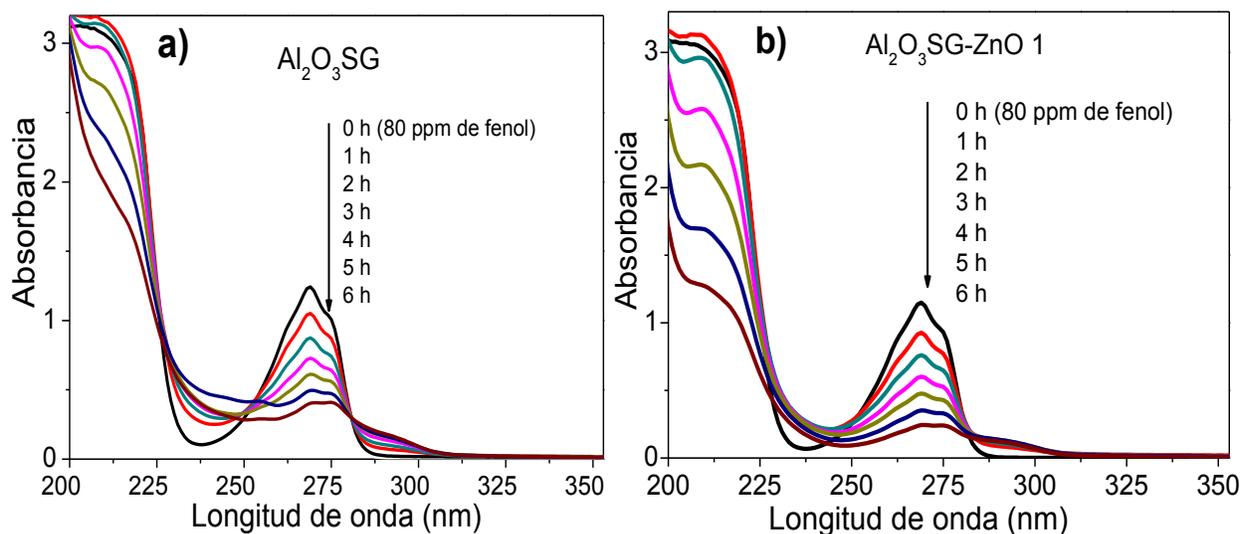


Fig.3.21 Espectro UV-Vis de fenol durante el proceso fotocatalítico empleando a)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  y b)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$  calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Las concentraciones relativas de fenol en función del tiempo se presentan en la Fig.3.22 a), se puede ver que los materiales sintetizados por el método sol-gel presentan mejor actividad para degradar fenol en presencia de luz UV que el tradicional  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Cuando se dopa la alúmina con ZnO la actividad fotocatalítica se ve mejorada. En la misma figura se representa un experimento de adsorción utilizado el material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$ , de este experimento se reafirma que el material no adsorbe fenol, este mismo fenómeno también se observa en las demás alúminas sintetizadas y las alúminas comerciales (experimentos no mostrados aquí).

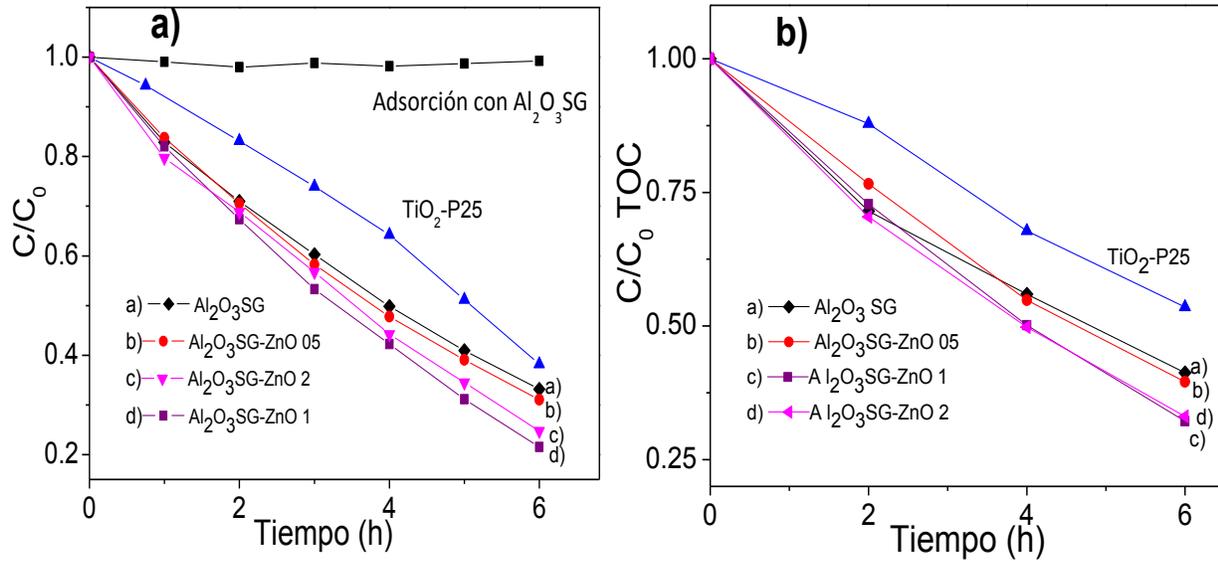


Fig.3.22 a) Concentración relativa de fenol determinado por UV-Vis de líquido y b) concentración relativa de TOC durante la actividad fotocatalítica empleando óxidos de aluminio dopado con ZnO.

La Fig.3.22 b) muestra la concentración relativa de carbono orgánico total (TOC) en función de tiempo de reacción empleando los diferentes óxidos de aluminio sol-gel, su comportamiento es similar al de la Fig.3.22 a), indicando que el proceso de mineralización está ocurriendo durante el proceso fotocatalítico.

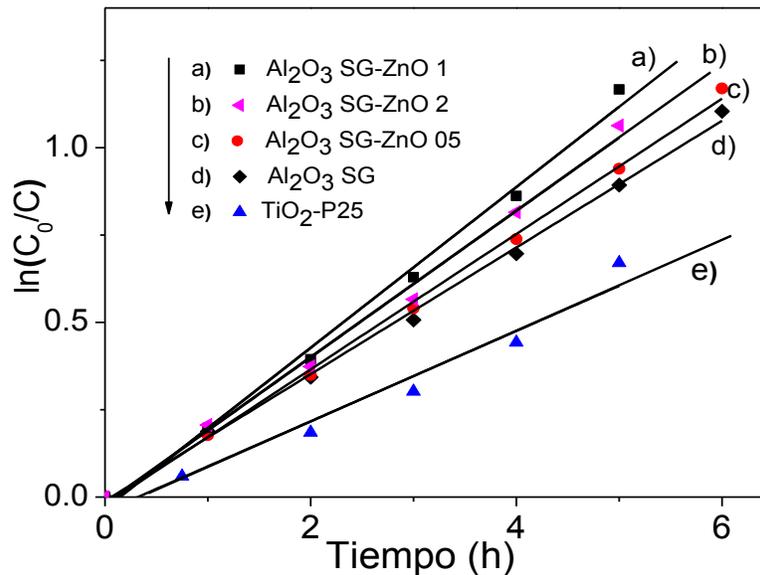


Fig.3.23 Cinética de reacción empleando óxidos de aluminio sol-gel dopado con ZnO (calcinados a 400 °C).

La actividad fotocatalítica se ajustó a una reacción de pseudo-primer orden, como se muestra en la Fig.2.23, donde la pendiente es la constante de velocidad aparente de reacción. Los parámetros cinéticos y el porcentaje de eliminación de fenol de la alúmina pura y las alúminas dopadas con ZnO (calcinados a 400 °C) se presentan en la Tabla 3.8; de estos materiales  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  presenta menor actividad fotocatalítica, tiene una constante de velocidad de  $17.9 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  y logra eliminar el 66.8% de fenol, mientras que el  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$  fue el que presenta mejor actividad fotocatalítica, teniendo una constante de velocidad de  $23.0 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  y logra eliminar el 78.8% de fenol, resultando ser 17% mejor que el material sin dopar. A concentraciones bajas de ZnO la actividad fotocatalítica se ve mejorada, sin embargo para el material que se dopó con 0.20% ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 2}$ ) es ligeramente menor que el material dopado con 0.10% ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}$ ). Este efecto podría deberse que a concentraciones  $\geq 0.2\%$  en masa de ZnO la recombinación del par electrón-hueco es más rápido y por consiguiente la formación de menos radicales  $\text{HO}^\bullet$ .

En la Fig.3.24 se visualiza mejor el porcentaje de mineralización de fenol durante 6 h de reacción, se puede observar que los materiales dopados con ZnO son los que presentan mejor eficiencia, y que todas las alúminas sol-gel tienen mejor actividad que el  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , siendo el material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  25% mejor que el  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , para el menor de los casos.

Tabla 3.8 Parámetros cinéticos de la actividad fotocatalítica y porcentaje de eliminación de fenol con 6 h de reacción empleando alúminas sol-gel dopado con ZnO.

Catalizador	$k \times 10^2$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	% de fenol eliminado*	% mineralización <sup>†</sup>
<b><math>\text{TiO}_2\text{-P25}</math></b>	12.9	5.3	61.8	46.8
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}</math></b>	17.9	3.9	66.8	58.7
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 05}</math></b>	19.4	3.6	69.2	62.2
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 1}</math></b>	23.0	3.0	78.8	67.5
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO 2}</math></b>	20.9	3.3	75.2	66.9

\* Determinado por UV-Vis

† Determinado por TOC

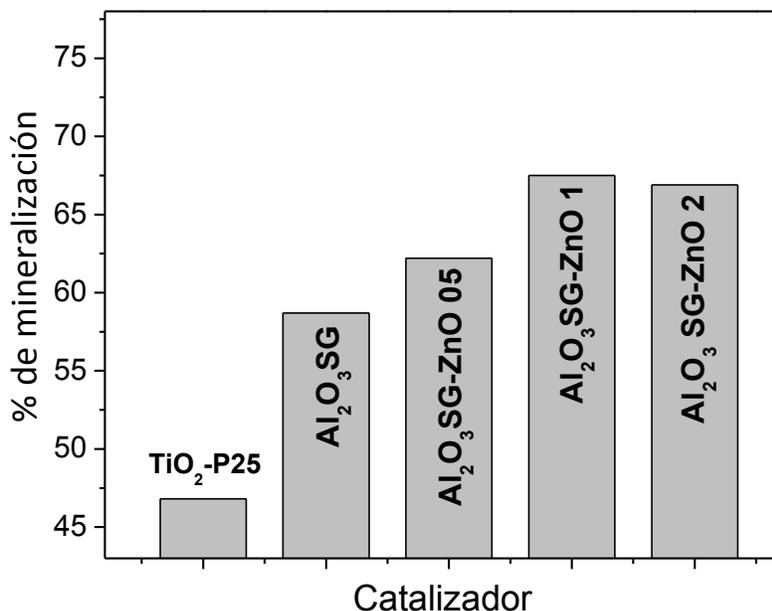


Fig.3.24 Porcentaje de mineralización de fenol empleando alúminas sol-gel dopados con ZnO.

### b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1 calcinado a diferentes temperaturas

Como se observó en secciones anteriores, dependiendo de la temperatura de calcinación los materiales presentan diferentes cambios importantes tales como: texturas, número de coordinación del átomo de aluminio y entre la más importante, para nuestro caso, la modificación del borde de absorción mostrado por el estudio de UV-Vis-RD. A partir de estos cambios se esperaría ver diferente comportamiento de actividad fotocatalítica dependiendo de la temperatura de calcinación del material.

El material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1 fue el que presentó mejor actividad fotocatalítica cuando los sólidos fueron calcinados a 400 °C, por lo que se decidió realizar un estudio de la variación de la temperatura de activación del material, con el fin de averiguar si existe algún cambio en la eficiencia para la eliminación de fenol; para lo cual, muestras del material fresco se calcinaron a 200, 300, 400 y 500 °C durante 3 h.

La Fig.3.25 muestra los resultados de la actividad fotocatalítica para las diferentes temperaturas de calcinación del material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG-ZnO 1, se puede observar que la concentración relativa de fenol disminuye con el tiempo de reacción, esto sucede igual con el TOC, Fig.3.25 a) y b).

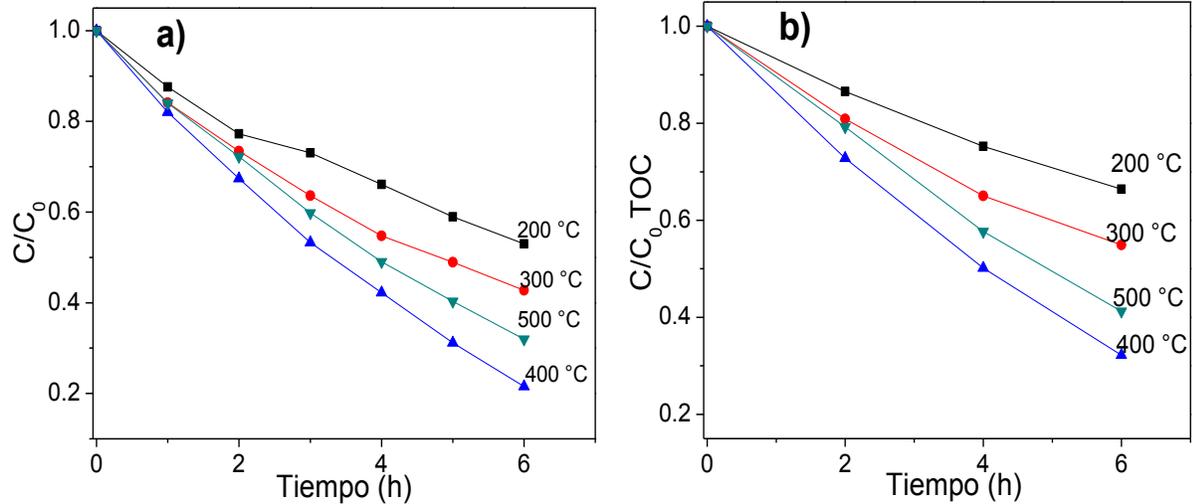


Fig.3.25 a) Concentración relativa de fenol y b) concentración relativa de carbono orgánico total (TOC) durante el proceso fotocatalítico empleando el material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO}$  1 calcinado de 200 a 500 °C.

Como es de esperarse, la temperatura a la que se sometieron los materiales antes de su uso influyó significativamente en el porcentaje de la eliminación del fenol (Fig.3.25), el material con mayor eficiencia fue el que se calcinó a 400 °C, con una mineralización de 67.8% (Tabla 3.9), seguida del material calcinado a 500 °C con una mineralización de 58.7%, por otro lado, el que presentó menor eficiencia fue el que se calcinó a 200 °C con una mineralización de 33.6% después de 6 h de reacción. Al igual que en la sección 3.3 y 3.4.1a) la actividad fotocatalítica siguió una cinética de reacción de primer orden, como se muestra en la Fig.3.26, donde la pendiente es la constante de velocidad de reacción ( $k$ ).

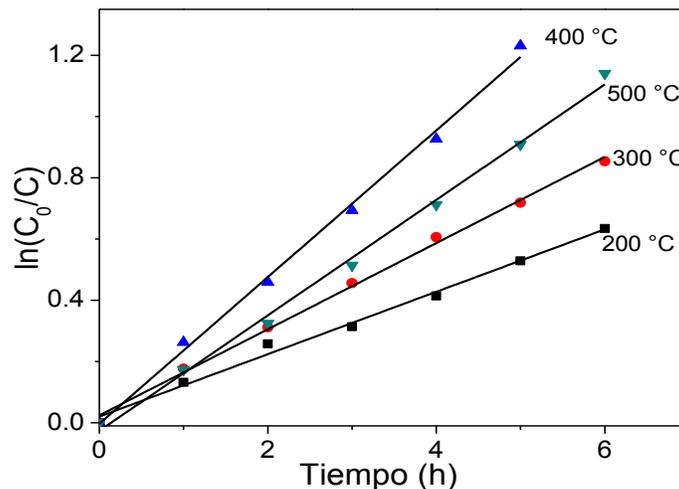


Fig.3.26 Cinética de reacción para la eliminación de fenol empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO}$  1 calcinado de 200 a 500 °C.

La Tabla 3.9 resume los parámetros cinéticos de las reacciones utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO}$  1 calcinado a diferentes temperaturas; como se puede observar la eficiencia fotocatalítica aumenta con la temperatura de calcinación, hasta llegar a un punto máximo correspondiente a 400 °C, después de esta temperatura la actividad disminuye ligeramente, como se muestra con el material calcinado a 500 °C, este comportamiento está relacionado con la energía de banda prohibida, ya que el material calcinado a 400 °C le corresponde una  $E_g$  de 3.35 eV que es menor a los demás materiales (Tabla 3.6). El material calcinado a 400 °C tiene una constante de velocidad de  $23.0 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  con un tiempo de vida media del fenol de 3.0 h, mientras que el material con menor actividad (calcinado a 200 °C) presentó un constante de reacción y un tiempo de vida media de  $10.2 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  y 6.6 h, respectivamente, que es 50% menor que el material calcinado a 400 °C.

La calcinación de los materiales genera diferentes grados de coordinación del aluminio en la superficie del material (como lo demuestra los estudios de RMN), que a su vez modifica la energía de banda prohibida (como se observó por UV-Vis-RD) propiciando así diferentes comportamientos fotocatalíticos del material. Una posible explicación de la disminución de la actividad fotocatalítica en el material estabilizado a temperatura superior a 400 °C podría deberse a la existencia de segregación y/o crecimiento de las partículas de ZnO, provocando la pérdida de la fotoactividad. Otro posible factor sería la pérdida de especies que facilitan la generación de radicales  $\text{HO}^\bullet$  o bien al cambio de la estructura que lo facilita.

Tabla 3.9 Parámetros cinéticos y porcentaje de eliminación del fenol durante 6 h de reacción empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO}$  1 calcinado de 200 a 400 °C.

Temperatura (°C)	$k \times 10^2$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	% de fenol eliminado*	% de mineralización†
200	10.2	6.8	47.0	33.6
300	14.0	4.9	57.3	45.1
400	23.0	3.0	78.4	67.8
500	18.9	3.7	68.0	58.8

\* Calculado por UV-Vis de líquido

† Calculado por TOC

### 3.4.2 Efecto del oxígeno y primeros ciclos de reacción empleando $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$

#### Efecto del oxígeno

Existen diferentes parámetros que influyen en la velocidad de reacción para la eliminación de contaminantes altamente tóxicos en medio acuoso utilizando materiales semiconductores, entre ellos se encuentra el uso de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) [126]. Se ha demostrado que la presencia de  $\text{O}_2$  durante el proceso fotocatalítico empleando materiales semiconductores mejora significativamente la velocidad de reacción, a partir de esto y conociendo otros parámetros que afectan la reacción es posible elucidar un mecanismo de reacción, para lo cual se realizó un experimento donde se disminuye la cantidad de  $\text{O}_2$  disuelto en la solución contaminante con el fin de averiguar si la reacción es dependiente del  $\text{O}_2$ .

Para eliminar la mayor parte de  $\text{O}_2$  durante la reacción, el agua con la que se preparó la solución de fenol se puso a ebullición (a  $95^\circ\text{C}$ ) por 3 h, posteriormente se burbujeó con nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) durante 3 h. Para evitar que el oxígeno se disolviera durante el proceso fotocatalítico debido a la agitación se burbujeó con  $\text{N}_2$  durante todo el proceso de reacción. Para la reacción se empleó el material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$ .

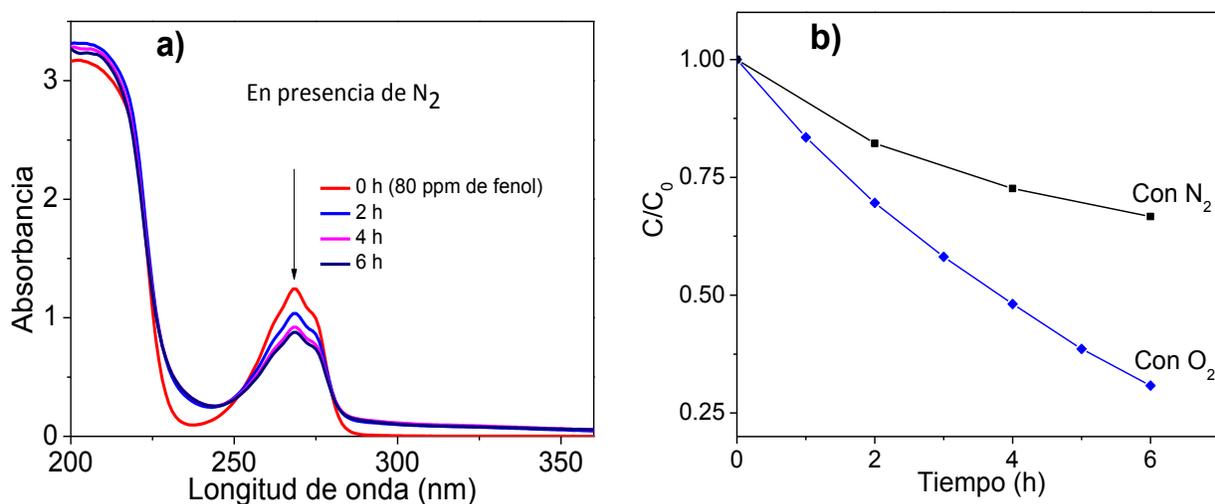


Fig. 3.27 a) Espectro UV-Vis de fenol durante el proceso fotocatalítico en presencia de  $\text{N}_2$  y sin burbujear  $\text{O}_2$  y b) concentración relativa de fenol en presencia de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ .

La Fig.3.27 a) muestra el espectro UV-Vis de fenol durante el proceso fotocatalítico con N<sub>2</sub> (y sin burbujear O<sub>2</sub>), se puede ver que la banda a 269 nm (relacionada con el grupo funcional OH del fenol) disminuye ligeramente con el tiempo de reacción, sin embargo la banda a 211 nm (relacionada con el grupo aromático del fenol) presenta una ligera disminución durante las 6 h de reacción, indicando que el proceso fotocatalítico se alenta significativamente.

La diferencia del efecto de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> disuelto en la solución de fenol durante la reacción se ven claramente en la Fig.3.27 b). Como se puede observar la presencia de O<sub>2</sub> es necesario para obtener una mayor eficiencia en la eliminación del contaminante. La reacción se ajustó a una cinética de reacción de primer orden, los parámetros cinéticos se muestran en la Tabla 3.10, donde la constante de velocidad y el tiempo de vida media del fenol usando N<sub>2</sub> es  $6.7 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  y 10.4 h, respectivamente, mientras para la reacción donde se empleó O<sub>2</sub> la constante de velocidad y el tiempo de vida media del fenol es de  $17.9 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  y 3.7 h, respectivamente. Cuando se usa N<sub>2</sub> se elimina 33.4% de fenol y en presencia de O<sub>2</sub> se logra eliminar hasta 66.8%, que es dos veces más rápidos que cuando se usa N<sub>2</sub>, por lo que se concluye que la presencia del oxígeno durante el proceso fotocatalítico es muy importante, además de que se encuentra involucrado en el mecanismo fotocatalítico para la mineralización de fenol.

### Primeros ciclos de reacción

Un buen catalizador no debe perder significativamente la actividad catalítica durante varios ciclos de reacción, ya que si se vuelve a reutilizar puede contribuir en disminuir los costos de operación del proceso, esta es la razón por lo que al material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG se le realizó algunos ciclos de actividad fotocatalítica para analizar la eficiencia después de varios ciclos de uso. La parte experimental consistió en utilizar el mismo catalizador en cada ciclo, el cual fue previamente recuperado de una reacción anterior. Para la reacción se utilizó 0.2 g de catalizador y entre cada uso se reactivó a 400 °C. Se reactivó nuevamente a 400 °C entre cada ciclo ya que el material secado a 120 °C no presento buena actividad fotocatalítica (experimentos no mostrados en este trabajo). En cada reacción se utilizó 200 mL de una solución de fenol a 80 ppm y se burbujeo oxígeno.

Los resultados de las reacciones para los primeros tres ciclos se muestran en la Fig.3.28, como se puede observar la concentración relativa de fenol disminuye con el tiempo de reacción, sin embargo, no presentan el mismo comportamiento ya que entre cada ciclo hay una disminución de la eficiencia del material.

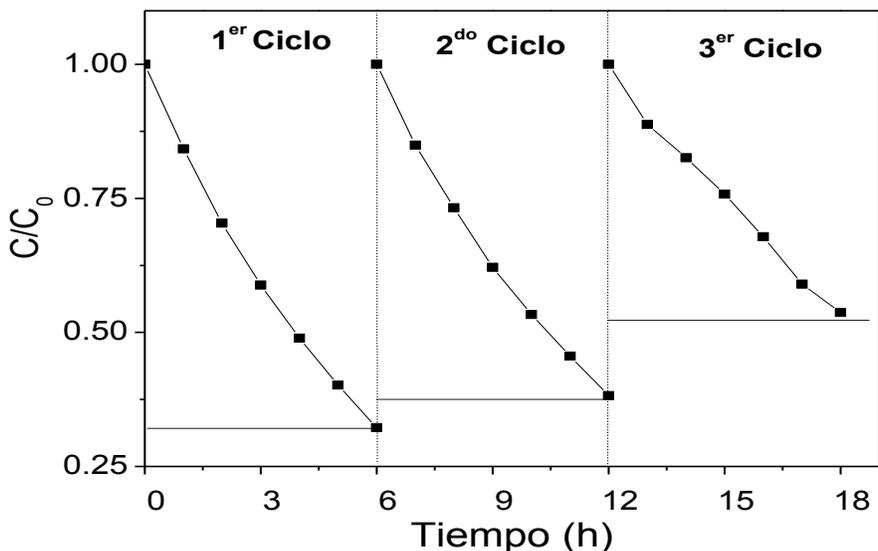


Fig.3.28 Concentración relativa de fenol para los primeros tres ciclos empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

La actividad fotocatalítica siguió una cinética de reacción de primer orden, como se muestra en la Fig.3.29, donde los parámetros cinéticos se presentan en la Tabla 3.10. La constante de velocidad de reacción para el primer ciclo es de  $17.9 \times 10^{-2}\text{ h}^{-1}$ , mientras para el segundo y tercer ciclo es de  $15.9 \times 10^{-2}$  y  $10.3 \times 10^{-2}\text{ h}^{-1}$ , respectivamente. El tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) de fenol en el primer ciclo es 3.7 h mientras que para el segundo y tercer ciclo es de 4.4 y 6.7 h, respectivamente.

La Tabla 3.10 presenta el porcentaje de eliminación de fenol para los primeros ciclos usando el material  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$ , para el primer ciclo hay un eliminación 66.8%, mientras que para el segundo y tercer ciclo la eliminación es de 61.8 y 46.4%, respectivamente, por lo que el material pierde una efectividad del 30.5% entre el primer y tercer ciclo. En todos los casos el porcentaje de mineralización es menor que el porcentaje calculado por UV-Vis de líquido indicando la presencia de intermediarios en la solución remanente. La pérdida de la eficiencia entre cada ciclo puede deberse a la desactivación del material debido a agentes adsorbidos en la superficie del material que no son fácilmente eliminados durante el proceso de reactivación o a la pérdida de sitios activos, generados

durante la deshidroxilación, considerando que la alúmina es altamente hidroxilada en presencia de H<sub>2</sub>O.

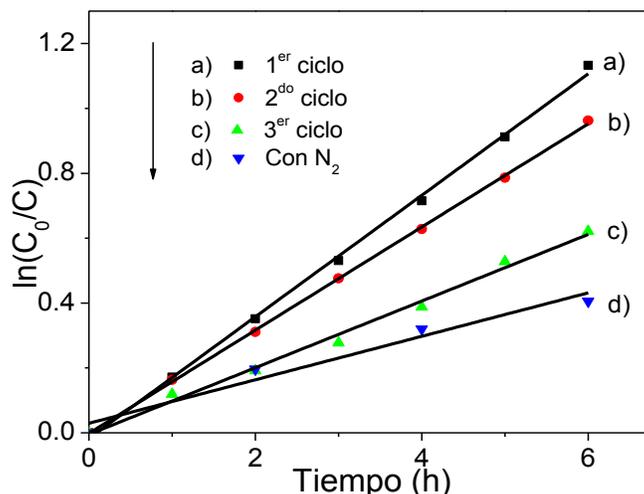


Fig.3. 29 Cinética de reacción para los primeros ciclos de actividad fotocatalítica (con O<sub>2</sub>) y para el primer ciclo con N<sub>2</sub> usando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG calcinado a 400 °C.

Tabla 3.10 Parámetros cinéticos y porcentaje de eliminación para los primeros tres ciclos usando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG (calcinado a 400°C) y para el primer ciclo burbujando N<sub>2</sub> en lugar de O<sub>2</sub>.

Ciclos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG	kX10 <sup>2</sup> (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (h)	% de fenol eliminado*	% de mineralización <sup>†</sup>
1 <sup>er</sup>	17.9	3.7	66.8	58.7
2 <sup>do</sup>	15.9	4.4	61.8	50.5
3 <sup>er</sup>	10.3	6.7	46.4	35.5
1 <sup>er</sup> ciclo con N <sub>2</sub>	6.7	10.4	33.4	33.0

\* Calculado por UV-Vis de líquido

† Calculado por TOC

### 3.4.3 Efecto del pH

Con el fin de conocer las condiciones ideales para llevar a cabo la máxima eficiencia se modificó el pH de reacción y la cantidad de masa del catalizador. En la literatura reportan que la eliminación de fenol se favorece en medio ácido cuando se emplea Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial como fotocatalizador [10]. Es por ello que se varió el pH de reacción con el fin de averiguar cómo cambia la actividad fotocatalítica del óxido de aluminio sintetizado por el método sol-gel (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG) y calcinado a 400 °C. El intervalo de pH en que se realizaron las

reacciones fue de 4 a 9, ya que a este intervalo el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no presenta el fenómeno de disociación [47]. El fenol tiene  $\text{p}K_a$  de 10 [127] por lo que a  $\text{pH} < 10$  predomina el fenol como tal y a  $\text{pH} > 10$  predomina su especie aniónica (ion fenolato); con base a lo mencionado y a lo observado experimentalmente el espectro de UV-Vis del fenol no presentó desplazamiento al agregarle solución ácida o básica, por lo que se siguió utilizando la misma banda del espectro UV-Vis para determinar la concentración de fenol durante la actividad fotocatalítica.

La parte experimental consistió en adicionar a la mezcla solución-catalizador hidróxido de amonio o ácido nítrico según sea el caso, para ajustar el pH a 9.0, 7.0 y 4.0. Para pH igual 5.0 es el caso en que se trabajó sin agregarle alguna solución ácida o básica. Una vez ajustado el pH deseado se encendió la lámpara y se recabaron 3 mL de solución cada hora para determinar la concentración de fenol mediante espectroscopia UV-Vis.

El efecto del pH en la actividad fotocatalítica se muestra en la Fig.3.30 a), como se puede observar el pH es muy importante durante el proceso fotocatalítico ya que a condiciones ligeramente ácidas la actividad se ve mejorada. La actividad fotocatalítica se ajustó a una cinética de reacción de primer orden, como se muestra en la Fig.3.30 b), donde la pendiente es la constante de velocidad de reacción ( $k$ ).

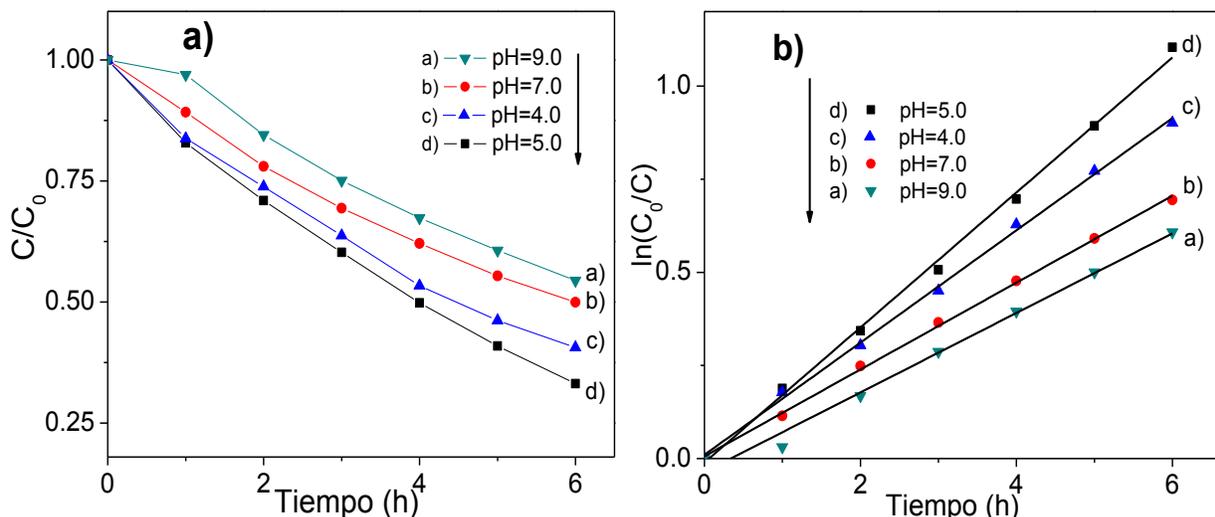


Fig.3.30 a) Concentración relativa de fenol y b) cinética de reacción empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SG calcinado a  $400^\circ\text{C}$  a diferentes valores de pH de reacción.

Los parámetros cinéticos se presentan en la Tabla 3.11, como se puede observar las reacciones con pH igual a 4.0 y 5.0 fueron las que tuvieron la mayor constante de velocidad ( $\geq 15 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), mientras que para las reacciones con pH igual 7 y 9 fueron las que tuvieron la menor constante de velocidad ( $\leq 11.7 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), estos valores se ven reflejados en el porcentaje de eliminación de fenol ya sea calculado por UV-Vis de líquido o por TOC. Como las demás reacciones, el porcentaje de mineralización es menor que el porcentaje de eliminación de fenol calculado por UV-Vis de líquido indicando que la solución residual hay intermediarios.

El porcentaje de mineralización aumenta a condiciones ácidas de reacción, ya que a pH de 9.0 se logra mineralizar sólo 43.2% de fenol mientras que a pH de 4.0 se mineraliza un poco más del 59% que es 37% más que cuando la reacción se realiza a pH de 9.0 (Tabla 3.11), estos resultados se ven con mayor claridad en la Fig.3.31, donde se ilustra gráficamente el porcentaje de mineralización de fenol a diferentes pH de reacción.

Tabla 3.11 Parámetros cinéticos de reacción y porcentaje de eliminación de fenol a diferentes pH de reacción empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  calcinado a 400 °C.

pH de reacción	$k \times 10^2$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (h)	% de fenol eliminado*	% de mineralización†
4.0	15.1	4.6	59.4	59.3
5.0	17.9	3.8	66.8	58.7
7.0	11.7	5.9	50.1	50.0
9.0	10.7	6.5	45.5	43.2

\* Calculado por UV-Vis de líquido

† Calculado por TOC

A pH ácidos, de 4 a 5, se favorece la generación de radicales  $\text{HO}^\bullet$  en el material [29] haciendo más eficiente la actividad fotocatalítica y dificultando la recombinación del par de electrón-hueco, de ahí la mayor eficiencia de la mineralización.

### 3.4.4 Variación de la cantidad de masa del catalizador

Por lo general, los materiales fotocatalíticos presentan una máxima eficiencia a una determinada cantidad de catalizador. Estudios revelan que la velocidad de degradación fotocatalítica incrementa inicialmente con el aumento de la cantidad de catalizador y después decrece con cantidades altas, este fenómeno se debe a efectos de apantallamiento y dispersión de la luz producido por la alta concentración de catalizador empleado [128]. Este hecho se puede explicar ya que a concentraciones altas de sólido hay tendencias de formar aglomerados (al interaccionar partícula-partícula) resultando una reducción en el área superficial del catalizador disponible para absorber luz, provocando así la disminución de la velocidad de reacción fotocatalítica. Dependiendo del catalizador y del contaminante hay una cantidad ideal de carga (masa de catalizador por volumen de solución contaminante) para obtener el máximo rendimiento en la eliminación del contaminante. Es por ello que se varió la cantidad de catalizador para determinar la relación masa de catalizador por volumen de solución en la que se presenta la máxima velocidad fotocatalítica.

Para la parte experimental se utilizó 100, 150, 200, 300 y 400 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  (calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) y 200 mL de una solución de fenol a 80 ppm ( $0.82\text{ mmol L}^{-1}$ ) para obtener las siguientes relaciones (masa de catalizador por volumen de contaminante) de 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 y  $2.00\text{ g L}^{-1}$ , respectivamente.

El comportamiento fotocatalítico variando la carga de catalizador se muestra en la Fig.3.31 a). La concentración relativa de fenol disminuye paulatinamente con el aumento de la carga del catalizador, sin embargo para relaciones  $>1.5\text{ g L}^{-2}$  la disminución de fenol presenta casi el mismo comportamiento, indicando que por más catalizador que se agregue la velocidad de reacción permanecerá constante. La Fig.3.31 muestra el ajuste cinético de la actividad fotocatalítica en función de la carga empleada, la reacción presentó a una cinética de reacción de primer orden, como los demás casos estudiados.

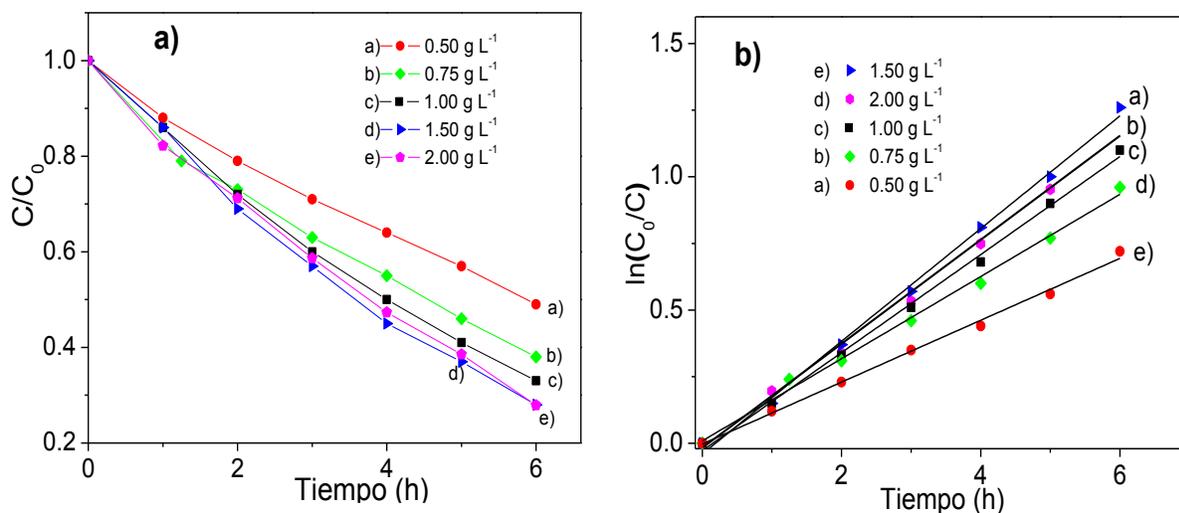


Fig.3.31 a) Concentración relativa de fenol utilizando diferentes cargas de catalizador y b) cinética de reacción empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  (calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ).

La Tabla 3.12 presenta los parámetros cinéticos y el porcentaje de eliminación de fenol. Al utilizar relaciones bajas de masa de catalizador-volumen de solución la constante de velocidad aumenta, sin embargo a relaciones mayores de  $1.50\text{ g L}^{-1}$  la constante de velocidad no se ve mejorada significativamente (Tabla 3.12 y Fig.3.32), esto sucede de igual manera con el porcentaje de eliminación de fenol, ya sea calculado por UV-Vis de líquido o por TOC. La máxima eficiencia fue al utilizar una carga de  $1.5\text{ g L}^{-1}$  obteniendo una constante de velocidad de  $21.1 \times 10^{-2}\text{ h}^{-1}$  y mineralizando el 62.9% de fenol en 6 h de reacción.

Tabla 3.12 Parámetros cinéticos y porcentaje de eliminación de fenol utilizando diferentes cantidades de carga de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  (calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ).

<b>Masa de catalizador Volumen de solución (<math>\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b><math>k \times 10^2</math> (<math>\text{h}^{-1}</math>)</b>	<b><math>t_{1/2}</math> (h)</b>	<b>% de fenol eliminado*</b>	<b>% de mineralización†</b>
0.50	11.6	6.0	51.0	47.7
0.75	15.4	4.5	61.6	55.9
1.00	17.9	3.9	66.8	58.7
1.50	21.1	3.3	71.6	62.9
2.00	20.6	3.4	72.1	58.4

\* Calculado por UV-Vis de líquido

† Calculado por TOC

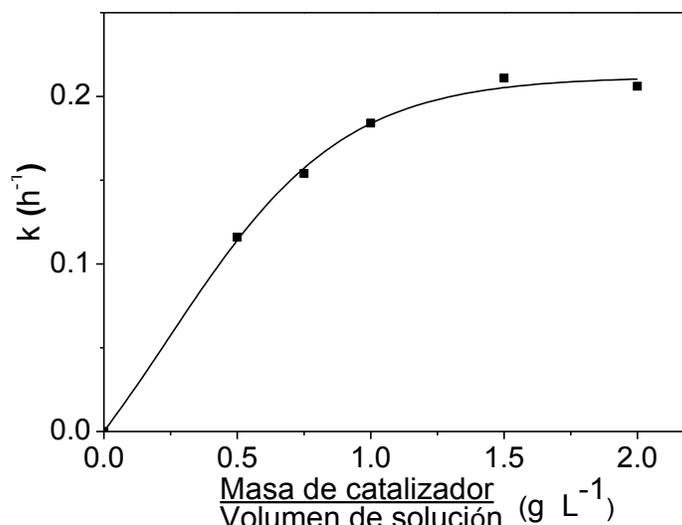


Fig.3.32 Constante de velocidad de reacción en función de la carga alimentada durante el proceso fotocatalítico empleando  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  calcinado a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.5 Propuesta de mecanismo de reacción

Con base a los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales y con los experimentos fotocatalíticos es posible elucidar un mecanismo de reacción, para ello se tomaron en cuenta los siguientes puntos: 1) los materiales presentan diferentes grados de actividad fotocatalítica según la temperatura de calcinación, el catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG-ZnO}$  1 presentó la mejor eficiencia a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , a esta temperatura el átomo del aluminio que se encuentra en la superficie del material presenta diferentes números de coordinación (tetra, penta y octacoordinado), 2) para ser más eficiente la actividad fotocatalítica se necesita  $\text{O}_2$  disuelto en la solución, 3) moléculas de fenol se adsorben muy poco en la superficie del material y 4) la actividad se ve mejorada en condiciones ácidas.

A  $100\text{ }^\circ\text{C}$  el óxido de aluminio se encuentra altamente hidroxilado. La Fig.3.33 muestra una parte de la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; cuando el material es calcinado se generan sitios ácidos y básicos de Lewis (posición A y B, respectivamente) debido a la deshidroxilación parcial, de igual manera se forma sitios altamente reactivos (posición C) por estar en la frontera del sólidos.

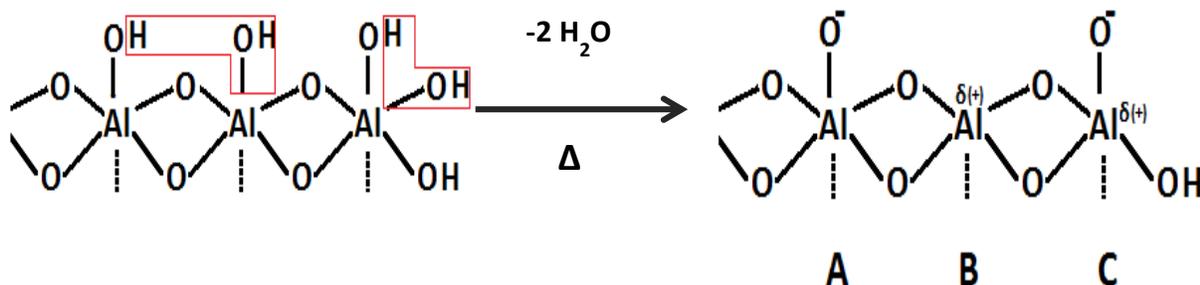


Fig.3.33 Formación de sitios activos en la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a la deshidroxilación parcial producido por la calcinación.

La Fig.3.34 muestra el proceso de formación de radicales hidroxilos en la superficie del material. Cuando el material se coloca en la solución del contaminante,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  son adsorbidos rápidamente en la superficie del material (1), posteriormente disociación del agua es fraccionado en las especies  $-\text{OH}$  y  $\text{H}^+$  para ser nuevamente adsorbidos en la superficie del material (2), cuando se hace incidir energía en forma de luz en la región en que absorbe el material se generan el par electrón-hueco (3), posteriormente estos sitios son atrapados por las especies adsorbidas (4). El hueco,  $h^+$ , es atrapado por la especie  $-\text{OH}_{\text{ads}}$  (etapa de oxidación) para formar el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) (3); en la posición donde migra el electrón ( $e^-$ ) la molécula de oxígeno actúa como aceptador de un electrón (etapa de reducción) para formar un anión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) (4).

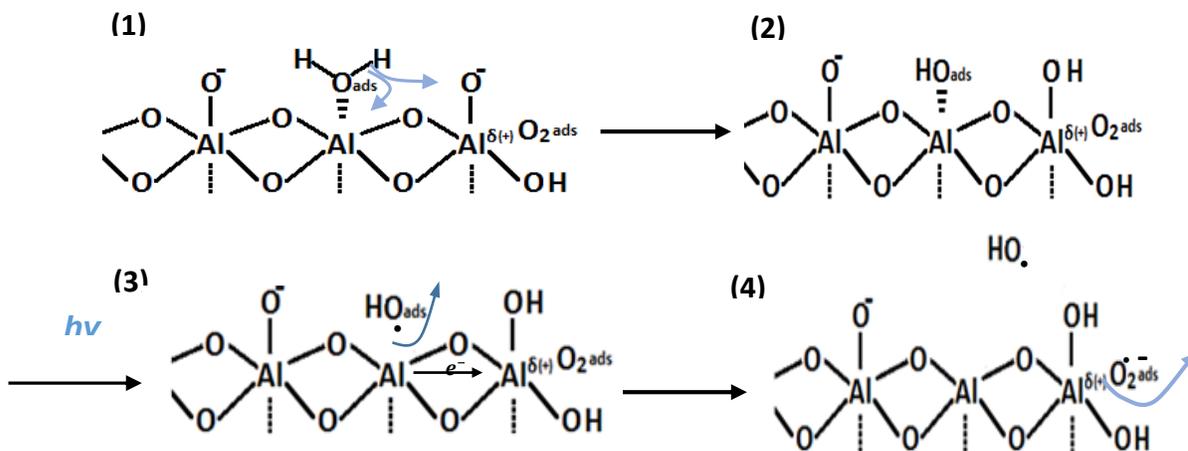


Fig.3.34 Mecanismo de formación de radicales  $\text{HO}^\bullet$  en la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El anión superóxido también produce radicales hidroxilos ( $\text{HO}^\bullet$ ) mediante el siguiente mecanismo [29]: en medio ácido un anión superóxido reacciona con un protón  $\text{H}^+$  para formar el radical hidropéroxido ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), dos moléculas  $\text{HO}_2^\bullet$  forman peróxido de hidrogeno

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), como se presenta en la ec. 3.2 y ec. 3.3. La descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante energía electromagnética da radicales hidroxilos (ec. 3.4) [29].



Ya que el radical hidroxilo (HO<sup>•</sup>) tiene un potencial de oxidación grande, éste ataca a la molécula contaminante para degradarla en ácidos orgánicos hasta formar dióxido de carbono y agua. Existen numerosos mecanismos propuestos para llevar a cabo la mineralización del fenol a partir de radicales hidroxilo, la mayoría propone un ataque directo de los radicales hidroxilo (con carácter electrofílico) a los átomos de carbono ricos en electrones (posiciones orto y para del fenol) para posteriormente producir una serie de compuestos intermediarios que continúan reaccionando con los HO<sup>•</sup> hasta llegar a su completa mineralización [129-132].

# **Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas**

# Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas

## Conclusiones

Óxidos de aluminio comerciales y sintetizados fueron estudiados para la eliminación de fenol en medio acuoso a partir de luz UV ( $\lambda=254$  nm). Los óxidos de aluminio comerciales estudiados fueron *bohemita*, *gamma* y *alpha* alúmina. Estos materiales presentaron actividad fotocatalítica para la mineralización de fenol, siendo *gamma* alúmina el mejor material comercial para la mineralización de fenol, con un 40.5%, y *alpha* alúmina fue el que presentó menor actividad con una mineralización de 29.8%.

Se sintetizó óxidos de aluminios por el método sol-gel a partir de tri-secbutóxido de aluminio, por el mismo método se sintetizó óxido de aluminio dopado con 0.05, 0.1 y 0.2% en masa de óxido de zinc obteniendo materiales con alta área específica ( $>400$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

Los materiales sintetizados no presentaron planos de difracción por lo que son totalmente amorfos a 400 °C. La actividad fotocatalítica de estos materiales calcinados a 400 °C fue mejor que el catalizador TiO<sub>2</sub>-P25.

El efecto de la temperatura de calcinación modifica significativamente la eficiencia fotocatalítica, para el material dopado con 0.1% en masa de ZnO la máxima eficiencia se logra cuando se calcina 400 °C, mientras que a 200 °C se presentó la menor eficiencia. El porcentaje de mineralización de fenol para la máxima y mínima eficiencia fue 67.8 y 33.6%, respectivamente.

El efecto del pH y la concentración de oxígeno durante la reacción influyen significativamente en la velocidad de reacción, obteniendo mejores resultados a pH ligeramente ácidas (4 y 5) y en presencia de oxígeno. La carga óptima para la eliminación de fenol se llevó acabo cuando se utilizó 1.5 gramos de catalizador por litro de solución contaminante, eliminando 71.6% de fenol durante 6 h de reacción.

El óxido de aluminio sintetizado se reutilizó tres veces con el fin de estudiar la eficiencia fotocatalítica entre cada ciclo, de los resultados se concluyó que el material presenta una pequeña pérdida de actividad entre cada ciclo de reacción.

Con base a los estudios realizados en este trabajo se concluye que el óxido de aluminio puede ser utilizado en procesos fotocatalíticos y además puede ser mejorado al ser dopado con diferentes cationes como lo fue con  $Zn^{2+}$ .  $Al_2O_3$  es una gran alternativa para ser utilizado a nivel industrial para la eliminación de fenol en medio acuoso ya que es altamente estable a diferentes condiciones de trabajo, además de tener un bajo costo de adquisición comparado con otros materiales fotocatalíticos.

## **Perspectivas**

En este trabajo se ha demostrado que óxido de aluminio puede mineralizar fenol a partir de energía UV y además puede ser mejorada su actividad fotocatalítica introduciéndole pequeñas cantidades de impurezas durante el proceso de síntesis.

El futuro para estos materiales es lograr que presenten buena actividad fotocatalítica a partir de luz UV o visible y que tengan alta estabilidad a diferentes condiciones de operación, por lo que el proceso de síntesis juega un papel muy importante. El método sol-gel ha demostrado ser una vía adecuada para la síntesis de estos materiales, por lo que al modificar algún o algunos de los parámetros de síntesis podrían mejorar la actividad fotocatalítica, tales como precursores, pH, tiempo de añejamiento, etc. De igual manera cambiar el material con que se dope podría mejorar significativamente la actividad provocando incluso que sea activo con sólo luz visible.

Con respecto a los materiales estudiados en este trabajo sería interesante realizar algunos estudios sobre la actividad fotocatalítica para la mineralización de otros contaminante orgánicos, además de la identificación de los intermediarios formados durante el proceso fotocatalítico. Para poder explicar la desactivación de los materiales después de varios ciclos de reacción sería bueno realizar estudios de caracterización de los materiales después de las reacciones como por ejemplo, FTIR, UV-Vis de sólidos, adsorción de  $N_2$ , etc. Otros estudios sería determinar las condiciones ideales de operación para los materiales dopados con ZnO. Entre estos estudios sería cambiar la longitud de onda con que se irradia el catalizador, evaluar la eficiencia después de varios ciclos de reacción, efecto del pH y  $O_2$  durante la reacción, etc.



# Bibliografía

- [1] M. Letizia Daví, Franco Gnudi, Phenolic compounds in surface water, *Wat. Res.* 33 (1999) 3213-3219.
- [2] Blanca Elena Jiménez, *La contaminación ambiental en México*, Ed. Limusa, 2002.
- [3] Corwin Hansch, Susan C. McKarns, Carr J. Smith, David J. Doolittle, Comparative QSAR evidence for a free-radical mechanism of phenol-induced toxicity, ***Chemico-Biological Interactions*** 127 (2000) 61–72.
- [4] Agency for toxic substances and disease registry: Chlorophenols, 1999.
- [5] Agency for toxic substances and disease registry: Phenol, 2008.
- [6] Agency for toxic substances and disease registry: Cresols, 2008.
- [7] A. Bódalo, J. L. Gómez, et al, Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales (I). Tratamientos químicos, Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Murcia, 2006.
- [8] A. Bódalo, J. L. Gómez, et al, Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales (y II). Tratamientos físicos y biológicos, Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Murcia, 2006.
- [9] Zhifeng Guo, Ruixin Ma, Guojun Li, Degradation of phenol by nanomaterial TiO<sub>2</sub> in wastewater, ***Chemical Engineering Journal*** 119 (2006) 55-59.
- [10] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight, ***Solar Energy Materials & Solar Cell*** 92 (2008) 1315-1321.
- [11] Al-Ekabi, H., Serpone, TiO<sub>2</sub> Advanced photo-oxidation technology: effect of electron acceptors in: Photocatalytic purification and treatment of water and air, Elsevier (1993) 321-325
- [12] A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodríguez, F. García-Ochoa, Route of the catalytic of phenol in aqueous phase, ***Applied Catalysis B: Environmental*** 39 (2002) 97-113.
- [13] Guido Busca, Silvia Berardinelli, Carlos Resini, Laura Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, ***Journal of Hazardous Materials*** 160 (2008) 265-288.
- [14] Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, ***Catalysis Today*** 53 (1999) 51-59.
- [15] Jean-Marie Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, ***Catalysis Today*** 53 (1999) 115-129.
- [16] Alexander M. Volodin, Photoinduced phenomena on the surface of wide-band-gap oxide catalysts, ***Catalysis Today*** 58 (2000) 103-114.
- [17] Catherine Sol, Richard J. D. Tilley, Ultraviolet laser irradiation induced chemical reactions of some oxides, ***Journal of Materials Chemistry*** 11 (2001) 815.
- [18] C. Karunakaran, R. Dhalanalakshmi, G. Manikandan, P. Gomathisankar, Photodegradation of carboxylic acids on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles, ***Indian Journal of Chemistry*** 50A (2011) 163-170.

- [19] Hisao Yoshida, Yuko Kato, Tadashi Hattori, Photoinduced non-oxidative methane coupling over silica-alumina, ***Studies in Surface Science and Catalysis*** 130 (2000) 659-664.
- [20] F.B. Li, X.Z. Li, C.S. Liu, T.X. Liu, Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation, ***Journal of Hazardous Materials*** 149 (2007) 199-207.
- [21] Jaime S. Valente, Francisco Tzompantzi, Julia Prince, Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides, ***Applied Catalysis B: Environmental*** 102 (2011) 276-285.
- [22] A. Barrera, F. Tzompantzi, V. Lara, R. Gómez, Photodegradation of 2,4-D over PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts prepared by the sol-gel method, ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*** 227 (2012) 45-50.
- [23] Chung-Sung Yang, Ya-Jen Wang, Mong-Shian Shin, Ya-Ting Chang, Chia-Chia Hon, Photocatalytic performance of alumina-incorporated titania composite nanoparticles: Surface area and crystallinity, ***Applied Catalysis A: General*** 364 (2009) 182-190.
- [24] Xianliang Fu, Wenming Tang, Lei Ji, Shifu Chen, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst: Preparation, characterization and the role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ***Chemical Engineering Journal*** 180 (2012) 170-177.
- [25] Mary D. Archer, Arthur J. Nozik, Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion, Imperial College Press, 2008, Chap. 5.
- [26] Masao Kaneko, Ichiro Okura, Photocatalysis: Science and Technology, Biological and medical physics series, 2002, Chap. 1.
- [27] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, Detlef W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, ***Chemical Reviews*** 95 (1995) 69-96.
- [28] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical processes for water treatment, ***Chemical Reviews*** 93 (1993) 671-698.
- [29] Hugo de Lasa, Benito Serrano, Miguel Salaices, Photocatalytic Reaction Engineering, Springer, 2005, Chap. 1.
- [30] Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes, Miguel A. Blesa, Semiconductores con actividad fotocatalítica, Texto colectivo para la red CYTED VII-G, 2001, Cap. 4
- [31] L. Smart, E. More, Química del estado sólido: una introducción, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1992, 87-93.
- [32] Takeshi Kotanigawa, Mitsuyoshi Yamamoto, Masahiro Utiyama, Hideshi Hattori Kozo Tanabe, The influence of preparation methods on the pore structure of alumina, ***Applied Catalysis*** 1 (1981) 185-200.
- [33] Klaus Hellgardt, David Chadwick, Effect of pH of precipitation on the preparation of high surface area aluminas from nitrate solutions, ***Industrial & Engineering Chemistry Research*** 37 (1998) 405-4011.
- [34] Kozo Tanabe, Solid acid and bases: their catalytic properties, Kodansha scientific books, Japan 1970, Chap. 4-5.
- [35] Seung-Moon Kim, Yun-Jo Lee, Jong Wook Bae, H.S. Potdar, Ki-Won Jun, Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether, ***Applied Catalysis A: General*** 348 (2008) 113-120.
- [36] S.A. El-Hakam, Structure, texture and catalytic activity of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*** 157 (1999) 157-166.

- [37] J. Sánchez-Valente, X. Bokhimi, F. Hernández, Physicochemical and catalytic properties of sol-gel aluminas aged under hydrothermal conditions, *Langmuir* 19 (2003) 3583-3588.
- [38] Leandro Martins, Dilson Cardoso, Peter Hammer, Teresita Garetto, Sandra H. Pulcinella, Celso V. Santillia, Efficiency of ethanol conversion induced by controlled modification of pore structure and acidic properties of alumina catalysts, *Applied Catalysis A: General* 398 (2011) 59–65.
- [39] Mathieu Digne, Philippe Sautet, Pascal Raybaud, Hervé Toulhoat, Emilio Artacho, Structure and Stability of Aluminum Hydroxides: A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5155-5162.
- [40] Barbara Kasprzyk-Hordern, Chemistry of alumina, reaction in aqueous solution and its application in water treatment, *Advances in Colloid and Interface Science* 110 (2004) 19-48.
- [41] Base de datos COD 1011081
- [42] Base de datos JCPDS, 21-1307
- [43] Base de datos COD 9010964
- [44] Base de datos COD 9010883
- [45] Takashi Shirai, Hideo Watanabe, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi, Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders, *Nagoya Institute of technology Repository System* 9 (2009) 23-31.
- [46] J. Theo Kloprogge, Loc V. Duong, Barry J. Wood, Ray L. Frost, XPS study of the major minerals in bauxite: gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite, *Journal of Colloid and Interface Science* 296 (2006) 572–576.
- [47] James F. Shackelford, Robert H. Doremus, Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing, Springer, 2008, Chap. 1
- [48] Base de datos JCPDS, 10-0425
- [49] Base de datos COD 1000442
- [50] Base de datos COD 1200005
- [51] Base de datos COD 9007634
- [52] W. O. Milligan, J. L. McAtree, Cristal Structure of  $\gamma$ -AlOOH and  $\gamma$ -ScOOH, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 273-277.
- [53] Ray L. Frost, J. Theo Kloprogge, Shane C. Russell, Jennifer Szetu, Dehydroxylation of Aluminum (Oxo)hydroxides Using Infrared Emission Spectroscopy. Part II: Boehmite, *Applied Spectroscopy* 53(1999) 572-582.
- [54] M.C. Abello, A.P. Velasco, O.F. Gorrioz, J.B. Rivarola, Temperature-programmed desorption study of the acidic properties of  $\gamma$ -alumina, *Applied Catalysis A: General* 129 (1995) 93-100.
- [55] Y.S. Wu, J. Ma, F. Hu, M.C. Li, Synthesis and Characterization of Mesoporous Alumina via a Reverse Precipitation Method, *J. Mater. Sci. Technol* 28(6) (2012) 572-576.
- [56] Monica Trueba, Stefano P. Trasatti,  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005) 3393–3403
- [57] Andrei Ionescu, Alain Allouche, Jean-Pierre Aycard, Michel Rajzmann, Francois Hutschka, Study of  $\gamma$ -Alumina Surface Reactivity: Adsorption of Water and Hydrogen Sulfide on Octahedral Aluminum Sites, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9359-9366

- [58] J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas, **Science** 277 (1998) 788-791.
- [59] V.S. Zakharenko, Photoadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxides components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmosphere conditions, **Catalysis Today** 39 (1997) 243-249.
- [60] Alexander M. Volodin, Vadim A. Bolshov, Tatiana A. Konovalova, Photostimulated formation of radicals on oxide surfaces, **Molecular Engineering** 4 (1994) 201-226.
- [61] Y. Badr, M.G. Abd El-Wahed, M.A. Mahmoud, Photocatalytic degradation of methyl red dye by silica nanoparticles, **Journal of Hazardous Materials** 154 (2008) 245-253.
- [62] José P. Da Silva, Luis F. Vieira Ferreira, Abílio M. Da Silva, Anabela S. Oliveira, Photochemistry of 4-chlorophenol on cellulose on silica, **Environmental Science & Technology** 37 (2003) 4798-4803.
- [63] Celso A. Reyes, Myriam Medina, Carlos Crespo-Hernandez, Mayra Z. Cedeno, Rafael Arce, Osvaldo Rosario, Daniel M. Steffenson, Photochemistry of pyrene on unactivated an activated silica surfaces, **Environmental Science & Technology** 34 (2000) 415-421.
- [64] Pura Sotero, Rafael Arce, Surface and adsorbates effects on the photochemistry and photophysics of adsorbed perylene on unactivated silica gel and alumina, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 167 (2004) 191-199.
- [65] Hong Wang, Wan-Xian Wang, Yi Yang, Wei-Min Cai, Visible light induced photodegradation and phototoxicity of phloxine B and uranine, **Biomedical and Environmental sciences** 21 (2008) 438-441.
- [66] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I. Díaz Góngora, R. Gómez, Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al+Fe mixed obtained from layered double hydroxides materials, **Catalysis Today** 150 (2010) 353- 357.
- [67] P. Zhang, R.Y. Hong, Q. Chen, W.G. Feng, On the electrical conductivity and photocatalytic activity of aluminum-doped zinc oxide, **Powder Technology** 253 (2014) 360-367.
- [68] Manolis D. Tzirakis, Ioannis N. Lykakis, George D. Panagiotou, Kyriakos Bourikas, Alexis Lycourghiotis, Christos Kordulis, Michael Orfanopoulos, Decatungstate catalyst supported on silica and  $\gamma$ -alumina: Efficient photocatalytic oxidation of benzyl alcohols, **Journal of Catalysis** 252 (2007) 178-189.
- [69] Vittorio Loddo, Giuseppe Marci, Leonardo Palmisano, Antonino Sclafani, Preparation and characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  supported  $\text{TiO}_2$  catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium, **Materials Chemistry and Physics** 53 (1998) 217-224.
- [70] Jyh-Cherng Chen, Chun-Tien Tang, Preparation and application of granular  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for the removal of hazardous trichloroethylene, **Journal of Hazardous Materials** 142 (2007) 88-96.
- [71] F. Tzompantzi, Y. Piña, A. Mantilla, O. Aguilar-Martínez, F. Galindo-Hernández, Xim Bokhimi, A. Barrera, Hydroxylated sol-gel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light, **Catalysis Today** 220-222 (2014) 49-55.

- [72] Jaromír Literák, Petr Klán, Dominik Heger, André Loupy, Photochemistry of alkyl aryl ketones on alumina, silica-gel and water ice surfaces, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 154 (2003) 155–159.
- [73] V. Rose, R. Franchy, The band gap of ultrathin amorphous and well-ordered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on CoAl(100) measured by scanning tunneling spectroscopy, **Journal of Applied Physics** 105 (2009) 07C902.
- [74] K.R. Nemade, S.A.Waghuley, Low temperature synthesis of semiconducting  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantum dots, **Ceramics International** 40 (2014) 6109–6113.
- [75] Jie Han, Yangsi Liu, Naresh Singhal, Lianzhou Wang, Wei Gao, Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO<sub>2</sub> under artificial UVA and solar irradiation, **Chemical Engineering Journal** 213 (2012) 150–162.
- [76] Agatino Di Paola, Elisa García-López, Giuseppe Marci, Leonardo Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, **Journal of Hazardous Materials** 211–212 (2012) 3–29.
- [77] Kula C. Misra, Introduction to Geochemistry: Principles and Applications, Ed. Wiley-Blackwell, 2012, Chap. 3.
- [78] James F. Shackelford, Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros, Ed. Person educación, 6<sup>a</sup> edición, 2005, Cap. 4.
- [79] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, **Acta Cryst.** A32 (1976) 751-767.
- [80] Richard D. Gonzalez, Tessie Lopez, Ricardo Gomez, Sol-gel preparation of supported metal catalysts, **Catalysis Today** 35 (1997) 293-317.
- [81] David A. Ward, Edmond I. Ko, Preparing catalytic materials by the sol-gel method, **Ind. Eng. Chem. Res.** 34 (1995) 421-433.
- [82] Bulent E. Yoldas, Technological significance of sol-gel process and process-induced variations in sol-gel materials and coatings, **Journal of Sol-Gel Science & Technology** 1 (1993) 65-77.
- [83] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990, Chap. 1.
- [84] A.H. Boonstra, T.N.M. Bernards, The dependence of the gelation time on the hydrolysis time in a two-step SiO<sub>2</sub> sol-gel process, **Journal of Non-Crystalline Solids** 105 (1988) 207-213.
- [85] Weiqing Zou, Richard D. Gonzalez, The preparation of high-surface-area Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts with well-defined pore size distributions, **Journal of Catalysis** 152 (1995) 291-305.
- [86] Douglas A. Loy, Sol-Gel Processing, Encyclopedia of Physical Science and Technology, Third Edition, 2003, 257-276.
- [87] Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt (JR), John A. Dean, Frank A. Settle (JR), Métodos instrumentales de análisis, Compañía Editorial Continental, S.A. de S.V. México, 1986.
- [88] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption by powders and porous solids, Ed. Academic press, 1999.
- [89] IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid systems, **Pure and Applied Chemistry** 57 (1985) 603-619.
- [90] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, **Catalysis Today** 41 (1998) 207-219.

- [91] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Ed. Academic press, 2<sup>nd</sup> edition, 1995.
- [92] By Elliott P. Barrett, Leslie G. Joyner, Paul P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, **J. Amer. Chem. Soc.** 73 (1953) 373-380.
- [93] Eugene D. Olsen, Métodos ópticos de análisis, Ed. Reverté, S.A., 1990.
- [94] M. L. López García, C. Pico Marín, M. L. Veiga Blanco, Cristalografía de Materiales: de la estructura a las propiedades de los sólidos inorgánicos, Ed. Síntesis S.A., 2007.
- [95] Rosendo López, Ricardo Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study, **Journal of Sol-Gel Science and Technology** 61 (2012) 1-7.
- [96] Douglas A. Skoog, James J. Leary, Análisis instrumental, Ed. McGraw-Hill, 4<sup>a</sup> edición, 1996.
- [97] John R. Anderson, K. C. Pratt, Introduction to characterization and testing of catalysts, Academic Press, 1985.
- [98] L.A. O'Dell, S.L.P. Savin, A.V. Chadwick, M.E. Smith, <sup>27</sup>Al MAS NMR study of a sol gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transition alumina phase, **Solid State Nuclear Magnetic Resonance** 31 (2007) 169-173.
- [99] Karl Sohlberg, Stephen J. Pennycook, Sokrates T. Pantelides, Explanation of the observed dearth of three-coordinated Al on  $\gamma$ -Alumina Surfaces, **J. Am. Chem. Soc.** 121 (1999) 10999-11001.
- [100] D. Coster, A. L. Blumenfeld, J. J. Fripiat, Lewis acid sites and surface aluminum in aluminas and zeolites: A high-resolution NMR study, **J. Phys. Chem.** 98 (1994) 6201-6211.
- [101] Lize Wilcox, Gaylen Burnside, Beatrice Kiranga, Ritu Shekhawat, Malay K. Mazumder, Roger M. Hawk, and David A. Lindquist, Sarah D. Burton, Porous Alumina Prepared from Diethylaluminum Amide, Acetone, and Water, **Chem. Mater.** 15 (2003) 51-56.
- [102] N. Al-Yassir, R. Le Van Mao, Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: An investigation of its textural and structural properties, **Applied Catalysis A: General** 317 (2007) 275-283.
- [103] TOC-V CSH/CSN total organic carbon analyzer, ESER'S MANUAL, Shimadzu Corporation, Kyoto Japan, 2001.
- [104] G. Krishna Priya, P. Padmaja, K. G. K. Warriar, A. D. Damodaran, G. Aruldas, Dehydroxylation and high temperature phase formation in so-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, **Journal of Materials Science Letters** 16 (1997) 1584-1587.
- [105] A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, R. Tétot, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study, **Journal of Solid State Chemistry** 182 (2009) 1171-1176,
- [106] A. D. Cross, An introduction to practical IR spectroscopy, Butterworth, 2<sup>nd</sup> Edition, 1964.
- [107] K. A. Wickersheim, G. K. Korpi, Interpretation of the infrared spectrum of boehmite, **The journal of Chemical Physics** 42 (1965) 579-583.

- [108] J. J. Fripiat, H. Bosmans, P. G. Rouxhet, Proton Mobility in Solids. I. Hydrogenic Vibration Modes and Proton Delocalization in Boehmite, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1097-111.
- [109] Roberto Rinaldi, Ulf Schuchardt, Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 109–116.
- [110] Base de datos JCPDS 10-0173.
- [111] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío, Cu-doped TiO<sub>2</sub> systems with improved photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 67 (2006) 41-51.
- [112] Addax Gutiérrez-Alejandre, Jorge Ramírez, Guido Busca, The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy, *Catalysis Letters* 56 (1998) 29-33.
- [113] Roger. H. French, Electronic Band structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with comparison to AlON and AlN, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990) 477-489.
- [114] S. Ciraci, Inder P. Batra, Electronic structure of  $\alpha$ -alumina and its defect states, *Physical Review B* 28 (1983) 982-992.
- [115] A.H. Heuer, T. Nakagawa, M.Z. Azar, et al, On the growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales, *Acta Materialia* 61 (2013) 6670-6683.
- [116] Ute Janosovits, Günter Ziegler, Uta Scharf, Alexander Wokaun, Structural characterization of intermediate species during synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 210 (1997) 1–13.
- [117] Rodrigo Lambert Oréface, Wander Luiz Vasconcelos, Sol-gel transition and structural evolution on multicomponent gels derived from the alumina-silica system, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 9 (1997) 239-249.
- [118] K.M. Parida, Mitarani Sahoo, Sudarshan Singha, Synthesis and characterization of a Fe(III)-Schiff base complex in a Zn-Al LDH host for cyclohexane oxidation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 329 (2010) 7–12.
- [119] Guoqing Zu, Jun Shen, Xiaoqing Wei, Xingyuan Ni, Zhihua Zhang, Jichao Wang, Guangwu Liu, Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 2903–2906.
- [120] J.L. Szetu, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, S.C. Russell, W. Martens, Dehydration and dehydroxylation of alumina gels prepared from tri-sec-butoxyaluminium modified with short chain aliphatic acids, *Thermochimica Acta* 362 (2000) 37-48.
- [121] R.L. Frost, J. Kloprogge, S.C. Russell, J.L. Szetu, Dehydroxylation and structure of alumina gels prepared from trisecbutoxyaluminium, *Thermochimica Acta* 329 (1999) 47-56.
- [122] Abdullah Ahmed Ali Ahmed, Zainal Abidin Talib, Mohd Zobir bin Hussein, Thermal, optical and dielectric properties of Zn–Al layered double hydroxide, *Applied Clay Science* 56 (2012) 68–76.
- [123] J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, Aluminum Local Environment and Defects in the Crystalline Structure of Sol-Gel Alumina Catalyst, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 299-303.
- [124] Padmaja Parameswaran Nampi, Swapankumar Ghosh, Krishna Gopakumar Warriar, Calcination and associated structural modifications in boehmite and their

- influence on high temperature densification of alumina, *Ceramics International* 37 (2011) 3329–3334.
- [125] J. Sanchez-Valente, X. Bokhimi, J.A. Toledo, Synthesis and catalytic properties of nanostructured aluminas obtained by sol–gel method, *Applied Catalysis A: General* 264 (2004) 175–181.
- [126] Hai-chao Liang, Xiang-zhong Li, Yin-hua Yang, Kong-hung Sze, Effects of dissolved oxygen, pH, and anions on the 2,3-dichlorophenol degradation by photocatalytic reaction with anodic TiO<sub>2</sub> nanotube films, *Chemosphere* 73 (2008) 805–812.
- [127] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Ed. Cengage Learning, Octava edición, 2010, Apéndice 3.
- [128] Saber Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311–330.
- [129] Ewelina Grabowska, Joanna Reszczyńska, Adriana Zaleska, Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO<sub>2</sub>: A review, *Water research* 46 (2012) 5453–5471.
- [130] Andrzej Sobczykński, Lukasz Duzmal, Wojciech Zmudziński, Phenol destruction by photocatalysis on TiO<sub>2</sub>: an attempt to solve the reaction mechanism, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 213 (2004) 225–230.
- [131] Ana M. Peiró, José Antonio Ayllón, José Peral, Xavier Doménech, TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and *ortho*-substituted phenolic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental* 30 (2001) 359–373.
- [132] S.K. Pardeshi, A.B. Patil, A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy, *Solar Energy* 82 (2008) 700–705.