

**Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología  
Avanzada del Instituto Politécnico Nacional**

“Obtención de óxidos mixtos a partir de materiales tipo hidrotalcita:  
aplicación a diferentes procesos industriales y ambientales”

Tesis que para obtener el grado de Doctora en Tecnología Avanzada  
Presenta::

M. en C. María de los Angeles Mantilla Ramírez

Directores de Tesis

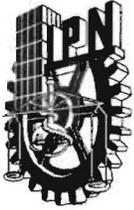
Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

UAM-Iztapalapa

Dr. José Luis Fernández Muñoz

CICATA-Legaria

Abril 2010



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F., siendo las 12 horas del día 30 del mes de abril del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis titulada:

"Obtención de óxidos mixtos a partir de materiales tipo hidrotalcita: aplicación a diferentes procesos industriales y ambientales".

Presentada por el alumno:

MANTILLA

Apellido paterno

RAMÍREZ

Apellido materno

MARÍA DE LOS ANGELES

Nombre(s)

Con registro:

B	0	6	1	2	2	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de: DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Dr. José Luis Fernández Muñoz

Dr. Ernesto Marín Moares

Dr. José Guzmán Mendoza

Dr. José Salmoles Blásquez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA AVANZADA

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 03 del mes mayo del año 2010, el (la) que suscribe María de los Angeles Mantilla Ramírez, alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada, con número de registro B061226, adscrito a CICATA-Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales y del Dr. José Luis Fernández Muñoz, y cede los derechos del trabajo intitulado “Obtención de óxidos mixtos a partir de materiales tipo hidrotalcita: aplicación a diferentes procesos industriales y ambientales” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección [angelesmantilla@yahoo.com.mx](mailto:angelesmantilla@yahoo.com.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nombre y firma

María de los Angeles Mantilla Ramírez

## Resumen

En este trabajo de tesis se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de materiales tipo hidrotalcitas ZnAl, ZnAlFe y Mg Al mediante la técnica de co-precipitación con urea como agente precipitante y su posterior tratamiento térmico para la obtención de los óxidos mixtos correspondientes.

Las hidrotalcitas sintetizadas presentaron en todos los casos altos valores de área superficial específica. Los óxidos mixtos ZnAl y ZnAlFe resultantes mostraron bajos valores de energía de banda prohibida, debido a contener Zn y Fe, cuyos óxidos son materiales semiconductores.

Debido al efecto “memoria” característico de los materiales tipo hidrotalcita, todos los materiales sintetizados mostraron una alta capacidad de adsorción. Al ser evaluada su capacidad para degradar diversos compuestos contaminantes presentes en medios acuosos, como el ácido 2,4 diclorofenoxiacético, fenol y sus derivados como *p*-cresol y cl-fenol, los resultados obtenidos fueron de alta actividad, aún al ser comparados contra el catalizador comercial de TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25).

## Abstract

This work present the results of the synthesis of ZnAl, ZnAlFe y MgAl Double Layered Hydroxides (LDHs) or hydrotalcites by the co-precipitation technique using urea as precipitant agent and its posterior thermal treatment in order to obtain the corresponding mixed oxides.

The obtained hydrotalcites showed in all the cases high specific superficial area values, and the ZnAl y ZnAlFe mixed oxides presented low bandgap values, because Zn and Fe are known semiconductor materials.

All the material showed a high adsorption capacity because of the “memory effect” characteristic of the hydrotalcite materials. In the degradation of organic pollutant compounds present in aqueous medium, like 2,4 dichlorophenoxyacetic acid, phenol and some phenolic derivatives (p-cresol and 4-chlorophenol) the results obtained with these materials were superior than the commercial TiO<sub>2</sub> catalyst (Degussa P-25).

## ÍNDICE

### CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN.....	6
1.1. Planteamiento del problema .....	6
1.2. Antecedentes .....	8
1.2.1 Definición e historia	
1.2.2 Propiedades	
1.2.3 Aplicaciones	
Adsorción	
Catálisis Heterogénea	
-Catálisis básica	
-Fotodegradación	
Liberación controlada de compuestos	
OBJETIVO .....	29
-General	
-Particular	

### CAPÍTULO 2 EXPERIMENTAL.....30

2.1 Hidrotalcitas ZnAl	
2.1.1 Síntesis	
2.1.2 Caracterización	
2.1.3 Evaluación fotocatalítica	

2.2 Hidrotalcitas ZnAlFe	
2.2.1 Síntesis	
2.2.2 Caracterización	
2.2.3 Evaluación fotocatalítica	
2.3 Hidrotalcitas MgAl	
2.3.1 Síntesis	
2.3.2 Caracterización	
2.3.3 Evaluación fotocatalítica	

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
--	----

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	99
--	----

ANEXOS

INDICE DE TABLAS.....	102
INDICE DE FIGURAS.....	107

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El agua constituye un elemento natural indispensable para el desarrollo de la vida y de las actividades humanas. En nuestro planeta cubre el 75% de su superficie, pero no toda el agua se encuentra en condiciones aptas para el uso humano

Se calcula que existe en la Tierra unos 1,300 millones de  $\text{km}^3$  de agua, de los cuales 97.2 % se encuentra en los océanos y el 2.8 % es de agua dulce. De ésta, 28.3 millones de  $\text{km}^3$  está en los casquetes polares y en las altas cordilleras, 8.1 millones de  $\text{km}^3$  de agua disponible en ríos, lagos, arroyos, manantiales y depósitos subterráneos y el resto se encuentra en la atmósfera.

En la actualidad, por ejemplo, la agricultura representa más del 90% del consumo global de agua dulce continental; el resto se distribuye entre la industria y el uso doméstico.

## Contaminación.-

La presencia en el medio ambiente de uno o más contaminantes, o cualquiera combinación de ellos, que perjudiquen la vida, salud y bienestar de humanos, flora y fauna, o degraden la calidad del aire, agua o tierra.

- Debido a su movimiento, los lagos sufren mayores problemas de contaminación; por su capacidad de arrastre y el movimiento de las aguas los ríos son capaces de soportar mayor cantidad de contaminantes.
- La presencia de residuos domésticos, fertilizantes, pesticidas y desechos industriales altera la flora y fauna acuáticas.

Los pesticidas son una espada de doble filo: fueron una gran solución en la lucha contra el hambre y las enfermedades de la humanidad y salvaron millones de vidas, pero al mismo tiempo la mayoría de ellos son compuestos de alta toxicidad que están en continuo contacto con nosotros, con nuestros alimentos y nuestros recursos no renovables.

- Entre las posibles vías de remediación de efluentes acuosos se encuentran: la adsorción o degradación fotocatalítica empleando materiales semiconductores.
- Las características deseables en estos materiales es una alta eficiencia y un bajo costo.

## 1.2 ANTECEDENTES

### 1.2.1 Historia y nomenclatura de las arcillas aniónicas

Las arcillas se han conocido y usado a lo largo de la historia de la humanidad, para fabricar utensilios vasijas y figuras, entre otros usos. Actualmente, las arcillas se emplean en infinidad de aplicaciones alrededor del mundo, desde la construcción, medicina y algunos usos domésticos.

Las arcillas se clasifican en catiónicas y aniónicas: las arcillas catiónicas se caracterizan por tener laminas de aluminosilicatos negativamente cargadas, compensando esta carga con aniones en el espacio interlaminar; por su parte, en las arcillas aniónicas las láminas están constituidas por hidróxidos metálicos y tienen carga positiva que es balanceada mediante la inclusión de cationes en el espacio interlaminar. [1].

En este trabajo de tesis se va a avocar a las arcillas aniónicas. Debido a sus propiedades, las arcillas aniónicas tienen múltiples aplicaciones prácticas, entre las que figuran su empleo como adsorbente, catalizadores o soportes de catalizador, decolorantes, entre otros muchos, como se mostrará más adelante.

Las arcillas aniónicas son conocidas con diferentes nomenclaturas, una de las más usadas es el término de hidrotalcita (HT), ya que los patrones de difracción de rayos X de la mayoría de estos compuestos corresponde al del hidroxicarbonato de Mg/Al [ $Mg_6Al_2(OH)_{16}$ ], que es conocido con este nombre.

Otro término ampliamente empleado para denominar a estos compuestos es el de hidróxido de doble lámina (LDH por sus siglas en inglés) el cual se comenzó a usar por Feithnecht, quien llamó a estos compuestos "Doppelschichtstrukturen" (double sheet structures) presuponiendo una estructura

con capas de hidróxidos de Mg y Al intercaladas [2,3], lo cual fue refutado con posteriores análisis de difracción de Rayos X [4,5] que muestra que todos los cationes están localizados en la misma capa con los aniones y moléculas de agua en la región interlaminar del material.

En nuestro caso y para simplificar la descripción de los resultados, se denominará a los materiales sintetizados como hidrotalcitas (HT) en el caso de las muestras frescas y de (HTc) al tratarse de los óxidos mixtos obtenidos mediante la calcinación de las hidrotalcitas.

### Estructura de las hidrotalcitas

Las hidrotalcitas, naturales o sintéticas, son compuestos nanoestructurados bidimensionales con estructura laminar.

Estas láminas se encuentran constituidas por octaedros de hidróxido de magnesio o brucita con fórmula  $Mg(OH)_2$ , en el cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo (Fig. 1.1) . Al compartir sus bordes, estos octaedros forman láminas bidimensionales, las cuales son apiladas una sobre otra y mantenidas unidas mediante enlaces débiles de hidrógeno. [6-8] Al mismo tiempo, cada grupo OH se encuentra coordinado con tres átomos de magnesio, lo cual confiere a cada lámina una naturaleza neutra.



Figura 1.1 Unidad octaédrica

Al realizar la sustitución de los iones de  $Mg^{+2}$  por uno de  $Al^{+3}$  la carga del material se vuelve positiva; esta carga se compensa mediante los aniones y moléculas de agua que se alojan en el espacio interlaminar (Fig. 1.2).

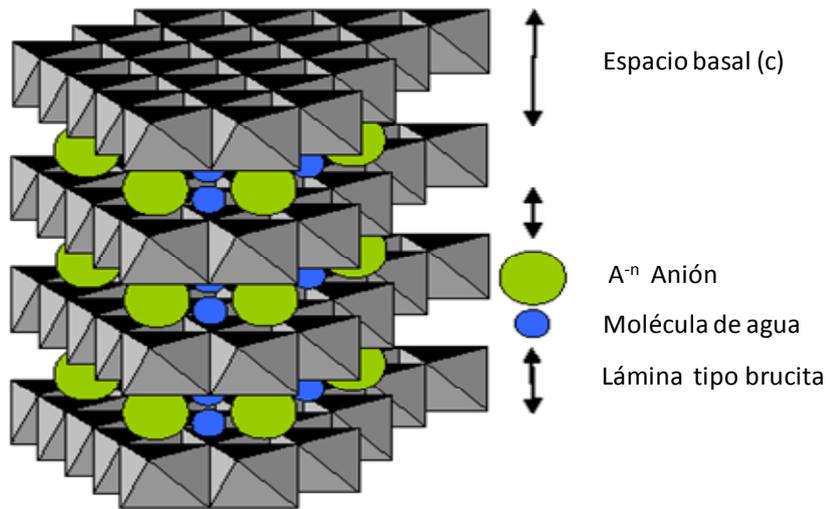
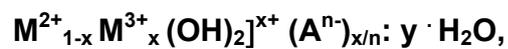


Figura 1.2 Estructura de la hidrotalcita.

La región interlaminar contiene aniones (los cuales compensan con su carga la negatividad en las láminas) y moléculas de agua.

La fórmula general de las hidrotalcitas es:



donde  $M^{2+}$  and  $M^{3+}$  son iones metálicos divalentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) o trivalentes ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), respectivamente y  $A^{n-}$  es un anión intercalado ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ), siendo el  $CO_3^{2-}$  el más común por su afinidad con de carga con la molécula y su presencia en el ambiente y/o agua durante la síntesis y almacenamiento. Estos aniones alojados en la región interlaminar son los responsables de compensar las cargas positivas en el material.

El valor de  $x$  en la fórmula representa la fracción de los cationes del divalente  $M^{2+}$  que son sustituidos por el metal trivalente  $M^{3+}$  sustituidos en las láminas de los hidróxidos y usualmente corresponde a un valor de  $0.20 < x < 0.35$ . Un valor de  $x$  mucho mayor o menor a este intervalo en el material produciría los hidróxidos correspondientes de Mg o Al, en el caso de la HT MgAl o de los metales correspondientes para otras formulaciones.

La variedad de combinaciones posibles para la formulación de estos materiales es muy extensa, ya sea por las combinaciones de metales como en la variación de la relación molar de la sustitución isomórfica entre ellos, dando como resultado diferentes propiedades en cada material y por tanto, gran versatilidad en sus aplicaciones, como se verá más adelante

Tabla 1.1 Composición, parámetros de celda y simetría de HT [9]

Material	Composición química	Celda unitaria		Simetría
		$a$ (nm)	$c$ (nm)	

Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)16CO_3_4H_2O$	0.3054	2.28	3R
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)16CO_3_4H_2O$	0.310	1.56	2H
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)16CO_3_4H_2O$	0.3109	2.341	3R
Sjögrenite	$Mg_6Al_2(OH)16CO_3_4H_2O$	0.3113	1.561	2H
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)16CO_3_4H_2O$	0.310	2.34	3R
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)16CO_3_4H_2O$	0.310	1.56	2H
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)16CO_3_4H_2O$	0.3025	2.259	3R
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)16CO_3_4H_2O$	0.3081	2.305	3R
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)16(OH)_2_4H_2O$	0.3046	2.292	3R
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)24CO_3_2H_2O$	0.312	3.75	3R

De acuerdo a los patrones de difracción de rayos X, las láminas hidroxiladas de estos compuestos pueden apilarse siguiendo dos diferentes secuencias: romboédrica (3R) y hexagonal (2H), no alterando la diferencias en estas estructuras las propiedades ni del material ni de los óxidos mixtos resultantes de su calcinación. Las HT cristalizan siguiendo una estructura 3R (romboédrica) mientras que su politipo denominado manasseita cristaliza con una estructura 2H (hexagonal).

## **Descomposición térmica**

### **Óxidos mixtos**

Al someter las HT a un tratamiento térmico ocurren diversos cambios en el material; el primer cambio da como resultado un colapso de las láminas del material dando lugar a una mezcla a nivel atómico de óxidos metálicos, los cuales

tienen en sus propiedades alta área superficial y alta dispersión homogénea. La temperatura a la que ocurre este cambio depende de los metales que integran al material y se determinan experimentalmente.

En este proceso de descomposición térmica de las HT se pueden observar dos principales transiciones endotérmicas: la primera correspondiente a la pérdida de agua interlaminar se da en el intervalo de temperatura entre 77-297°C y una segunda transición a mayores temperaturas producto del desprendimiento de los grupos hidroxilo de las láminas del material y de los aniones interlaminares.

## **Espinelas**

Al someter el material a temperaturas más allá de las requeridas para efectuar su transición a óxido mixto, se llega a la formación de la fase espinela, la cual se caracteriza por su estructura metaestable y con baja cristalinidad de acuerdo al análisis de difracción de rayos X. Se ha podido comprobar mediante el análisis de microscopía SEM que una parte de la morfología se conserva después de la formación de la fase espinela, lo cual sugiere que durante este proceso de descomposición  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  escapan a través de los agujeros en la superficie del material sin causar cambios en la estructura cristalina del material [10-11]. Las HT llevadas a su estructura espinela no serán tema de esta tesis.

### **1.2.2 Propiedades de hidrotalcitas**

#### **Efecto memoria o “huella”.**

Una de las propiedades más características de las HT es lo que denominada el efecto memoria o efecto “huella” [12]. Este consiste en la

reconstrucción de la estructura laminar original “colapsada” durante el tratamiento térmico, al ser puestas en contacto con una solución conteniendo aniones, los cuales pueden ser iguales al de origen o cualquier otro (Fig.1.3). Esta propiedad de las HT se emplea en su aplicación para procesos de adsorción y adsorción-desorción.

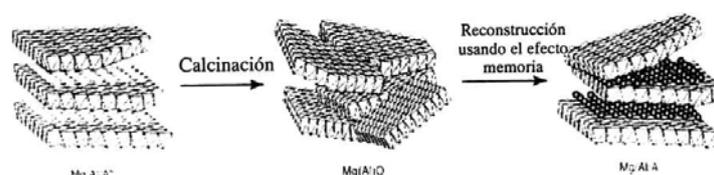


Figura 1.3 Esquema del efecto memoria de las HT.

## Adsorción

El efecto “memoria” de las HT las hace excelentes adsorbentes de compuestos aniónicos en solución acuosa cuando son puestos en contacto con éstas. La capacidad de adsorción de los aniones dependerá de la naturaleza y radio iónico de los mismos, cantidad de agua interlaminar, etc. Por ejemplo, el carbonato es el anión preferido para alojarse en esa región, lo cual dificulta la síntesis de materiales con otro tipo de anión debido a la facilidad de contaminación con  $CO_2$  incluso de la atmósfera y a la inestabilidad de los aniones diferentes al carbonato al pH de la mayoría de las síntesis.

## **Propiedades básicas**

La basicidad de las HT frescas es mucho menor que las de los óxidos mixtos resultantes de su calcinación (HTc). Una de las hipótesis de este comportamiento es que el agua presente en las HT frescas y que es eliminada durante el tratamiento térmico para obtener el HTc, inhibe el acceso a los sitios básicos en la superficie del material. En las HTc a estos sitios se logra más fácilmente. La basicidad de la HTI también dependerá de los metales de su composición.

## **SINTESIS DE HIDROTALCITAS**

Las HT pueden ser sintetizadas mediante diversos métodos: precipitación a pH constante o coprecipitación, donde todos los cationes precipitan de manera simultánea con una relación definida por las soluciones de partida, precipitación a pH variable, reacciones de deposición/precipitación, síntesis hidrotérmica, intercambio aniónico, reconstrucción de estructura, métodos electroquímicos e hidrólisis.

Entre los factores involucrados en la síntesis de HT por precipitación, existen algunos como la temperatura que no son relevantes en las propiedades del material obtenido durante la síntesis; por otra parte, la variación del pH en la síntesis sí es relevante en las propiedades de la HT sintetizada, siendo el intervalo más usual entre 8 y 10.

Como se indicó anteriormente, debido a la afinidad del  $\text{CO}_3^{2-}$  con la HT es difícil aunque no imposible preparar HT con aniones interlaminares diferentes e

éste. Para hacerlo, la síntesis se deberá realizar en una atmósfera de  $N_2$  empleando hidróxidos alcalinos, aunque aún en estas condiciones de síntesis pueden presentarse pequeñas cantidades de carbonatos.

### **Coprecipitación a condiciones de supersaturación**

La coprecipitación se puede llevar a cabo a condiciones de baja o alta sobresaturación, siendo el de baja el método más empleado. Las condiciones más comúnmente empleadas son: pH entre 7 y 10, temperatura de 60 a 80°C, bajas concentraciones de reactivos y bajo flujo de corrientes. Los lavados se realizan con agua tibia y se secarán los materiales a temperaturas de alrededor de 120°C.

La coprecipitación a alta sobresaturación da lugar a materiales menos cristalinos debido al elevado número de núcleos a cristalizar. La precipitación se efectúa empleando soluciones en altas concentraciones y/o velocidades en el flujo, o agregando una solución de las sales a tratar en una solución conteniendo un mínimo exceso de bicarbonatos o mezcla de bicarbonato-carbonato previamente calentado a 60°C. Este método es muy simple y no requiere de algún equipamiento especial, tan solo de un lavado exhaustivo para disminuir la cantidad de hidróxidos residuales, debido a la baja solubilidad de los respectivos bicarbonatos alcalinos.

## **CARACTERIZACIÓN DE HIDROTALCITAS**

Las HT pueden ser caracterizadas mediante una gran variedad de técnicas. El orden en que generalmente se llevan a cabo esta caracterización es comenzar por difracción de rayos X, composición química, determinación de propiedades texturales, espectroscopía IR. Posteriormente se pueden realizar análisis termogravimétrico (TG), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA), microscopía atómica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía UV/Vis.

La estabilidad de las HT se estudia regularmente empleando las técnicas de TG, DSC y DTA; las propiedades morfológicas se pueden caracterizar mediante la microscopía diferencial y de barrido (SEM y TEM).

La difracción de rayos X nos permite determinar la estructura de estos materiales laminares, dándonos además información para calcular los parámetros de celda y el espacio interlaminar.

### **Aplicación de óxidos mixtos obtenidos a partir de hidrotalcitas (HTc).**

#### **Adsorción**

Debido a su estructura, las HT presentan una excelente capacidad de adsorción de aniones [13-15] en comparación con otros materiales como el carbón activado [16] siendo su alta estabilidad y resistencia a altas temperaturas una de las características que incrementa su potencial en la aplicación a procesos como el tratamiento de agua de enfriamiento en reactores nucleares. La capacidad de

intercambio de las HT llega a su máximo en el material cuando los aniones presentes en la región interlaminar son  $\text{NO}_3^-$  o  $\text{Cl}^-$ , los mejores precursores para las reacciones de intercambio. El pH de la solución es otro factor muy importante en las reacciones de intercambio que puede favorecer o evitar el intercambio. Esta propiedad las hace muy útiles en procesos de liberación controlada de fármacos y cosméticos, y en tratamiento de aguas contaminadas con compuestos que tengan afinidad para ser adsorbidos por la HT e incluso hacen más eficiente la fotodegradación de estos compuestos.

### **Catálisis heterogénea**

Los catalizadores preparados a partir de la calcinación controlada de las HT tienen múltiples aplicaciones en el área de la catálisis heterogénea en reacciones de polimerización de alquenos, condensación aldólica de aldehídos y cetonas, reformado de vapor, síntesis y deshidratación de alcoholes [17], entre otras, incrementándose su aplicación a nivel industrial en los últimos años debido a su gran estabilidad térmica, alta basicidad, por ser un material amigable con el medio ambiente, y por la facilidad para diseñar sus propiedades a través de su formulación y las condiciones empleadas en su síntesis.

En los procesos regulados por la catálisis básica, por ejemplo las reacciones de condensación aldólica, los catalizadores homogéneos son empleados de manera tradicional. Este tipo de materiales producen gran cantidad de desechos y ocasionan problemas de corrosión en los equipos y materiales utilizados en los procesos, lo cual puede ser evitado al reemplazar estos

catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos, por ejemplo HT. Los materiales más comúnmente empleados como catalizadores sólidos básicos incluyen zeolitas y óxidos de metales alcalinos, siendo reportado en los últimos años el empleo de las HTc para este fin [18].

El procedimiento de activación de las HT consiste en dos pasos: primero, se aplica un tratamiento térmico controlado a 400-500°C, el cual lleva a la formación de los respectivos óxidos mixtos, la cual es capaz de catalizar reacciones de condensación en fase gas. Sin embargo, la aplicación de los materiales obtenidos por este procedimiento no ha sido muy exitosa en la aldolización en fase líquida a bajas temperaturas [19].

En estos casos, una segunda fase en la etapa de activación es requerida, la cual consiste en rehidratar a temperatura ambiente la HTc, con lo cual se recupera la estructura laminar de la HT, colapsada durante la calcinación, y los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  ubicados en el espacio interlaminar son reemplazados por iones  $\text{OH}^-$ . Solo una parte de estos iones  $\text{OH}^-$  participan o son activos como sitios básicos Brønsted en la reacción de aldolización, especialmente en fase líquida [20].

Esto se explica asumiendo que solo los iones hidroxilos en, o cerca de los bordes de las láminas de la HT son expuestos y se mantienen en contacto con los reactantes, por lo que la modulación del tamaño de las láminas mediante los parámetros de síntesis, como la temperatura y tiempo de añejamiento, puede ser un factor importante. Al incrementar el tamaño de las láminas el área superficial disminuye. Un modelo propuesto para describir la condensación aldólica mediante sitios básicos de Brønsted cerca de los extremos de las láminas se muestra en la Figura 1.4.

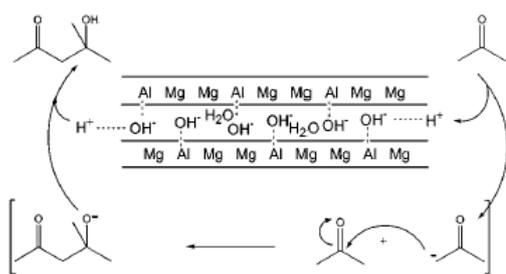


Figura 1.4 Mecanismo de condensación aldólica propuesto para HT como catalizadores básicos.

Los efectos de los dos procedimientos empleados en la activación de las HT se muestran en la Figura 1.5, en donde se puede apreciar que en el caso del intercambio de los aniones interlaminares la estructura inicial se mantiene (Figura 1.5 b); sin embargo, al llevar a cabo la calcinación/rehidratación se produce una transformación en el ordenamiento de la estructura de la HT formando una más irregular (Figura 1.5 c).

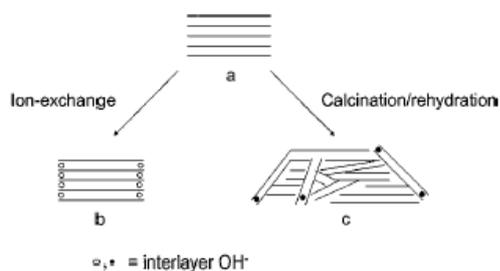


Figura 1.5 Efecto del tratamiento de activación de las HT en dos etapas: a) HT fresca, b) HT después de intercambio iónico y c) HT después de calcinación/rehidratación.

## Fotodegradación

El proceso fotocatalítico ocurre como sigue: cuando las partículas semiconductoras absorben un fotón con energía igual o mayor al ancho de la energía de banda prohibida, un electrón es promovido de la banda de Valencia a la banda de conducción dejando así un hueco o electrón en la banda de valencia. El hueco puede reaccionar con los  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{HO}^-$  superficiales produciendo los radicales  $\text{OH}^\cdot$  que son ampliamente aceptados como especies oxidantes en el procesos fotocatalítico. La actividad fotocatalítica depende de manera importante de la energía del par electron-hueco producido, así como de su separación. Una mayor separación del par electrón-hueco disminuye la velocidad de recombinación [21].

En los últimos años se han sido reportados resultados de la aplicación de las HTc (óxidos mixtos) en procesos fotocatalíticos para la degradación de contaminantes orgánicos en medios acuosos. La mayor parte de los reportes se refieren a la fotodegradación de colorantes, como el azul de metileno y el naranja de metilo [21-23].

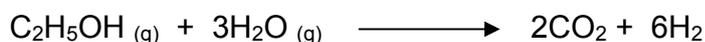
En algunos casos, el compuesto contaminante es rápidamente adsorbido dentro del espacio interlaminar de las HT, donde al ser irradiada la solución conteniendo el sistema HT-contaminante con una fuente de luz UV, éste se descompone hasta su mineralización total.

## Producción de H<sub>2</sub>

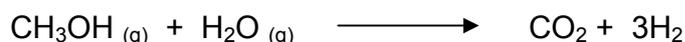
El hidrógeno es considerado el combustible del futuro y podría cubrir la incapacidad de satisfacer la demanda de energía por parte de los combustibles fósiles (derivados del petróleo).

Existen diferentes métodos de producción de hidrógeno: electrólisis del agua, gasificación, reacciones de oxidación de crudos pesados y reacciones de reformación. Esta última vía es la más conocida y económicamente viable hasta la fecha, y puede realizarse a partir de metano o alcoholes.

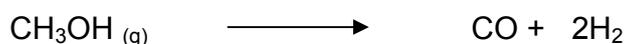
Los alcoholes más comúnmente usado en la obtención de H<sub>2</sub> mediante reformación son el metanol y etanol. Las reacciones involucradas en ambos casos son, para el caso del etanol



y,



para el caso de metanol. En algunos casos, la presencia de CO en los productos de reacción sugiere una descomposición del metanol, de acuerdo a la siguiente reacción:



Entre los catalizadores empleados de manera más frecuente son los basados en diferentes metales como Rh, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu, Zn, Fe y Co y diversos soportes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , MgO etc. Los catalizadores de Cu-ZnO con alto contenido de Cu (alrededor de 30 a 50% como CuO) soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , preparados por co-precipitación son de los catalizadores comerciales más usados.

Las HT Cu-Zn-Al, Ni-Al y Ni-Zn-Al han sido reportados como precursores, a través de tratamientos térmicos, de catalizadores para obtención de  $\text{H}_2$  a partir de reformado de alcoholes y éteres [ 24-27]. Estos catalizadores presentan la ventaja, en comparación con los catalizadores preparados mediante los métodos de co-precipitación o impregnación, de una dispersión a nivel atómico en las láminas de los iones metálicos, la cual podría generar después de su calcinación y reducción, nanopartículas de Cu o Ni dispersas entre los óxidos de Zn y Al.

### **Liberación controlada de fármacos y cosméticos**

La aplicación de HT como materiales para el almacenamiento y liberación o dosificación controlada de fármacos ha sido ampliamente investigada y reportada. Entre los compuestos reportados en estos estudios se encuentran antiinflamatorios, vitaminas [28], aminoácidos [29], enzimas [30,34] (que en algunos casos se emplean para producción de biodiesel por vía enzimática), antibióticos, colorantes [35], protectores solares entre otros.

Cuando la HT conteniendo el medicamento se pone en contacto con el ambiente ácido ( $\text{pH}=6.8$  y  $7.5$ ) dentro del intestino, la región interlaminar de la HT en donde se aloja el componente funciona como un micro envase del cual un

medicamento previamente inmovilizada es dosificado como una consecuencia de un proceso de des-intercalación.

Una dosificación controlada de medicamentos permite una dosificación lenta y es relevante en medicamentos con cortos tiempos de vida media y en las empleadas en terapias de enfermedades crónicas. Con esta dosificación se permite una disminución en las dosis administradas (una vez al día) y se facilita la toma del medicamento. En el tracto intestinal, la liberación del medicamento es debido al intercambio iónico del medicamento con los fosfatos, hidróxidos y carbonatos presentes en el tracto intestinal.

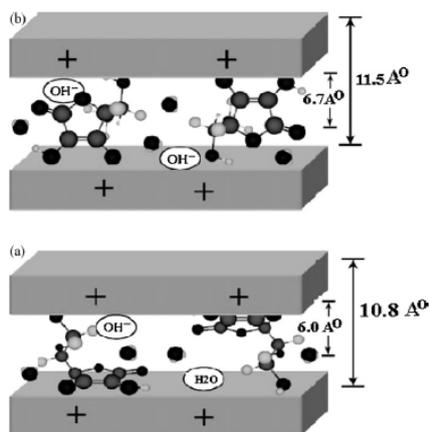


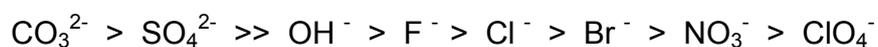
Figura 1.6. HT intercalada con un anión orgánico, donde se puede apreciar el cambio en la distancia del espacio interlaminar dependiendo de la posición en que se encuentre intercalado el compuesto.

En el caso de los protectores o pantallas solares, su intercalación en la hidrotalcita podría ser una manera de evitar el contacto directo con la piel y, al mismo tiempo incrementar su foto estabilidad debido a que los óxidos derivados

de estos materiales absorben de manera importante la luz ultravioleta, lo que además incrementa su efectividad.

La difusión de las especies aniónicas con fuerte impedimento estérico en la región interlaminar puede mejorarse si el anión alojado se encuentra débilmente sostenido.

En este sentido, la escala de la fuerza en que son retenidos los aniones interlaminares dentro de la HT es la siguiente [36]:



Así, debido a su facilidad para ser intercambiados por otras moléculas, las HT con cloruros, cloratos o nitratos como aniones interlaminares son los más adecuados para su uso en estas aplicaciones.

Sin embargo, como ya se mencionó el  $\text{CO}_3^{2-}$  es el anión interlaminar más frecuentemente alojado, debido a su afinidad con las cargas de la molécula de la HT, por lo cual es conveniente realizar primero un intercambio para convertirlo en su forma clorada mediante una titulación con HCl y posteriormente con una solución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  para obtener una HT con  $\text{NO}_3^-$  como anión interlaminar, el cual a su vez será intercambiado con la solución conteniendo la moléculas del medicamento o compuesto a ser intercalado.

## **Bibliografía**

[1] A. Vaccari, Catalysis Today 41 (1998) 53-71.

- [2] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 131.
- [3] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 555.
- [4] R. Allmann, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 972.
- [5] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.* 37 (1969) 338.
- [6] L.F.Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando *J. of Hazardous Materials*, Vol.162, 2-3, (2009), 588-606
- [7] F. Trifiro, A. Vaccari, in: J.L. Atwood, D.D. MacNicol, J.E.D. Davies, F. Vogtle (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 7, ch. 10, Pergamon Press, Oxford, 1996.
- [8] H.R. Oswald, R. Asper, in: R.M.A. Lieth (Ed.), *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, vol. 1, Reidel, Dordrecht, 1977, p. 73.
- [9] W.T. Reichle, S.Y. Yang, D.S. Everhardt, *J. Catal.* 101 (1986) 352.
- [10] F. Trifiro, A. Vaccari, G. Del Piero, in: K.K. Unger, J. Roquerol, K.S.W. Sing, H. Kral (Eds.), *Characterization of Porous Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 571.
- [11] V.A. Drits, T.N. Sokolova, G.V. Sokolova, V.I. Cherkashin, *Clays Clay Miner.* 35 (1987) 401.
- [12] O.P.Ferreira O. Alves, D.X. Gouveia, A.G. Souza Filho, J.A.C. de Paiva, J. Mendes Filho, *J. of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3058-3069.
- [13] G. Akcay, M. Akcay, K. yurdakoc, *J. of Colloid and Interf. Sc.* 281 (2005) 27-32.
- [14] L. P. Cardoso, J. B. Valim, *J. of Phys. And Chem. of Solids* 67 (2006) 987-993.
- [15] Z. Aksu, E. Kabasakal, *Sep. and Prif. Tech.* 35 (2004) 223-240.

- [16 ] A. Legrouri, M. Lakraimi, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, *Water Res.* 39 (2005) 3441.
- [17] J.I. DiCossimo, V.K. Díez, M.Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía *J. of Catal* 178 (1998) 499-510.
- [18]. Susuki E, Ono Y (1088) *J Mol Catal* 61:283
- [19] Roelofs JCAA, Lensveld DJ, Van Dillen AJ, de Jong KP (2001) *J Catal* 203:184
- [20] Abelló S, Medina F, Tichit D, Pérez-Ramírez J, Rodríguez X, Sueiras JE, Slagre P, Cesteros Y (2005) 281:191
- [21] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 296.
- [22] R. Kun, M. Balázs, I. D'ek'any, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 265 (2005) 155.
- [23] M. Parida, N. Baliarsingh, B. Sairam Patra, J. Das, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 267 (2007) 202.
- [ 24] G. Busca, U. Constantino, F. Marmottini, T. Montanari, P. Patrono, F. Pinzari, G. Ramis *Appl. Catal. A: General* 310 (2006) 70-78.
- [25 ] M. N. Barroso, M.F. Gomez, L.A. Arrúa, M. Cristina Abelló *Appl. Catal. A: General* 304 (2006) 116-123.
- [26] C. Qi, J. C. Amphlett, B. A. Peppley, *Int. J. of Hydrogen Energy* 32, (2007) 5098-5102
- [27] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides *J. of catal.* 251 (2007) 7-20.
- [28] M.S. Gasser *Colloids and Surf. B: Biointerfaces* (2009)
- [29] S. Aisawa, S. Sasaki, S. Takahashi, H. Hirahara, H. Nakatjyama, E. Narita *J. of Phys. And Chem. of Solids* 67 (2006) 920-925.

- [30] H. Zeng, K. Liao, X. Deng, H. Jiang, F. Zhang , Process Biochemistry 44 (2009) 791-798.
- [31] S.Vial, V. Prevot, F. Leroux, C. forano, Microp. and Mesop. Mater. 107 (2008) 190-201.
- [32] C.E.Hall, S.Karboune, H. Florence, S.Kermacha, Process Biochemistry 43 (2008) 258-264.
- [33] F. Yagiz, D. Kazan, A.N. Akin, Chemical Eng. J. 134 (2007) 262-267.
- [34] R. E. Fernandez, E. Bhattacharya, A. Chadha, Appl. Surf. Sci. (2008).
- [35] M. Z. Hussein, Z. Zainal, A. Hj. Yahaya, A. Abd. Azziz, Mater. Sci. and Eng. B (2002) 98-102.
- [36] U. Constantino, V.Ambrogi, M. Nocchetti, L.Perioli, Micropor. And Mesopor. Mat. 107 (2008) 149-160.

## **Objetivo General**

Obtener óxidos mixtos a partir de materiales con estructura tipo hidrotalcita, mediante el tratamiento térmico de los mismos y usarlos para la fotodegradación de compuestos orgánicos presentes en efluentes acuosos.

## **Objetivos Particulares**

Sintetizar a partir de las correspondientes sales metálicas hidrotalcitas FeZn/Al, Zn/Al y Mg/Al.

Obtener mediante tratamiento térmico de estas hidrotalcitas, los óxidos mixtos correspondientes para su empleo como catalizadores para degradación de compuestos orgánicos.

Caracterización de las hidrotalcitas sintetizadas, antes y después del tratamiento térmico.

Evaluación de la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos aplicando los óxidos mixtos obtenidos por tratamiento térmico.

Evaluación de la degradación de compuestos orgánicos con los óxidos mixtos obtenidos del tratamiento térmico mediante irradiación con luz UV.

## CAPÍTULO 2

### EXPERIMENTAL

#### SÍNTESIS

##### HIDROTALCITAS ZnAlFe

Las HT ZnAlFe fueron preparadas mediante la técnica de co-precipitación, empleando como fuente de Zn, Al y Fe soluciones acuosas de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (grado reactivo, Baker) en la cantidad calculada para obtener 40 g de material con cada una de las relaciones molares de ZnAlFe definidas.

En un matraz de 1 litro conteniendo 800 mL de agua bidestilada se fue adicionando por goteo las soluciones de las sales de los precursores metálicos, en este caso los nitratos de Zn, Al y Fe; la mezcla resultante fue sometida a una agitación vigorosa mediante un agitador mecánico (Fig. 4.1).



Figura 2.1. Sistema de reacción para la síntesis de HT.

Posteriormente el pH de la mezcla se ajustó añadiendo urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) como agente precipitante hasta llegar a un valor de 9, de acuerdo al procedimiento descrito por otros autores [1]. La agitación de la mezcla se mantuvo durante 4 horas a una temperatura  $90^\circ\text{C}$  después de lo cual se sometió a reflujo por 12 horas a la misma temperatura (Fig.2.2).

El sólido obtenido fue filtrado y lavado con agua bidestilada y entonces recuperado por filtración, secado a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 horas y calcinados a  $400^\circ\text{C}$  por 12 horas en presencia de un flujo de aire (2 mL/seg).

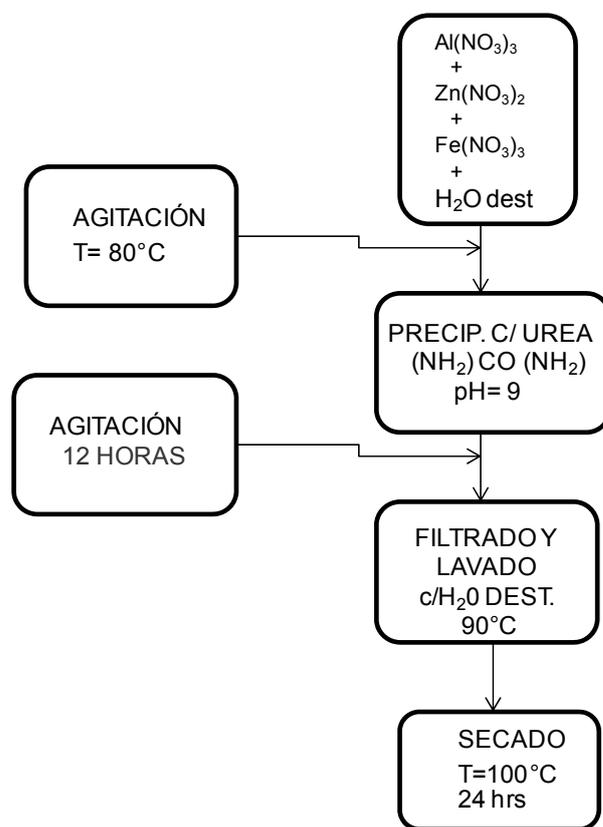


Figura 2.2 Diagrama de flujo de la síntesis de HT ZnAlFe

## HIDROTALCITAS ZnAl

Las HT ZnAl con diferentes relaciones  $M^{2+}/M^{3+}$  se prepararon por coprecipitación de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente, pero empleando soluciones de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en cantidades calculadas para obtener las relaciones molares  $M^{2+}/M^{3+}$  requeridas para realizar el estudio. La temperatura de secado y calcinado, así como el tiempo de ambos tratamientos fueron las mismas que se emplearon en las muestras ZnAlFe (400°C) (Fig.2.3).

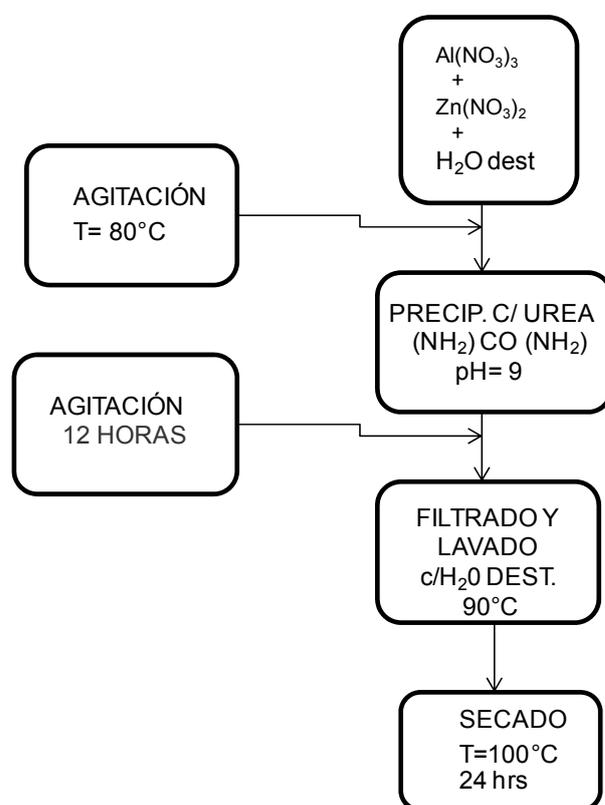


Figura 2.3 Diagrama de flujo de la síntesis de HT ZnAl

## HIDROTALCITAS Mg Al

Las HT MgAl con diferentes relaciones  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  se prepararon por coprecipitación de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente, pero empleando en esta ocasión soluciones de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en las cantidades calculadas para obtener las diferentes relaciones molares  $M^{2+}/M^{3+}$ . En este caso, y de acuerdo a los resultados de los estudios de termogravimétricos, las muestras recuperadas después del secado fueron calcinadas a  $450^\circ C$  en flujo de aire de 2 mL/seg durante 12 horas (Fig.2.4).

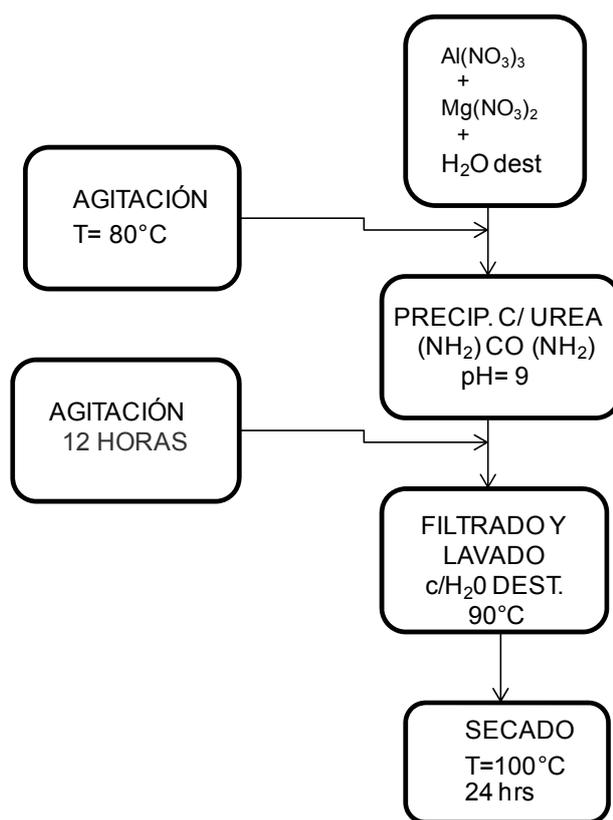


Figura 2.4 Diagrama de flujo de la síntesis de HT Mg/Al

## **CARACTERIZACIÓN**

### **Difracción de rayos X.**

Las HT se analizaron mediante un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D500. Para el análisis se usó un monocromador de cristal de grafito para seleccionar la radiación Cu-K $\alpha$  (1.5406 Å), empleando intervalos de 0.03° s<sup>-1</sup>.

### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Se realizó un estudio por calorimetría diferencial de barrido (DSC) con objeto de conocer los cambios ocurridos en el material a diferentes temperaturas. Este estudio nos permitió determinar la temperatura de calcinación en la cual se logra destruir la estructura laminar de la HT para formar los óxidos mixtos correspondientes para cada una de las muestras.

La metodología empleada para la realización de estos análisis fue la siguiente: se pesaron 10 mg de cada muestra y se colocaron en el equipo. La muestra se mantuvo a una temperatura constante de 30°C durante 1 min, después de lo cual se comenzó a incrementar la temperatura hasta 400°C o 500°C, dependiendo de la formulación del material, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La muestra se mantuvo a esta temperatura durante 1 min y se comenzó a disminuir la temperatura a una velocidad de 30°C/min hasta llegar otra vez a temperatura ambiente (30°C) en la cual se mantuvo durante un minuto más antes de apagar el equipo.

### **Determinación de energía de banda prohibida**

Los valores de energía de banda prohibida de las HT calcinadas fueron obtenidos del espectro de adsorción empleando un espectrofotómetro Cary 100 equipado con una esfera de integración.

La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las diferentes muestras fue calculada empleando la ecuación Kubelka-Munk (Ec. 1)

$$F(R) = (1-R)^2/2R, \text{ (Ec. 1)}$$

donde R es el porcentaje de energía UV absorbida del espectro que es convertida.

### **Determinación de propiedades texturales**

Los valores de área específica, volumen total de poro distribución de tamaño de poro d se obtuvieron de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a través del método BET. Para la obtención de las isothermas se empleó un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Previo a la adsorción de  $N_2$  las muestras son desgasificadas a  $250^\circ\text{C}$  en atmosfera de vacío durante 3 horas.

### **Difracción de rayos X.**

Los materiales se analizaron empleando un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D500. Para el análisis se usó un monocromador de cristal de grafito para seleccionar la radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ), con intervalos de  $0.03^\circ \text{ s}^{-1}$ .

## **Análisis Térmico**

Las propiedades térmicas de las HT se efectuaron con objeto de determinar las temperaturas a las cuáles se dan las transiciones del material en cada uno de los casos, dependiendo de los metales de su formulación, Este procedimiento se llevó a cabo empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido DSC (differential scanning calorimetry).

## **Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico de las muestras (TGA) se realizó en un equipo Perkin Elmer TGA 7. Las muestras frescas (sin calcinar) fueron calentadas de 25 a 800°C (10°/min) en flujo de N<sub>2</sub> (100 mL/min) registrándose la pérdida de peso ocurrida durante el proceso.

## **Espectroscopía de Infrarrojo**

Los espectros de IR fueron efectuados empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT1730, con una resolución nominal de 4 cm<sup>-1</sup> con objeto de mejorar la relación señal-ruido.

## **Análisis propiedades texturales**

La determinación de las propiedades texturales de las HT (área superficial específica, volumen de poro) se realizó empleando el método BET de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>, empleando un equipo Quantachrome Autosorb-3B (Fig. 4.5)



Figura 2.5 Equipo Quantachrome Autosorb-3B para determinación de propiedades texturales.

## **EVALUACIÓN**

### **Adsorción de 2,4 D**

La capacidad de adsorción del ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) con HT ZnAlFe fue determinada siguiendo el siguiente procedimiento: la HT ZnAlFe calcinada a 400 °C fue puesta en contacto con soluciones acuosas de 2,4 D a concentraciones de 100, 300 y 600 ppm. El pH de la solución conteniendo el pesticida fue monitoreado

durante los experimentos de adsorción. El equilibrio de adsorción del material se calculó midiendo la disminución de la concentración de la solución de 2,4 D mediante el análisis de espectroscopía de UV-Vis.

### **Fotodegradación de 2,4-D**

La fotodegradación del 2,4 D se llevó a cabo en un reactor batch de Pyrex (Fig.5.6), mediante el siguiente procedimiento: 200 mL de una solución acuosa conteniendo 300 ppm (1.35 mmol ) de 2,4-D/g catalizador fue colocada en el reactor y sometida a agitación, al tiempo que se irradia con una lámpara de luz UV tipo lápiz (Pen-Ray power supply, UVP Products) protegida mediante un tubo de cuarzo. Los valores de  $\lambda$  e intensidad empleados fueron 254 nm y 4400  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Para comenzar la prueba, se realizó una experiencia en la cual la solución de 2,4-D y el catalizador fueron mantenidos en agitación sin irradiación de luz UV durante una hora, hasta que todo el 2,4-D contenido en la solución fue adsorbido en el catalizador. Una vez transcurrido este periodo de tiempo, la lámpara fue encendida y se comenzó a irradiar la solución.

Se colocaron tres reactores en paralelo con el sistema reaccionante, los cuales fueron mantenidos en las condiciones de reacción por 1, 3 y 6 h, respectivamente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción de cada reactor, la mezcla reaccionante fue filtrada para recuperar el catalizador, el cual fue analizado en conjunto con una alícuota de la solución para determinar el contenido de 2,4-D remanente tanto en el sólido como en la solución, mediante el análisis de espectroscopía IR.



Figura 2.6 Reactor empleado en las pruebas de fotodegradación.

### **Adsorción de compuestos fenólicos**

Los estudios de adsorción de compuestos fenólicos en HT ZnAlFe calcinadas a 450°C se llevaron a cabo agregando 1 g del catalizador a soluciones acuosas de cada uno de 80 ppm estos compuestos (0.62 mmol y 0.73 mmol de Cl-fenol y *p*-cresol, respectivamente). La extensión de la adsorción al equilibrio se midió mediante la disminución en la concentración de las soluciones por espectroscopía UV-Vis.

### **Fotodegradación de compuestos fenólicos**

Para la evaluación de la fotodegradación catalítica de compuestos fenólicos se seleccionaron al fenol y *p*-cresol como moléculas de prueba.

La fotodegradación de compuestos fenólicos en medio acuoso empleando como catalizador los óxidos mixtos obtenidos de la calcinación de las HT se efectuó en un fotoreactor tipo batch de Pyrex (Fig.5.6).

Se colocaron en el reactor 200mL de una solución acuosa conteniendo 40 ppm (0.425 mmol) de fenol/g catalizador, la cual fue irradiada con empleando como fuente de luz UV una lámpara UV Pen-Ray Power Supply (UVP Products) con una valor de  $\lambda = 254$  nm y una intensidad de 4400  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , colocada en un tubo de cuarzo para protegerla de la solución (Fig. 4.7).

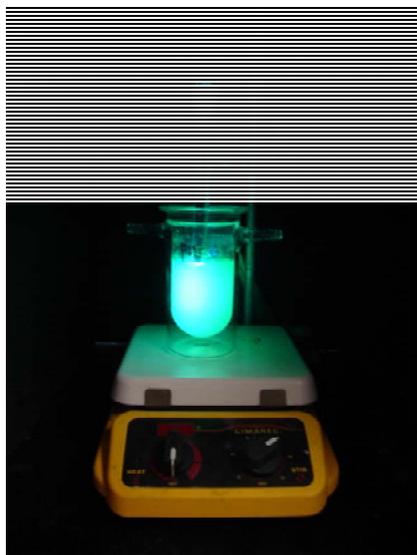


Figura 2.7. Sistema de reacción para la fotodegradación de contaminantes con HT, irradiando con luz UV.

Los tres reactores de nuestro sistema conteniendo la mezcla reaccionante fueron mantenidos en agitación e irradiados durante 1, 3 y 6 horas; una vez transcurrido este tiempo la agitación e irradiación de luz UV fueron detenidos y la solución recuperada. Las alícuotas de solución de cada reactor fueron analizadas por espectroscopía UV para determinar el contenido del contaminante remanente en la misma por la intensidad de la banda a 269 nm.

El mismo procedimiento fue seguido para evaluar la fotodegradación de *p*-cresol, pero empleando una solución conteniendo 80 ppm (0.738 mmol) of *p*-cresol/g catalizador. Para el análisis del contaminante presente en las soluciones recuperadas de los reactores se siguió la intensidad de la banda a 275 nm en el análisis de IR.

## **Bibliografía**

- [1] M. Mohan Rao, B.R. Reddy, M.Jayalakshmi, V. S. Jaya, B. Sridhar Mat. Res. Bull. 40 (2005) 347-359.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### HIDROTALCITAS ZnAl

#### CARACTERIZACION

#### Análisis químico por Absorción Atómico (composición molar)

La Tabla 3.1 muestra los resultados del análisis de la composición de las HT ZnAl secadas a 100°C, obtenido mediante la técnica de Absorción Atómica. La relación molar de los materiales se encuentra comprendido entre y 0.89 y 3.81.

Tabla 3.1 Relación molar de las HT ZnAl.

Formula	Clave	Zn <sup>2+</sup> , %p	Al <sup>3+</sup> , %p	Zn <sup>2+</sup> , Mol	Al <sup>3+</sup> , mol	Zn <sup>2+</sup> / Al <sup>3+</sup> , Rel. molar
Zn <sub>0.89</sub> Al	ZA1	32.03	14.8	0.49	0.55	0.89
Zn <sub>1.07</sub> Al	ZA2	43.39	16.66	0.66	0.62	1.07
Zn <sub>1.47</sub> Al	ZA3	41.52	11.61	0.64	0.43	1.45
Zn <sub>1.67</sub> Al	ZA4	43.86	10.92	0.67	0.41	1.66
Zn <sub>3.81</sub> Al	ZA5	51.92	5.62	0.79	0.21	3.81

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis de DSC muestra estabilidad hasta una temperatura de 170°C. Después, comienza a darse un cambio en donde aparece un primer hombro alrededor de 200°C, el cual se asocia a la deshidroxilación del material. Un segundo hombro a 223°C, atribuido a la pérdida de los carbonatos débilmente enlazados se puede observar, seguido por otro a 256°C atribuido a la decarboxilación y finalmente, se puede observar un pico a 284°C asociado a la pérdida de carbonatos fuertemente ligados. (Fig.3.1)

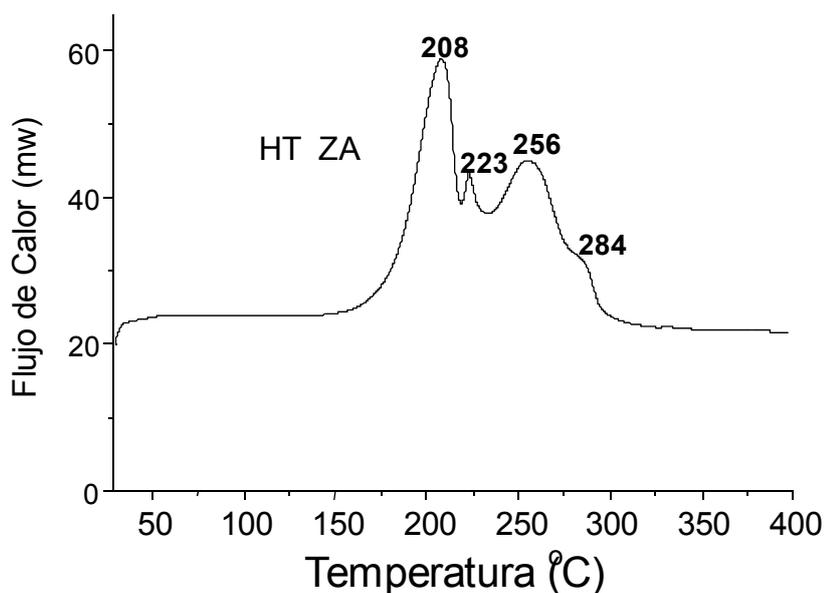


Figura 3.1. Estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de HT ZA3.

## Difracción de rayos X

La Figura 3.2 muestra los espectros de difracción de rayos X de las HT ZnAl sintetizadas, donde puede observarse la estructura hidrotalcita en todas las muestras, con una señal en el ángulo 11.84 (plano 003) de 2 theta, el cual corresponde a la distancia interlamilar del sólido carbonatado.

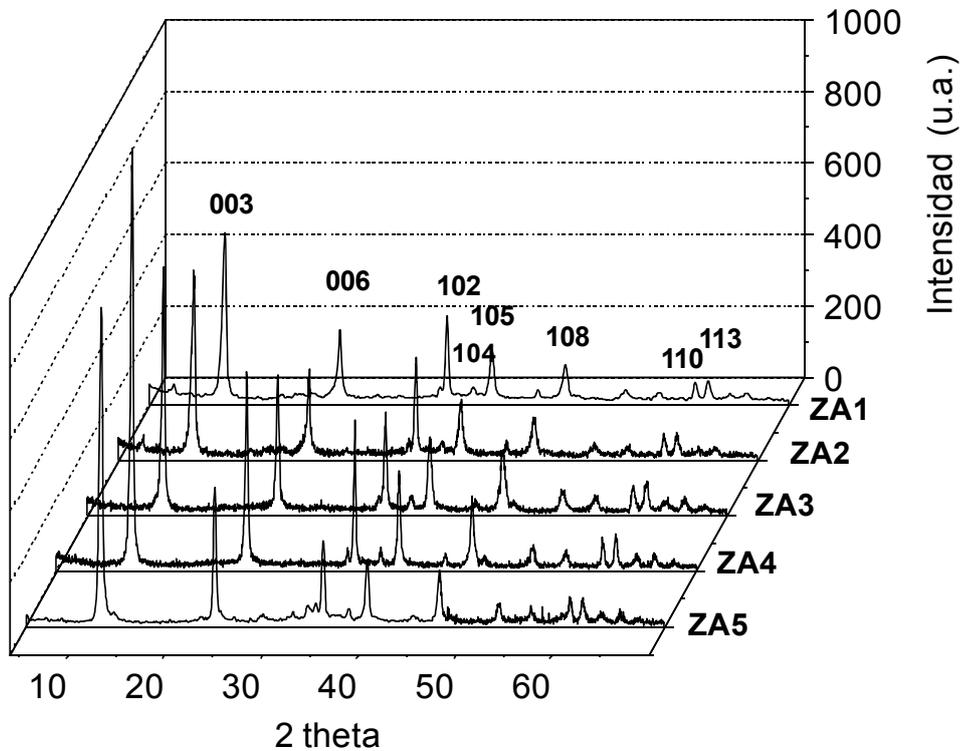


Figura 3.2. Espectro de difracción de rayos X para las HT ZnAl a diferentes relaciones Zn/Al.

Si asumimos un empacamiento hexagonal, entonces podemos calcular el valor del parámetro de celda mediante los valores de reflexión de 003 y 110 empleando para tal efecto las fórmulas  $c = 3d_{003}$  y  $a = 2d_{110}$ , donde  $c$  corresponde a tres veces la distancia

interlaminar (003) y  $a$  es la distancia promedio metal-metal en la estructura interlaminar (110).

Los parámetros de celda muestran que la distancia interlaminar ( $d_{003}$ ) se incrementó de 7.505 a 7.561 Å para las muestras ZA1 y ZA5, respectivamente (Tabla X.2). Este cambio en los valores puede ser debido a las diferentes relaciones  $M^{2+}/M^{3+}$  en el material, que da como consecuencia un incremento en la carga positiva que a su vez produce una mayor repulsión entre las láminas del material.

Tabla 3.2. Parámetros de celda de las HT ZnAl.

<b>Catalizador</b>	<b>2θ</b> (003)	<b>2θ</b> (110)	<b><math>d_{003}</math></b>	<b>Parámetro</b> <b>c (Å)</b>	<b>Parámetro</b> <b>a (Å)</b>
ZA1	11.84	60.38	7.505	22.514	3.544
ZA2	11.78	60.38	7.542	22.627	3.544
ZA3	11.84	60.41	7.505	22.514	3.543
ZA4	11.84	60.32	7.505	22.514	1.773
ZA5	11.75	60.23	7.561	22.684	1.774

### Propiedades texturales

Los valores de área específica superficial de las HT ZnAl con diferentes relaciones molares Zn/Al calcinadas a 400°C se muestran en la Tabla 3.2. Estos valores se encuentran comprendidos entre 228 y 155 m<sup>2</sup>/g. El tamaño de poro permanece alrededor de 34 Å en las muestras con menor relación molar  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  (ZA1, ZA2 y ZA3); sin embargo, este valor disminuye drásticamente a 19 y 18 Å cuando el contenido de Zn se incrementa (muestras ZA4 y ZA5, respectivamente).

Tabla 3.2. Propiedades texturales de HTc con diferentes relaciones Zn/Al.

HTc	Area superficial específica, m <sup>2</sup> /g	Tamaño de poro BJH, (Å)
ZA1	228	34.4
ZA2	191	34.3
ZA3	169	34.0
ZA4	181	19.0
ZA5	155	18.2

La Figura 3.3 muestra las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> obtenidas a partir de los análisis de las HT a diferentes relaciones ZnAl, en donde se puede observar que todas ellas presentan isotermas tipo II, las cuales corresponden a materiales mesoporosos, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

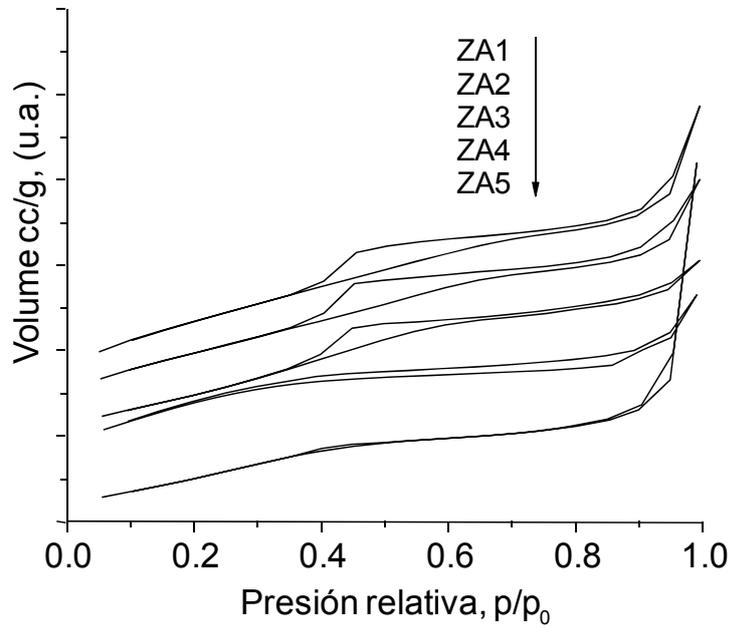


Figura 3.3. Isothermas de absorción-desorción de  $N_2$  para las HT ZnAl a diferentes relaciones molares Zn/Al.

#### **Determinación de energía de banda prohibida ( $E_g$ )**

La Tabla 3.3 muestra los diferentes valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) para las HT ZnAl a diferentes contenidos de  $Zn^{2+}$ . Estos valores se encuentran entre 3.07 y 3.32 eV, disminuyendo el valor de la energía de banda prohibida conforme se incrementa el valor de la relación molar Zn/Al; este comportamiento se cumple hasta un punto (ZA3, relación molar Zn/Al = 1.48) a partir del cual el valor de  $E_g$  comenzó a incrementarse en las últimas dos muestras.

Tabla 3.3. Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las diferentes HTc.

HT	Rel. molar $Zn^{2+}/Al^{3+}$	$E_g$ (eV)
ZA1	0.89	3.14
ZA2	1.07	3.25
ZA3	1.45	3.07
ZA4	1.66	3.33
ZA5	3.81	3.2

La Figura 3.4 muestra la fotodegradación de fenol en función del tiempo de reacción empleando los óxidos mixtos de ZnAl. El mayor grado de fotodegradación se alcanzó con el catalizador ZA3, el cual descompuso más del 95% del fenol de la solución después de 4 horas de reacción.

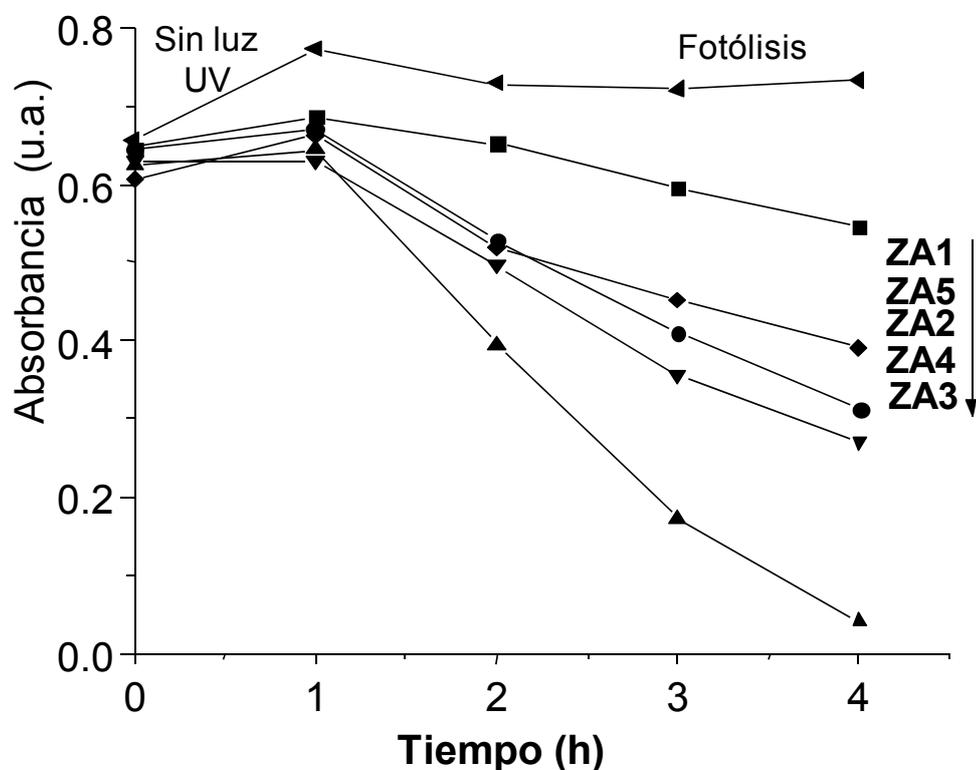


Figura 3.4 Fotodegradación de fenol en solución acuosa (40 ppm) con HTc ZnAl con diferentes relaciones molares Zn/Al.

Los resultados de la fotodegradación de *p*-cresol en solución acuosa (80 ppm) empleando los óxidos mixtos ZnAl son presentados en la Figura 3.5. Se puede notar que, al igual que para el caso de fenol la muestra con menor valor de energía de banda prohibida (ZA3,  $E_g=3.07$ ) mostró la mayor velocidad de fotodegradación, con una descomposición del contaminante superior al 95% después de 5 horas de irradiación.

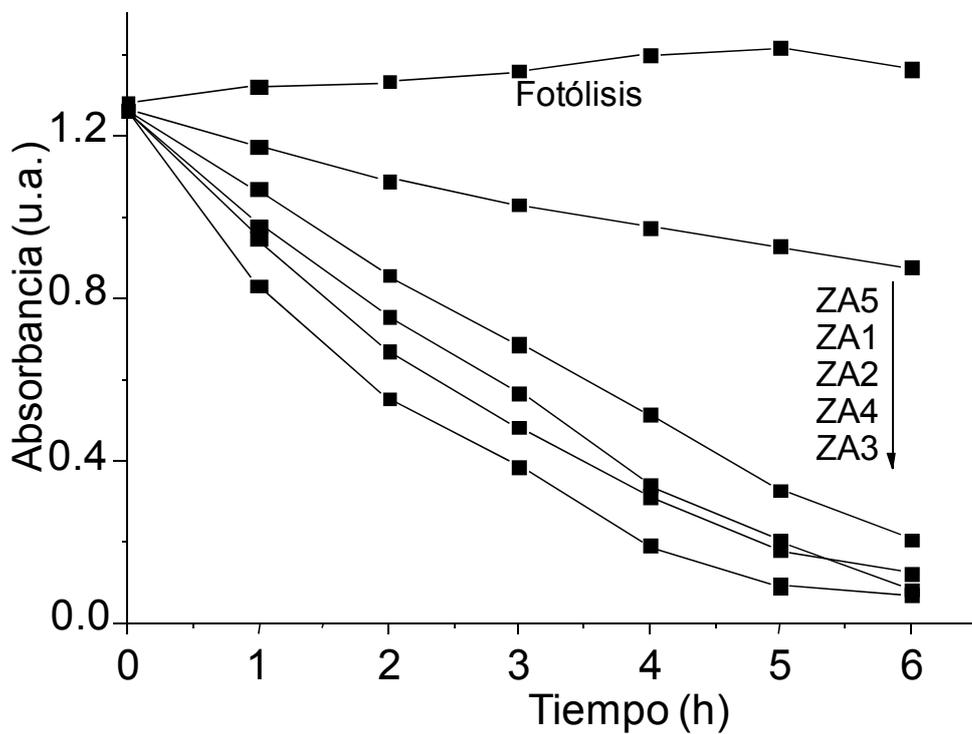


Figura 3.5 Fotodegradación de *p*-cresol (80 ppm) en solución acuosa empleando HTC ZnAl con diferentes relaciones molares Zn/Al.

La fotodegradación del fenol y el *p*-cresol siguen una cinética de pseudo primer orden; la constante de velocidad fue evaluada (Figuras 3.6 y 3.7).

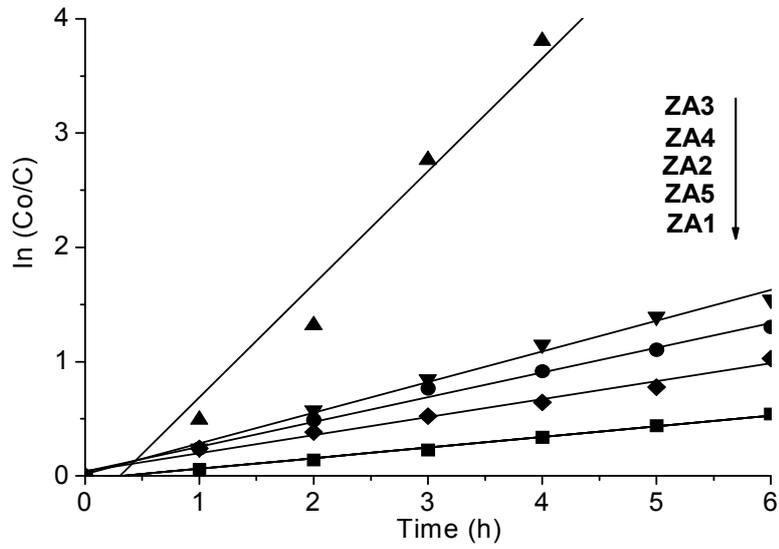


Figura 3.6. Gráfico de la cinética de pseudo primer orden de la fotodegradación de fenol (40 ppm) con HTc ZnAl con diferentes relaciones molares.

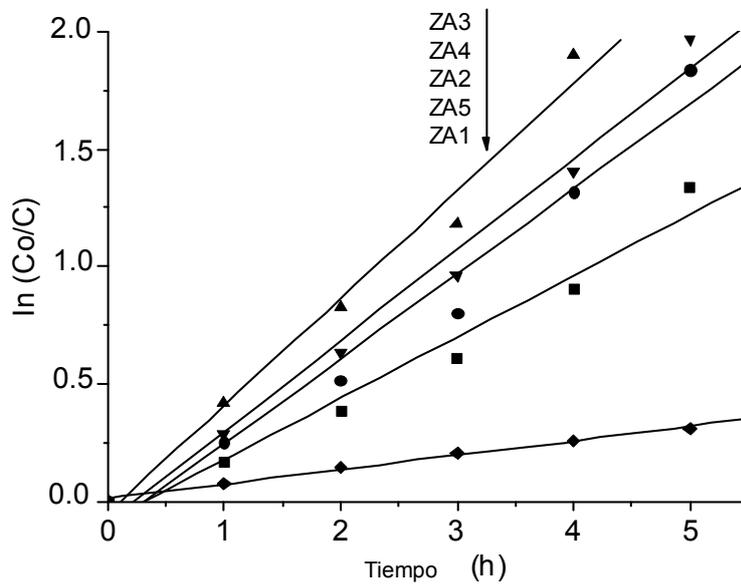


Figura 3.7. Cinética de pseudo primer-orden de la fotodegradación de *p*-cresol (80 ppm) empleando HTc ZnAl con diferentes relaciones molares Zn/Al.

La Tabla 3.4 muestra los resultados del cálculo del  $t_{1/2}$ , el cual es el tiempo requerido para llegar a la descomposición de la mitad del contaminante presente en la solución irradiada.

Tabla 3.4. Constante de velocidad de primer orden y tiempo medio de la fotodegradación de fenol y *p*-cresol empleando HTc ZnAl con diferentes relaciones molares Zn/Al.

HT	E <sub>g</sub> (eV)	fenol (40 ppm)		<i>p</i> -cresol (80 ppm)	
		K <sub>app</sub>	t 1/2 (h)	K <sub>app</sub>	t 1/2 (h)
ZA1	3.14	0.093	7.5	0.261	2.6
ZA2	3.25	0.217	3.2	0.362	1.9
ZA3	3.07	0.989	0.7	0.457	1.5
ZA4	3.33	0.268	2.6	0.386	1.8
ZA5	3.2	0.157	4.4	0.061	1.13

La irradiación con luz UV de las HTc ZnAl produce la generación de pares hueco-electrón, donde el electron se encuentra deslocalizado hacia el Al<sup>+3</sup> electro deficiente en carga, generando la formación de radicales OH· los cuales son responsables del proceso de fotodegradación [24]

## HIDROTALCITAS ZnAlFe

### CARACTERIZACIÓN

#### *Determinación de composición molar*

La determinación de la composición molar ZnAlFe de las HT fue realizada mediante la técnica de Absorción Atómica. Los resultados de este análisis, expresados como relación molar  $Zn^{2+}/Al^{3+}+Fe^{3+}$  y relación molar  $Al^{3+}/Fe^{3+}$  son presentados en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Composición molar  $Zn^{2+}/Al^{3+}+Fe^{3+}$  y valores de área específica de las HT ZnAlFe.

HT	Clave	$Zn^{2+}/Al^{3+}+Fe^{3+}$ Rel. molar	$Al^{3+}/Fe^{3+}$ Rel. molar
$Zn_{1.99}Al_{2.04}Fe_{0.38}$	ZAF-5	0.824	5.42
$Zn_{1.27}Al_{0.90}Fe_{0.66}$	ZAF- 1.5	0.814	1.36
$Zn_{1.99}Al_{0.802}Fe_{0.74}$	ZAF- 1	1.3	1.08
$Zn_{2.05}Al_{0.78}Fe_{1.37}$	ZAF- 0.5	0.95	0.57

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Del estudio por calorimetría diferencial de barrido se obtuvieron los termogramas correspondientes, los cuales mostraron el siguiente comportamiento: hasta una temperatura de alrededor de 170°C el material muestra estabilidad; el primer cambio correspondiente a una deshidroxilación, ocurre alrededor de los 225°C. (Fig. 3.8 y 5.9).

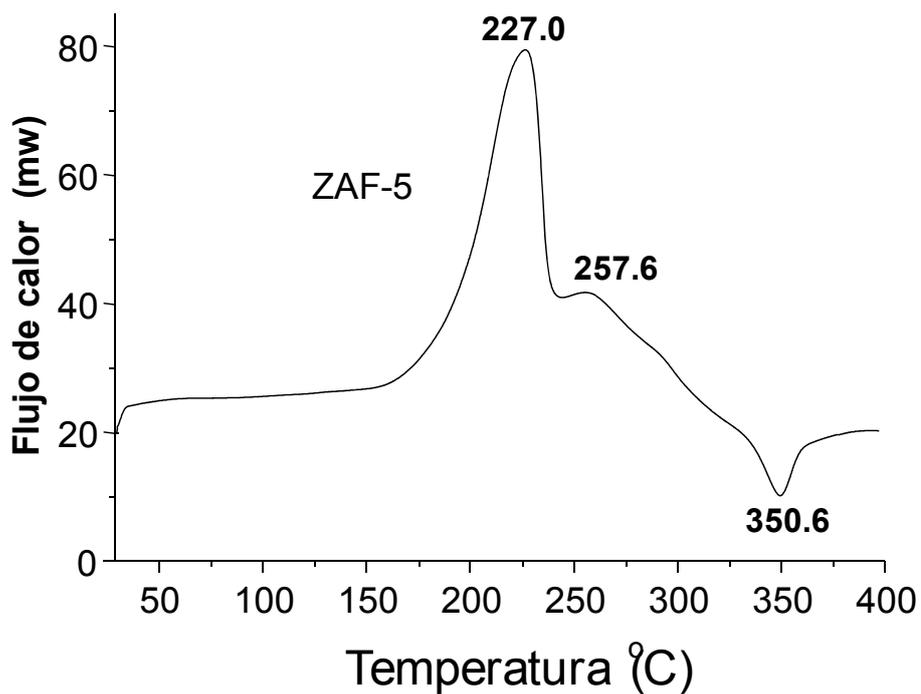


Figura 3.8 Termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido de la HT ZAF-5.

Posteriormente, la aparición de un hombro a temperaturas cercanas a 260°C se atribuye a una pérdida parcial de los carbonatos débilmente enlazados y finalmente, a 350°C se puede observar otro cambio es cual se atribuye a una descarboxilación además de una pérdida de los nitratos residuales provenientes de las sales metálicas precursoras.

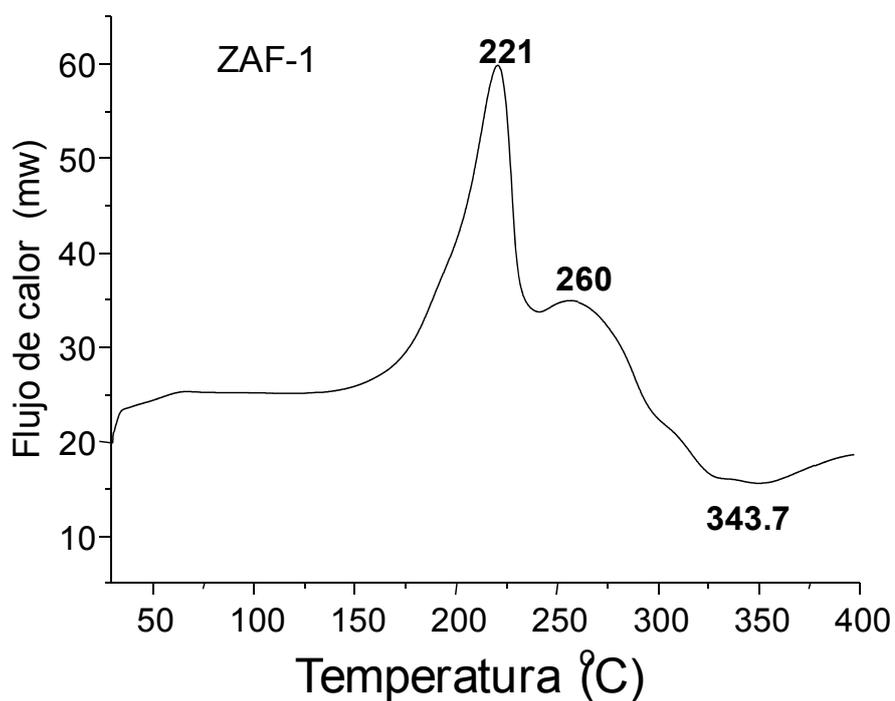


Figura 3.9 Termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido de la HT ZAF-1.

## Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X antes de la calcinación de las muestras de HT ZnAlFe sintetizadas muestran la presencia de la estructura tipo hidrotalcita conseguida en la síntesis de todas las muestras (Figura 3.10). En el espectro puede apreciarse fácilmente la señal a 11.75 en el ángulo  $2\theta$  de la reflexión 003, correspondiente a la distancia interlaminar de las HT carbonatadas.

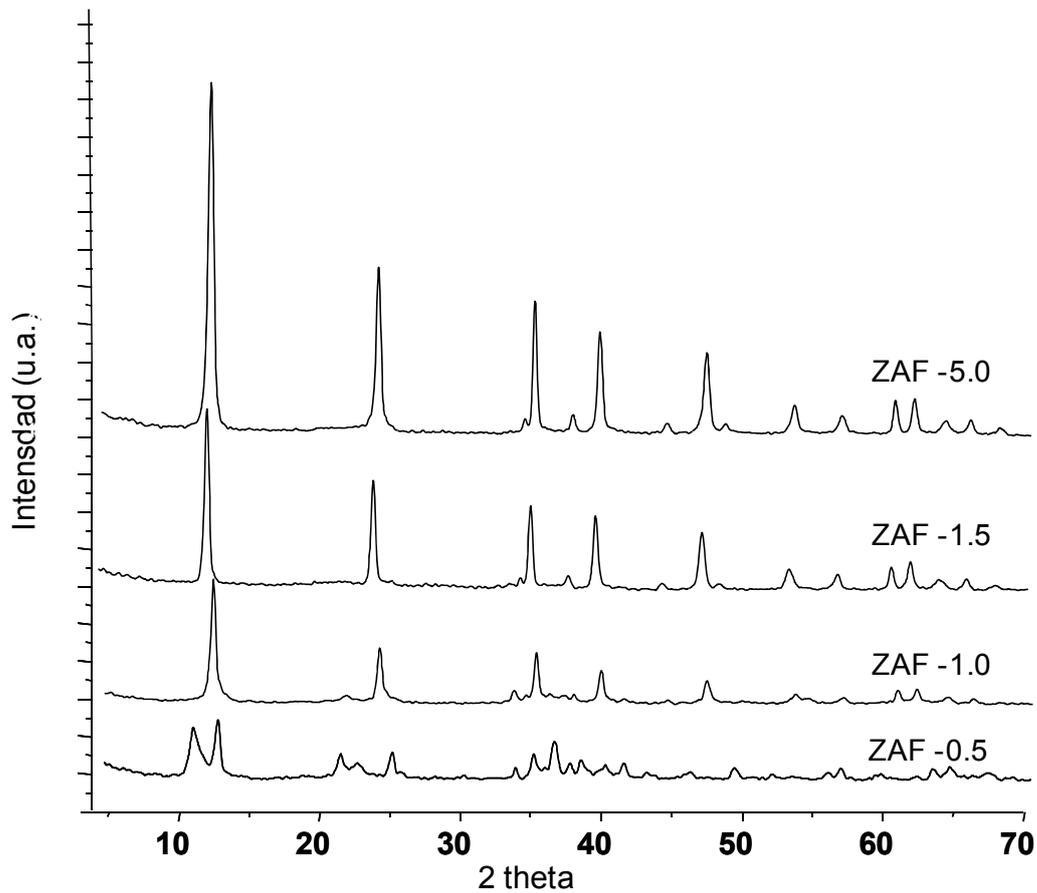


Figura 3.10 Difracción de rayos X de las HT ZnAlFe con diferentes relaciones molares Al/Fe.

Esta reflexión 003 es típica de la estructura de los materiales tipo HT y su intensidad relativa indica el grado de cristalinidad del material. El parámetro de celda se calculó mediante las reflexiones 003 y 110, considerando un empaquetamiento hexagonal del material, mediante las ecuaciones siguientes:

$$c = 3d_{003} \text{ y } a = 2d_{110},$$

donde **c** corresponde al triple de la distancia (003), **a** es la distancia metal-metal promedio en la estructura (110) y  $d_{hkl}$ , valor correspondiente a la distancia interlaminar, es obtenida de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

donde el valor de  $\lambda$  es 1,5406 Å para el ánodo de Cu.

El resultado obtenido del cálculo del parámetro de celda muestra que la distancia interlaminar ( $d_{003}$ ) se incrementó de 7.560 a 7.667 Å, conforme se aumenta el contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en el material (Tabla 2).

Tabla 3.6. Parámetros de celda de las HT ZnAlFe.

HT	$d_{003}$	parámetro c, (A)	parámetro a, (A)
ZAF-5.0	7.5600	22.685	3.548
ZAF-1.5	7.5673	22.702	3.549
ZAF-1.0	7.5864	22.759	3.549
ZAF-0-5	8.8788	26.636	3.553

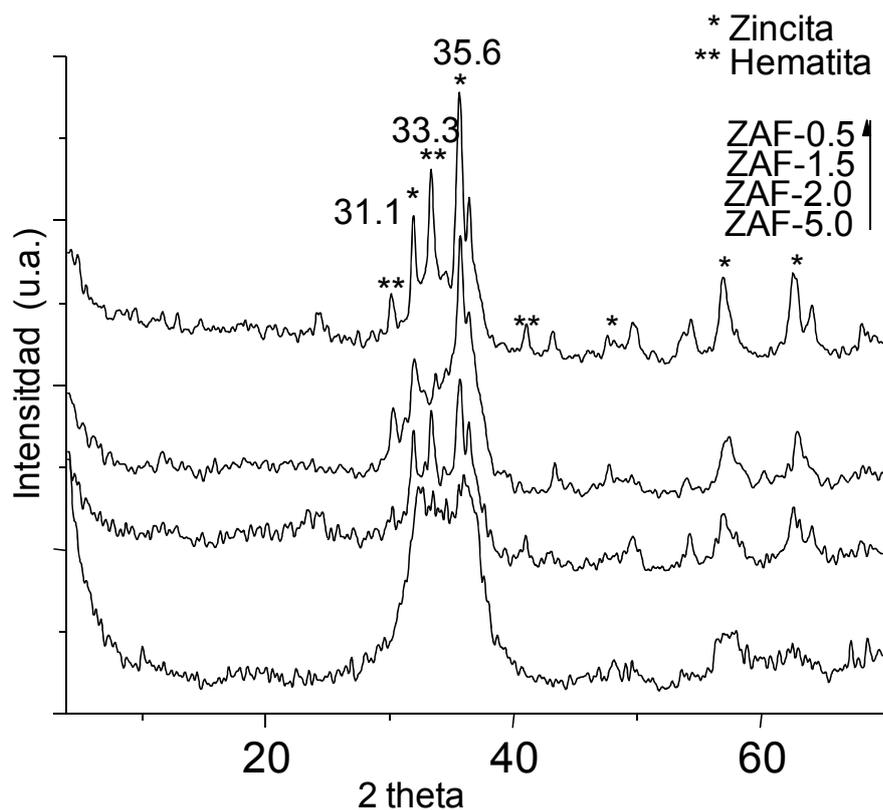
Adicionalmente, en la muestra ZAF-0.5 se puede observar un segundo pico con una distancia interlaminar de 8.878 (Fig. X.3). La presencia de dos picos en lugar de uno en la HT con mayor contenido de  $\text{Fe}^{3+}$ , puede darse como consecuencia de la intercalación de iones  $\text{NO}_3^-$ , provenientes de las sales precursoras (nitratos) en el espacio interlaminar, en coexistencia con los iones  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Por otro lado, la diferencia en el parámetro de celda podría deberse a la diferencia en la relación  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  en el material, la cual produce un incremento en la carga positiva de éste, que a su vez ocasiona una mayor repulsión entre las láminas del material.

Respecto a las HTc, es decir las HT calcinadas, podemos comprobar la destrucción de la estructura laminar inherente a los materiales HT, lo cual se puede notar en la desaparición de las bandas características en el espectro de rayos X.

Al realizar el análisis de rayos X de las muestras calcinadas a 400°C se pudo confirmar la existencia de una completa destrucción de la estructura laminar de la HT, dando lugar a la formación de los óxidos mixtos correspondientes (Figura 3.11), donde posible identificar en los espectros de rayos X la formación de zincita y hematita, cuya

abundancia relativa varía dependiendo de la composición del material (relación molar Zn/Al/Fe). Para simplificar la comprensión de los resultados, estos óxidos mixtos serán denominados HTc.



Fig

ura 3.11 Espectro de difracción de rayos X de HTc Zn/AlFe (después de calcinación a 400°C).

### Propiedades texturales

El área superficial específica de las HT ZnAlFe sintetizadas fue determinada y sus resultados se muestran en la Tabla 3.7. En ella se puede observar los altos valores de área obtenidos en las muestras con diferentes relaciones  $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ , los cuales se encuentran comprendidos entre 138 y 79  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Tabla 3.7 Área superficial específica de las HT ZnAlFe

HT	Relación molar $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$	Area específica superficial (BET), $\text{m}^2/\text{g}$
ZAF- 5	5.42	138
ZAF- 1.5	1.36	97
ZAF- 1	1.08	79
ZAF- 0.5	0.57	117

### Energía de banda prohibida

La evaluación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las HTc ZnAlFe fue calculada mediante la ecuación de Kubelka-Munk (Eq. 1)

$$F(R) = (1-R)^2/2R, \text{ (Eq. 1)}$$

donde R es el valor de la reflectancia (%) del espectro de adsorción de UV convertida (Fig. 3.12).

Los valores calculados de  $E_g$  se reportan en la Tabla 3.8, donde se puede ver que el valor de  $E_g$  disminuye de 2.54 a 2.04 eV para las muestras con el menor y mayor contenido de  $Fe^{3+}$ , respectivamente.

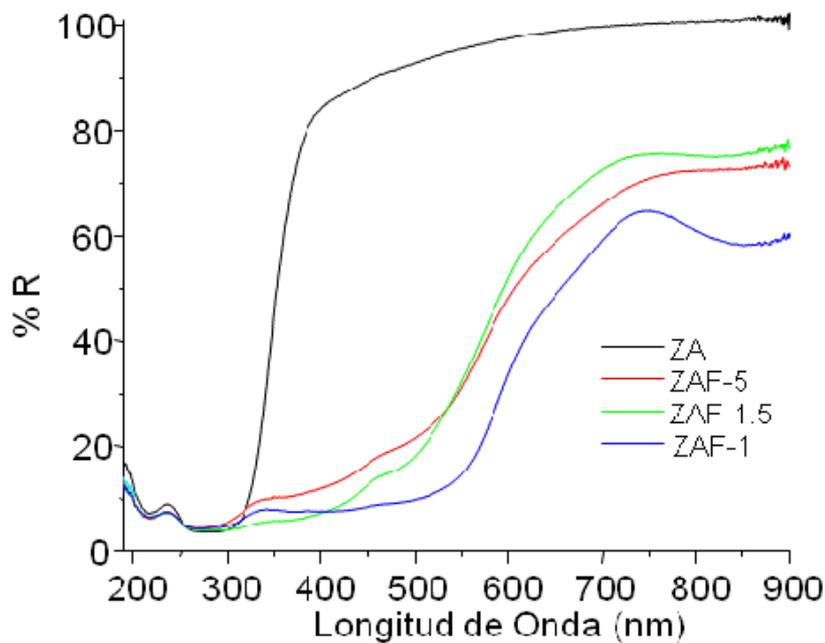


Figura 3.12. Espectroscopía UV de las HTc Zn/Al/Fe, calcinadas a 300°C.

Estos resultados muestran que los óxidos mixtos ZnAlFe presentan una mayor semiconductividad que los óxidos de Fe y Zn ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y ZnO) de manera aislada, cuyos valores de  $E_g$  son 2.2eV y 3.2eV, respectivamente [BAndgap].

Tabla 3.8 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ), de las HTc ZnAlFe.

Material	$E_g$ (eV)
ZAF-5.0	2.54
ZAF-1.5	2.48
ZAF-1.0	2.02
ZAF-0.5	2.04
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.2
ZnO	3.2

En la Figura 3.13 se puede apreciar el desplazamiento con la inclusión de  $\text{Fe}^{+3}$  en el material de los valores de longitud de onda, calculados mediante el método Kubelka Munk.

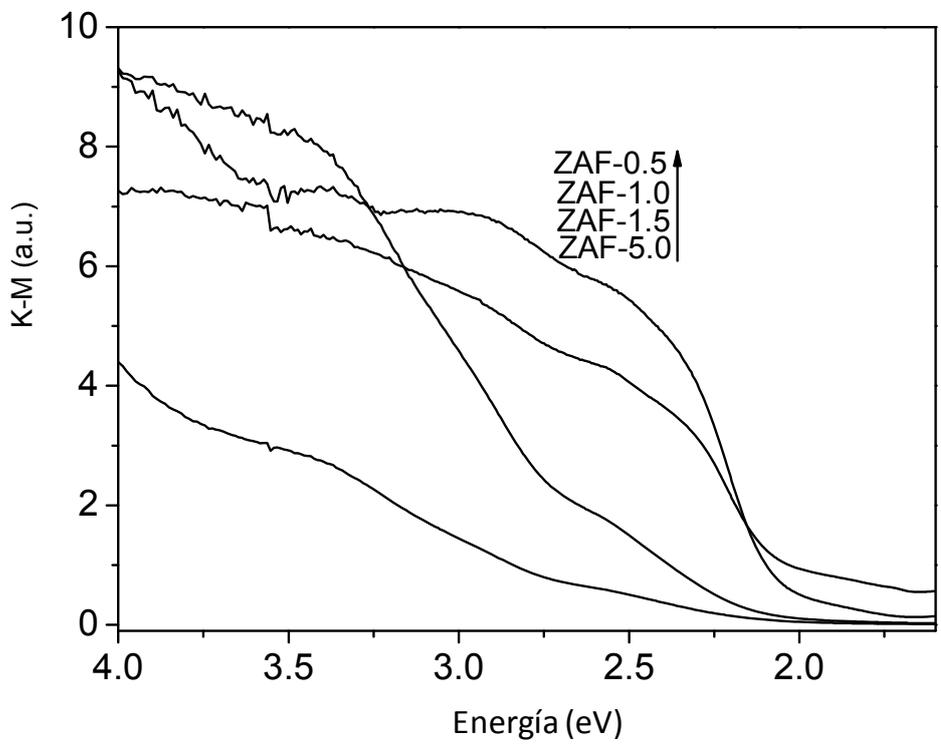


Figura 3.13 Espectro de UV-Vis-K-M para los óxidos mixtos ZnAlFe con diferente relación molar Al/Fe.

## ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE ADSORCION

### Adsorción de 2,4 D

Las HT ZnAlFe muestran una alta capacidad de adsorción de 2,4 D, ya que la deficiencia en las cargas del espacio interlaminar provocada por la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  produce la estabilización de las moléculas aniónicas. En la figura 3.14 se puede observar la disminución en la concentración del contaminante en la solución respecto a tiempo de irradiación empleando como

fotocatalizador la HTc ZAF y medida mediante espectroscopía UV.

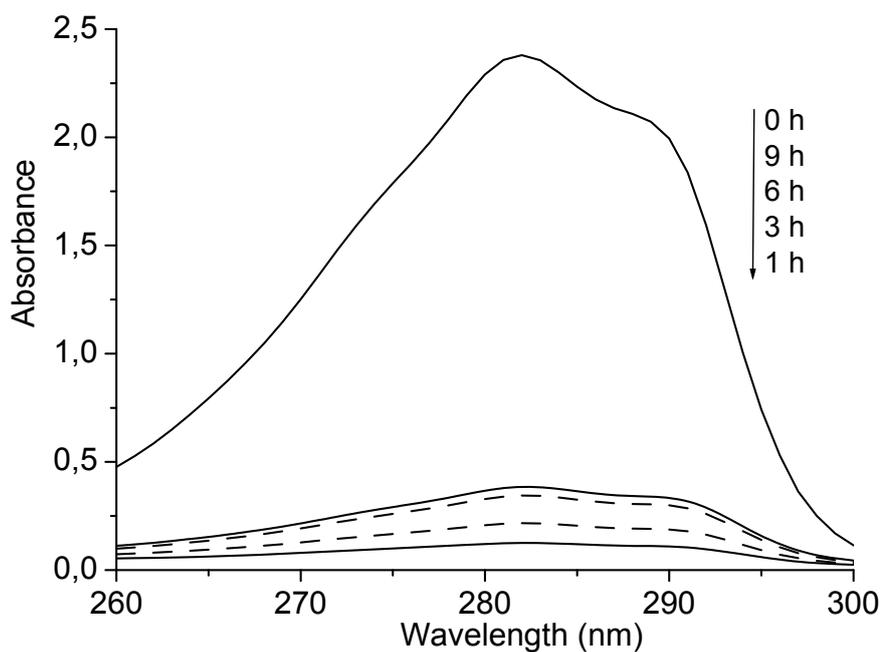


Figura 3.14 Espectro de adsorción UV de la solución de pesticida 2,4-D en función del tiempo de contacto con la muestra ZAF-5 calcinada.

Las isotermas de adsorción obtenidas a partir de las pruebas de adsorción del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Figura 3.15) fueron calculadas mediante la ecuación linear de Langmuir [Ecuación 1]:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K} \dots[\text{Ec.1}]$$

donde  $C_e$  es la concentración al equilibrio (mmol/L),  $Q$  es la máxima cantidad adsorbida en el experimento,  $Q_m$  es la máxima cantidad adsorbida (mmol/g cat) y  $K$  es la constante de afinidad.

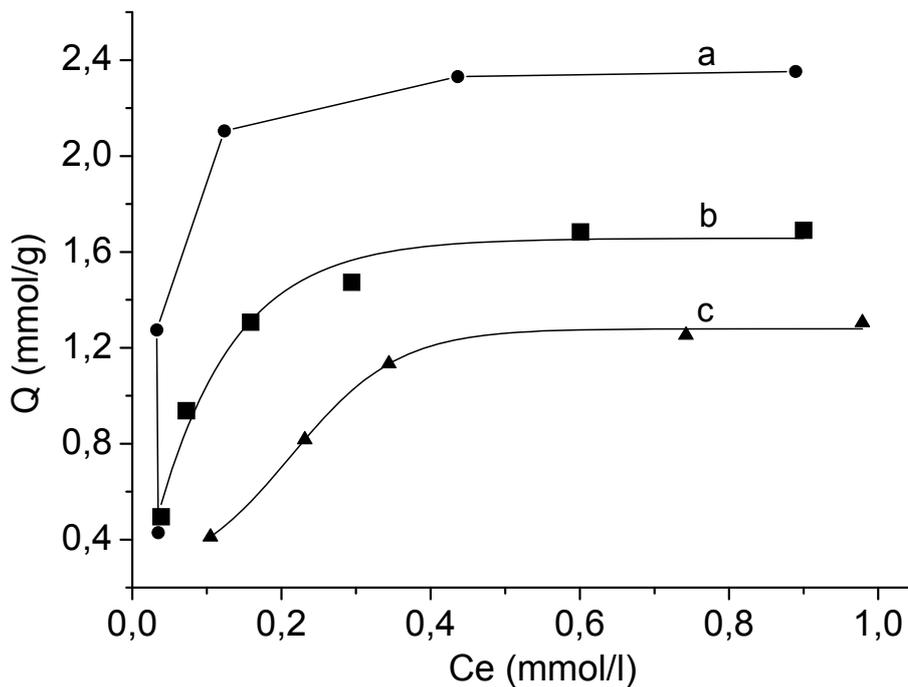


Figura 3.15 Isotermas de adsorción del 2,4-D a pH=3 con las HT Zn/AlFe: a) ZAF-5, b) ZAF-1.5 y c) ZAF-1.

Los datos obtenidos de la linearización de la ecuación de Langmuir (Figura 3.16) son presentados en la Tabla 3.9.

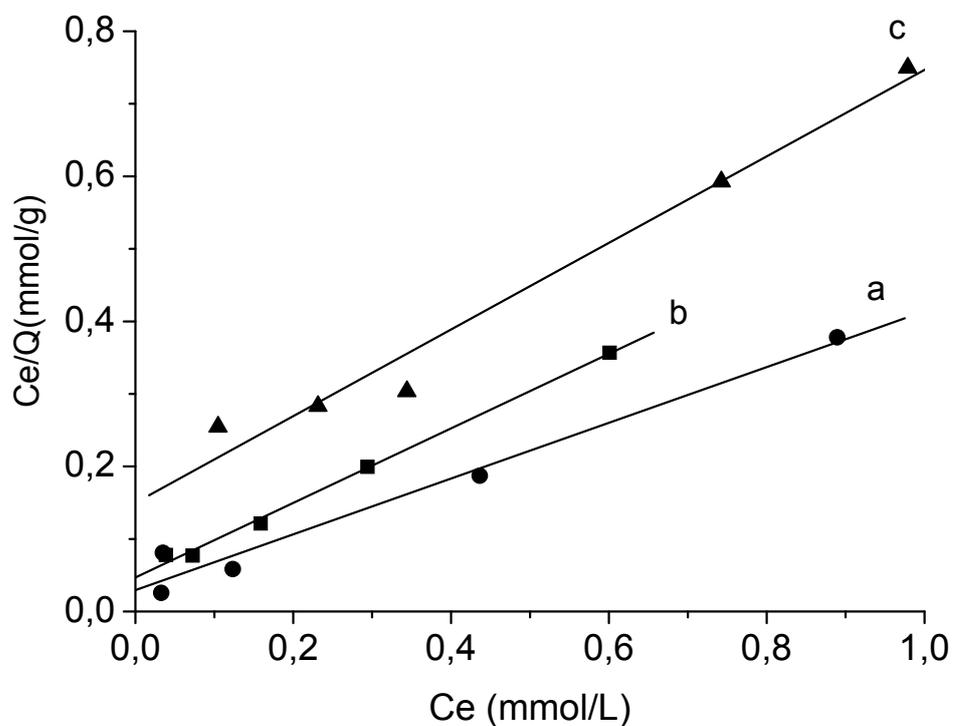


Figura 3.16 Gráfica de la linearización de la ecuación de Langmuir para la adsorción de 2,4-D en HT ZnAlFe; a) ZAF-5, b) ZAF-1.5 and c) ZAF-1.

Tabla 3.9 Cantidad de 2,4-D adsorbido en HTc ZnAlFe (g 2,4-D adsorbido/g de catalizador) a pH=3.

Catalizador	$Q_m$ (mmol/ g cat)	$Q_m$ (g de 2,4-D/ g cat)
ZAF-5	2.453	0.542
ZAF-1.5	1.946	0.430
ZAF-1	1.676	0.370

Durante los experimentos de adsorción se midió el pH de la solución conteniendo el pesticida, siendo el valor al inicio de la experiencia de 3; a medida que el proceso de adsorción del 2,4-D va teniendo lugar este valor se va incrementando hasta llegar a un valor de alrededor de 7.5, al alcanzar el equilibrio adsorción-desorción (Fig. 3.17).

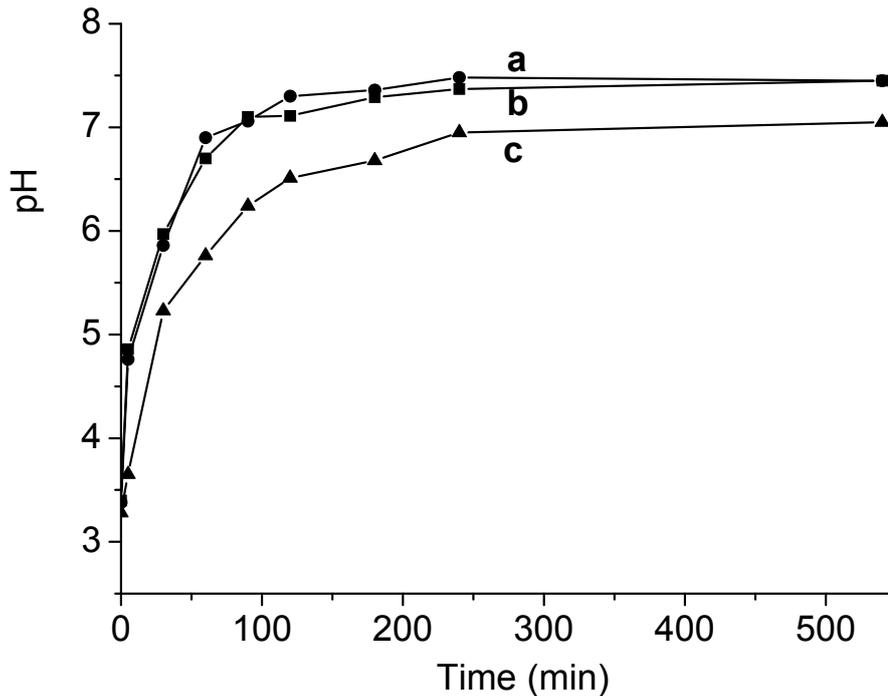


Figura 3.17 Cambio del pH de la solución vs tiempo de adsorción con la muestra ZAF-5 a diferentes valores de concentración inicial ( $C_0$ ) de 2,4-D: a) 100 ppm, b) 200 ppm, and c) 300 ppm.

Al desaparecer el ácido de la solución el ácido se esperaría llegar a un valor de 7; el valor de 7.5 obtenido puede deberse a un intercambio de los OH en la superficie de la HT por los aniones del 2,4-D.

Las HT pueden capturar aniones de una solución por tres diferentes mecanismos; adsorción, intercalación mediante intercambio aniónico y adsorción-intercalación por “reconstrucción” cuando se emplea una HTc (hidrotalcita calcinada) en la que la

estructura propia de éstas se “colapsó”, aprovechando el denominado efecto “memoria” de estos materiales.

Para ilustrar cuál de los mecanismos antes mencionados ocurren en las HT ZnAlFe, los espectros de difracción de rayos X de las HTc ZAF-5 y después del proceso de adsorción del 2,4-D (en el material calcinado) se muestra en la Figura 3.18, donde se puede apreciar la reconstrucción de la muestra; sin embargo, la reflexión 003 fue modificada de manera apreciable.

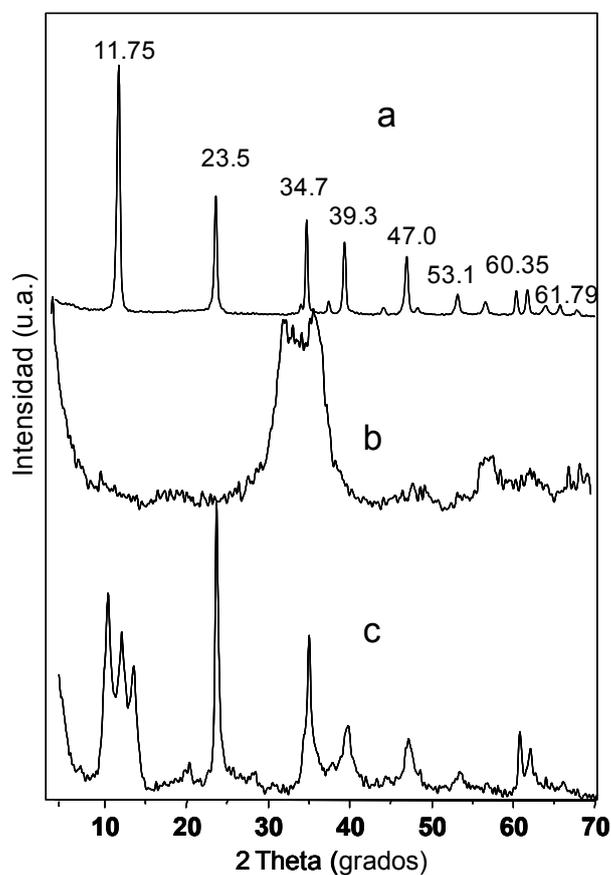


Figura 3.18 Difracción de Rayos X de la HT ZAF-5: a) seca, b) calcinada a 400°C, y c) después de la adsorción del 2,4-D en la muestra calcinada.

El mismo efecto de destrucción-reconstrucción de la estructura y modificación de la señal de reflexión 003 se presentó con las HTZAF-1.5 y ZAF-1 (Figura 3.19).

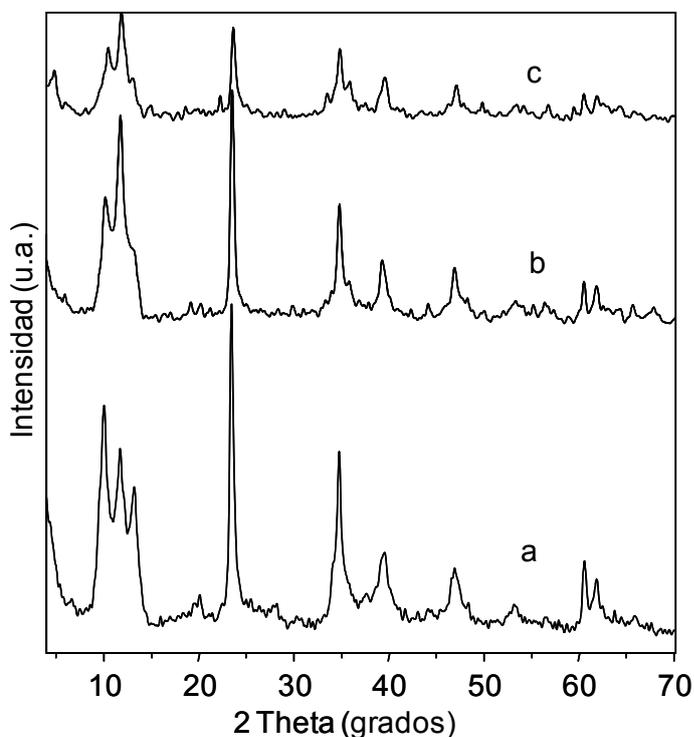


Fig. 3.19 Espectro de difracción de rayos X de las HT ZnAlFe después de la adsorción del 2,4-D; a) ZAF-5, b) ZAF-1.5 y c) ZAF-1.

Legroui et al [1] realizaron la adsorción de 2,4-D en HT ZnAl, observando una reflexión 003 a un valor  $2\phi=7.5$ , correspondiente a una distancia interlaminar de 1.9 nm en la fase ZnAl-2,4-D.

El tamaño calculado de los aniones de 2,4-D es de 0.84 nm [2] y la distancia interlaminar para las hidrotalcita ZnAlFe es de 0.75 nm para la reflexión 003 a  $2\phi=11.7$ . Por tanto, podemos asumir que el 2,4 D fue adsorbido de manera preferencial en la

superficie de la hidrotalcita más que al interior del material, ya que la variación del espacio interlaminar no es suficiente para justificar la entrada del 2,4-D a este espacio.

El mecanismo mediante el cual esta adsorción se lleva a cabo y la manera en la que la molécula se aloja dentro del espacio interlaminar y/o en la superficie del material no es motivo de esta tesis, por lo que no se discutirá en forma extensa.

### **Adsorción de compuestos fenólicos en hidrotalcitas ZnAlFe**

Las HT pueden intercambiar los aniones intercalados con diferentes tipos de moléculas aniónicas [1]. Con el propósito de determinar la factibilidad de adsorción de fenol en las HTc ZnAlFe, se realizó una prueba donde se contactó una solución conteniendo 40 ppm de fenol durante 6 horas.

El resultado obtenido en los espectros de difracción de rayos X no muestra modificación en los parámetros de red de las muestras de HTc originales (Figura 3.20).

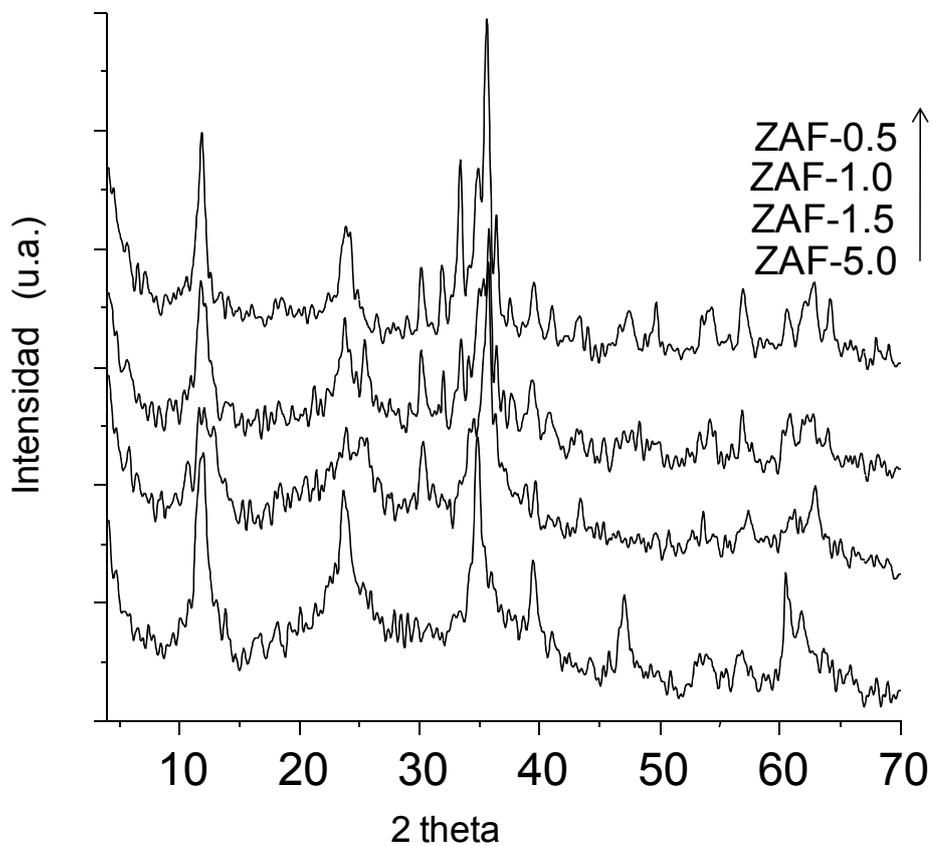


Figura 3.20 Espectro de difracción de rayos X de HTc ZnAlFe con diferentes relaciones AlFe, después de 6 h en contacto con la solución de fenol (40 ppm).

A diferencia de lo ocurrido para el pesticida 2,4, no hubo adsorción de ninguno de los dos compuestos en las hidrotalcitas calcinada. (Figura .13)

## FOTODEGRADACION

### Acido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D)

El estudio de fotodegradación fue realizado en las HTc ZnAlFe en las que fue adsorbido previamente el 2,4-D, hasta saturación del material.

Ya que la totalidad del 2,4-D en la solución fue adsorbido, la evolución de la degradación del 2,4-D mediante la irradiación con luz UV puede ser monitoreada mediante el análisis directo de la desaparición del contaminante en la HT en función del tiempo, siguiendo la banda de vibración de C-O-C a  $\sim 1290 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro del análisis por IRTF reportada por Legouri et al. [1], cuyos resultados se muestran en el gráfico de la Figura 3.21.

En este espectro es posible notar la presencia de la banda a  $\sim 1290 \text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica del enlace C-O-C. Para estimar la cantidad del 2,4-D descompuesto en función del tiempo de irradiación, se emplearon los valores integrados de la banda a  $1290 \text{ cm}^{-1}$  reportándose los resultados de esta experimentación en la Tabla 3.10, donde  $t_{1/2}$ , es el tiempo requerido para descomponer la mitad del 2,4 adsorbido en el sólido.

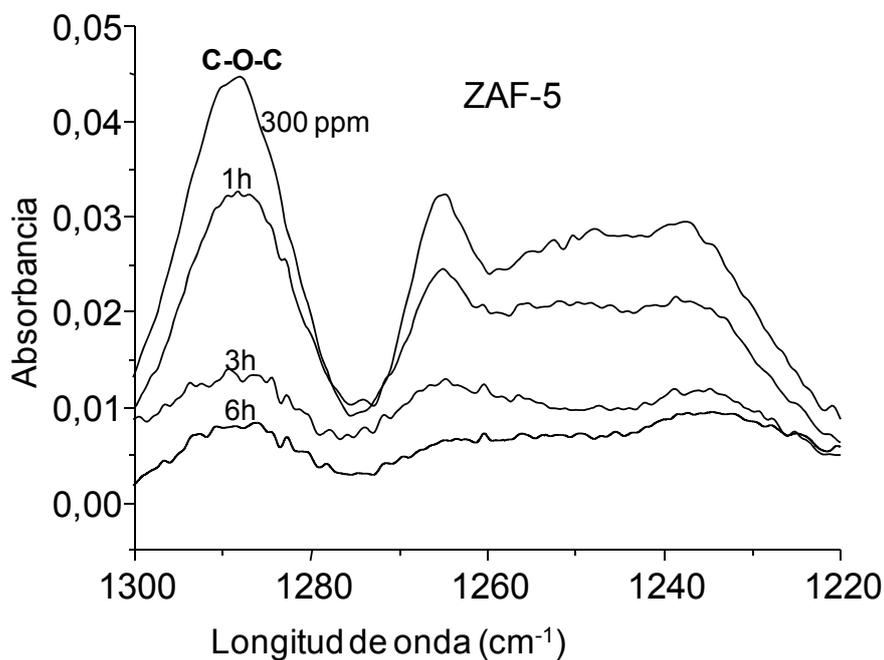


Figura 3.21 Evolución de la desaparición del 2,4-D (300 ppm) previamente adsorbido en la HTc ZAF-5 en función del tiempo de irradiación, seguido mediante la banda de vibración a 1290  $\text{cm}^{-1}$  con FTIR.

Los resultados obtenidos mostraron que la HTc ZAF-5 es el catalizador más activo en la fotodegradación de las moléculas probadas, siendo en primera instancia “almacenado” dentro del mismo y entonces fotodegradado en presencia de luz UV, aprovechando para ello sus propiedades semiconductoras.

## Fotodegradación de fenol y *p*-cresol

Los resultados de los ensayos previos de fotodegradación de fenol y *p*-cresol irradiados con luz visible mostraron que las HTc no presentan actividad en la fotodegradación de compuestos fenólicos en presencia de luz visible. De estos resultados se encontró también que no solo el valor de energía de banda prohibida del material influye en su fotoactividad, es decir, esta energía no es el único factor a considerar para efectuar la transferencia del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

Otros factores relacionados con el valor de energía de banda prohibida, como la velocidad de recombinación hueco-electrón ( $h^+/e^-$ ) afectan a las reacciones fotocatalíticas, y pueden ocurrir de manera más fácil en materiales semiconductores con menor valor de  $E_g$ .

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los óxidos mixtos en presencia de luz UV se evaluó en la descomposición de fenol y *p*-cresol en fase líquida. El valor inicial de pH en las soluciones conteniendo cada uno de estos contaminantes fue de 7.0; este valor se va incrementando paulatinamente durante el proceso de descomposición hasta alcanzar un valor de 8.1. Esta variación no es tan dramática y se debe a la pequeña cantidad de los compuestos contaminantes en la solución de partida (40 ppm).

Con objeto de determinar si el fenol puede ser descompuesto de manera directa mediante la sola acción de la luz UV (proceso fotolítico), la solución fue irradiada en ausencia del catalizador; los resultados de esta prueba se muestran en la Figura 3.22, donde podemos observar un ligero incremento en la concentración en la lectura del espectro UV  $C/C_0 > 1.0$ . Este fenómeno puede ser debido a cambios ocurridos en la molécula del fenol, lo cual aumenta su absorbancia a 269 nm. Por tanto y de acuerdo a

este resultado podemos asumir que el fenol no es descompuesto por la acción de la fotólisis en presencia de luz UV a 254 nm.

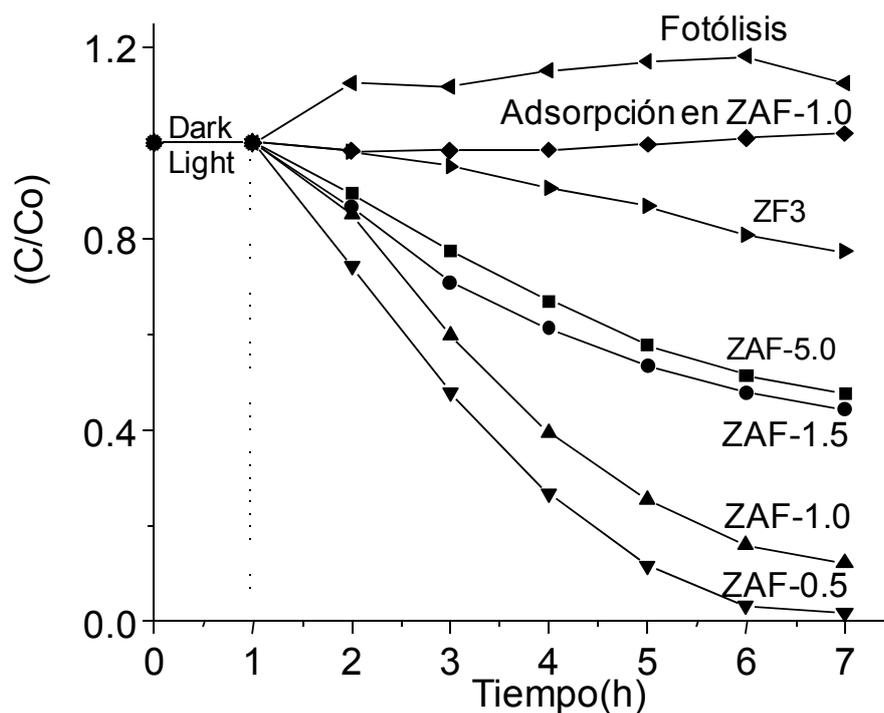


Figura 3.22 Fotodegradación de fenol (40 ppm) en solución acuosa con óxidos mixtos ZnAlFe a diferentes relaciones molares Al/Fe.

La desaparición del contaminante en la solución en función del tiempo de irradiación se monitoreó mediante el análisis por espectroscopía UV de las alícuotas recuperadas a determinados periodos de tiempo.

La mayor actividad fue obtenida con el catalizador con menor relación Al/Fe ratio, o sea, un mayor contenido de  $\text{Fe}^{3+}$ , llegando a una degradación casi total del fenol presente en la solución (98%) después de 6 horas de irradiación (catalizador ZAF-0.5); cuando las HTc con menor contenido de  $\text{Fe}^3$  (ZAF-5 y ZAF-1.5) fueron utilizados los valores máximos de fotodegradación de fenol fueron de 50 y 48%, respectivamente.

Por otro lado, el catalizador sin  $\text{Fe}^3$  (ZF) mostró una actividad de fotodegradación muy baja. De acuerdo a estos resultados, podemos aseverar que el contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en el catalizador es un factor relevante.

### **Fotodegradación de *p*-cresol**

La fotodescomposición del *p*-cresol, un derivado fenólico, fue evaluada con las HTc ZnAlFe siguiendo un procedimiento idéntico que para el fenol. Los resultados obtenidos de estas pruebas se muestran en la Figura 3.23, notando el mismo comportamiento  $C/C_0 > 1.0$  a la capacidad de fotodegradación de este compuesto mediante la fotólisis, en ausencia de catalizador.

En este caso también se puede notar la influencia del contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  en la actividad del catalizador durante la fotodegradación, siendo el más activo el material con mayor contenido de  $\text{Fe}^{3+}$ . Sin embargo, a diferencia de la fotodegradación del fenol, en este caso la degradación total de *p*-cresol se consiguió después de sólo 4 horas de irradiación con las HTc ZnAlFe-1.0 y ZnAlFe-0.5.

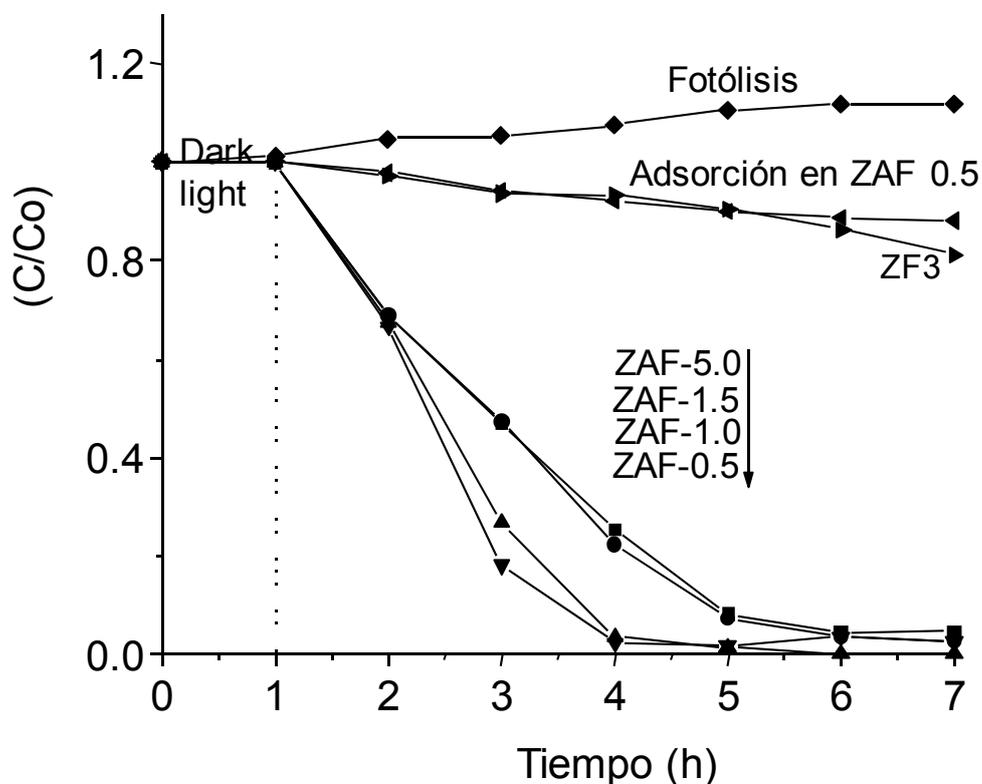


Figura 3.23 Fotodegradación de *p*-cresol (40 ppm) en solución acuosa para los óxidos mixtos ZnAlFe con diferente relación Al/Fe.

Tanto la reacción de fotodegradación de fenol como la del *p*-cresol, la velocidad de reacción sigue una cinética de *pseudo* primer orden. El cálculo del valor de la constante de reacción y el tiempo  $t_{1/2}$  se calcularon a partir de los datos del gráfico  $\ln C/Co$  vs tiempo (Figura 3.24 y 3.25) y son mostradas en la Tabla 3.10, donde  $t_{1/2}$  que es el tiempo requerido para descomponer la mitad del contaminante en la solución irradiada.

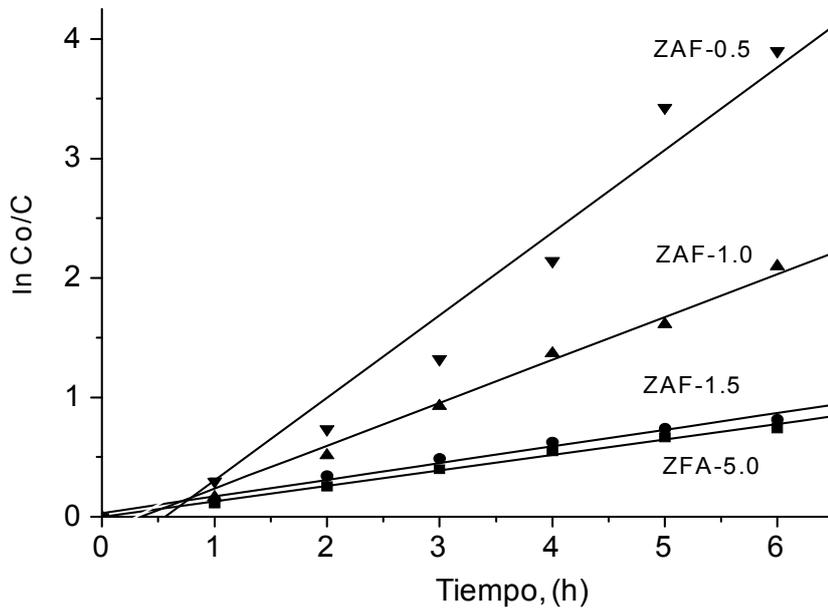


Figura 3.24 Cinética de pseudo primer orden de la fotodegradación de fenol empleando óxidos mixtos ZnAlFe a diferente relación molar Al/Fe.

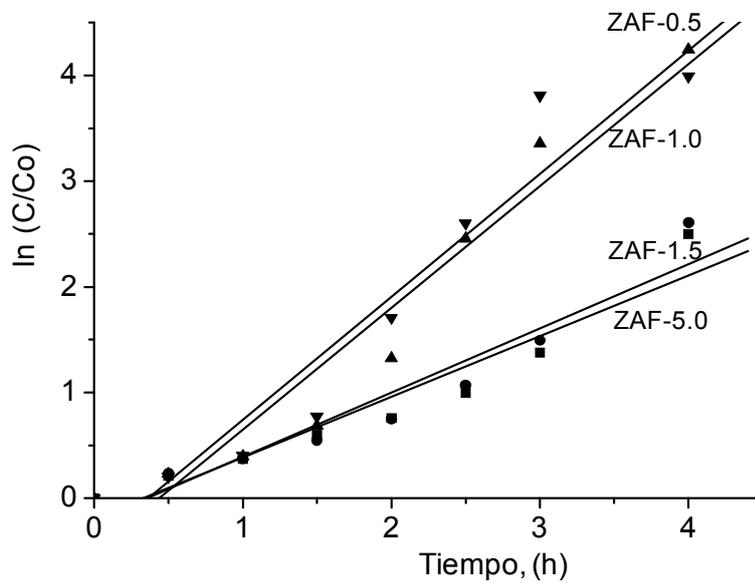


Figura 3.25 Cinética de pseudo primer orden de la fotodegradación de *p*-cresol con los óxidos mixtos ZnAlFe mixed con diferentes relaciones Al/Fe.

Tabla 3.10 Valores de  $E_g$ ,  $t_{1/2}$  y constante cinética de pseudo primer orden de la fotodegradación de fenol y *p*-cresol con HTc ZnAlFe.

Material	$E_g$ (eV)	Fenol		<i>p</i> -cresol	
		$t_{1/2}$ (h)	$K_{app}$	$t_{1/2}$ (h)	$K_{app}$
ZAF-5.0	2.54	5.35	0.129	1.206	0.574
ZAF-1.5	2.48	4.95	0.139	1.141	0.607
ZAF-1.0	2.02	1.93	0.359	0.601	1.152
ZAF-0.5	2.04	1.01	0.683	0.595	1.164

En el caso de ambas reacciones, se ha reportado por diversos autores la formación de un gran número de intermediarios al emplear  $TiO_2$  como fotocatalizador: el pirocatecol y la hidroquinona son dos de los compuestos presentes como productos hidroxilados en el caso del fenol, los cuales son degradados fácilmente formando ácido fumárico, ácidos orgánicos y finalmente  $CO_2$  y agua [3]; en el caso del *p*-cresol, los intermediarios reportados son alcohol *o*-hidroxibenzoico o ácido hidroxibenzoico [4].

La identificación de los posibles compuestos intermediarios en la reacción en la solución irradiada se realizó mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas, de donde se pudo comprobar que ninguno de los compuestos antes mencionados se encontraba presente en la solución. Por tanto, la fotodegradación se lleva a cabo hasta casi llegar a una mineralización total de los contaminantes.

Con objeto de corroborar esta información, se realizó el análisis de Compuestos Orgánicos Totales (TOC, por sus siglas en inglés) de las soluciones en función del tiempo de irradiación de las mismas, empleando un analizador TOC (Shimadzu TOC-V-esn). Los

resultados mostrados en la figura 3.26 indican una mineralización superior a 98 % (es decir, que los compuestos orgánicos se descompusieron hasta obtención de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) después de 5 horas de reacción en las pruebas de descomposición de estos compuestos con las HTc ZAF-0.5 y ZAF-1.0, el cual es un comportamiento similar al obtenido a las mismas condiciones con los catalizadores de  $\text{TiO}_2$ , empleados tradicionalmente.

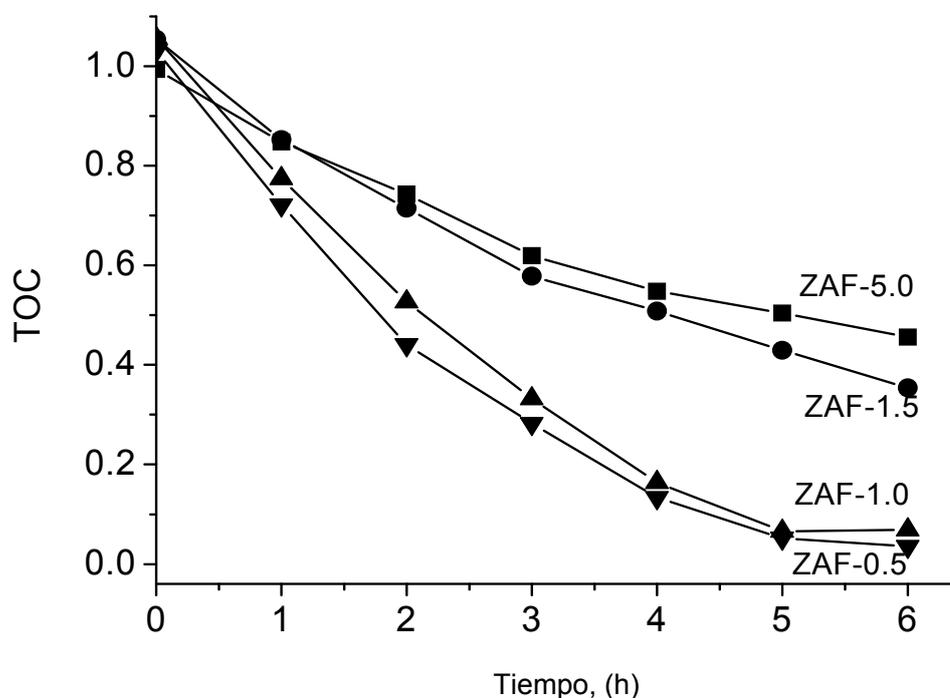


Figura 3.26 Gráfico el análisis de Carbono Orgánico Total en función del tiempo para las HTc ZnAlFe con diferentes relaciones molares Al/Fe.

De estos resultados podemos concluir que las HT Zn/Al+Fe sintetizadas mostraron propiedades semiconductoras con valores de energía de banda prohibida muy bajos, que aunados a su alta capacidad de adsorción en el caso del –ácido 2,4 diclorofenoxiacético,

los hace una excelente alternativa para la fotodegradación de compuestos orgánicos, incluso en el caso de compuestos refractarios como lo son los derivados fenólicos.

## HIDROTALCITAS MgAl

### Caracterización

#### *Determinación de composición molar*

Los valores obtenidos de la determinación de la composición molar en las muestras obtenida mediante la técnica de Absorción Atómica y el cálculo de la relación molar  $Mg^{2+}/Al^{3+}$  se muestra en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11 Relación molar Mg/Al y área específica superficial de HT MgAl.

HT	Relación molar ( $Mg^{2+}/Al^{3+}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )
MgAl-2	2	264.5
MgAl-3	3	279.0
MgAl-4	4	318.3

### **Propiedades texturales.**

La Tabla 3.11 muestra los resultados de área específica superficial de las HT Mg/Al. En todos los casos, los sólidos mostraron isothermas que corresponden a materiales mesoporosos, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Los lazos de histéresis que se observaron durante el proceso de absorción-desorción fueron de tipo H3 y H1, indicando la presencia de poros con forma de hendidura, formados por el colapso de la estructura hidrotalcita durante el tratamiento térmico.

Un incremento en el área superficial de 264 a 318 m<sup>2</sup>/g, se pudo observar al incrementarse la relación molar Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> de 2 a 4 (Tabla 3.1). La distribución de tamaño de poro para las diferentes muestras fue de 25 a 30 Å.

### **Difracción de rayos X.**

Los patrones de difracción de rayos X de las diferentes HT MgAl se presentan en la Figura 3.27. En ellos se puede notar la estructura típica de los materiales tipo hidrotalcita. La señal a 11.75 en el ángulo 2θ corresponde a la reflexión 003, la cual es típica de este tipo de materiales.

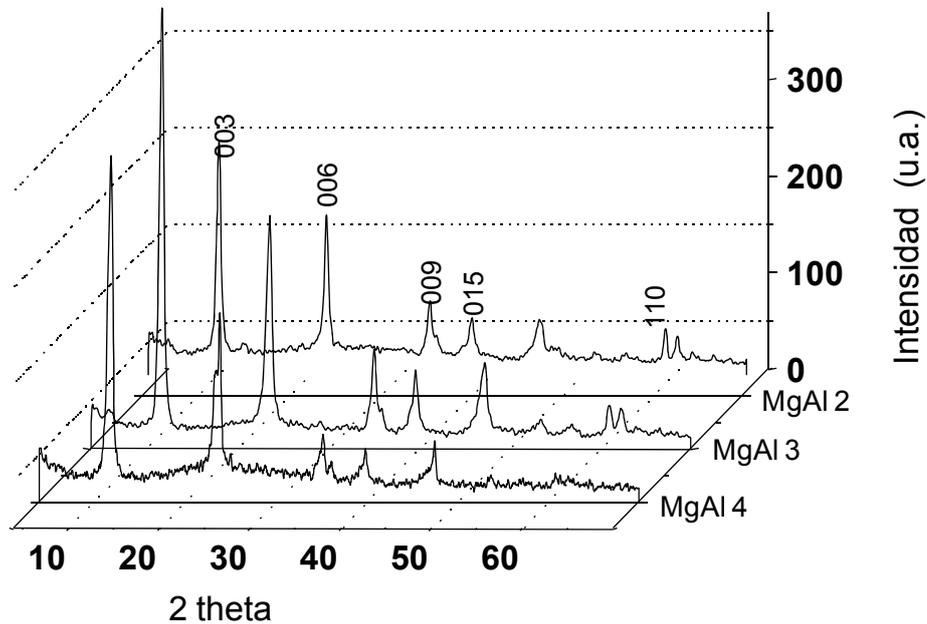


Figura 3.27 Patrones de difracción de rayos X de HT MgAl.

La intensidad de la señal está relacionada con el grado de cristalinidad del material. Los parámetros  $c$  y  $a$ , obtenidos a partir de la ley de Bragg se determinaron asumiendo un empacamiento hexagonal. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.12, donde  $c$  corresponde al triple de la distancia interlaminar y  $a$  es la distancia promedio entre los cationes metálicos en la estructura interlaminar (110).

Tabla 3.12 Parámetros de celda de las HT MgAl.

HT	$d_{003}$	Parámetro $c$	Distancia interlaminar	Parámetro $a_{110}$
		(Å)	(Å)	(Å)

MgAl-2	7.4836	22.4508	2.6836	3.0347
MgAl-3	7.5026	22.5078	2.7026	3.0360
MgAl-4	7.4647	22.3942	2.6647	3.0441

Los valores de la Tabla 3. 2 muestran una disminución en la distancia interlaminar a mayor contenido de  $Mg^{2+}$  en el material; en cambio, el parámetro *a* se incrementa con el incremento del contenido de  $Mg^{2+}$  en la HT, siendo el de mayor valor el de la HT MgAl-4, con relación molar Mg/Al de 4.

#### **Análisis TGA y DTA.**

Las Figuras 3.28, 3.29 y 3.30 muestran los termogramas del estudio termogravimétrico de las HT MgAl obtenidos por la técnica de TGA. El análisis de estos termogramas indica que entre las temperaturas de 25 a 200°C los materiales perdieron alrededor de 10% de su peso, lo cual puede ser atribuido a la desorción del agua adsorbida en el material (agua interlaminar y OHs).

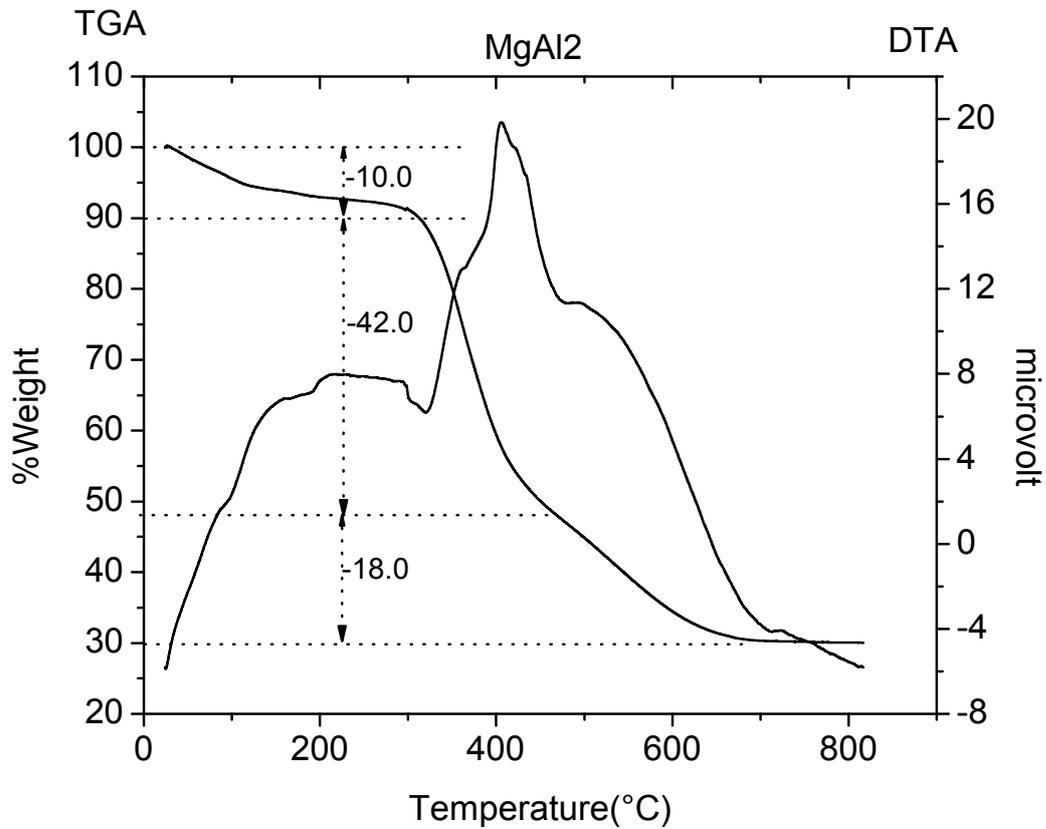


Figura 3.28 Termograma de la HT MgA-2I obtenidos por la técnica de TGA

En el intervalo de temperatura de 300-450°C, las HT presentaron una considerable pérdida de peso, la cual es debida a la desorción de agua y grupos OH<sup>-</sup> presentes en la región interlaminar. Finalmente, se pudo observar una lenta eliminación de los iones carbonatos dentro del intervalo de temperaturas de 450°C a 700°C.

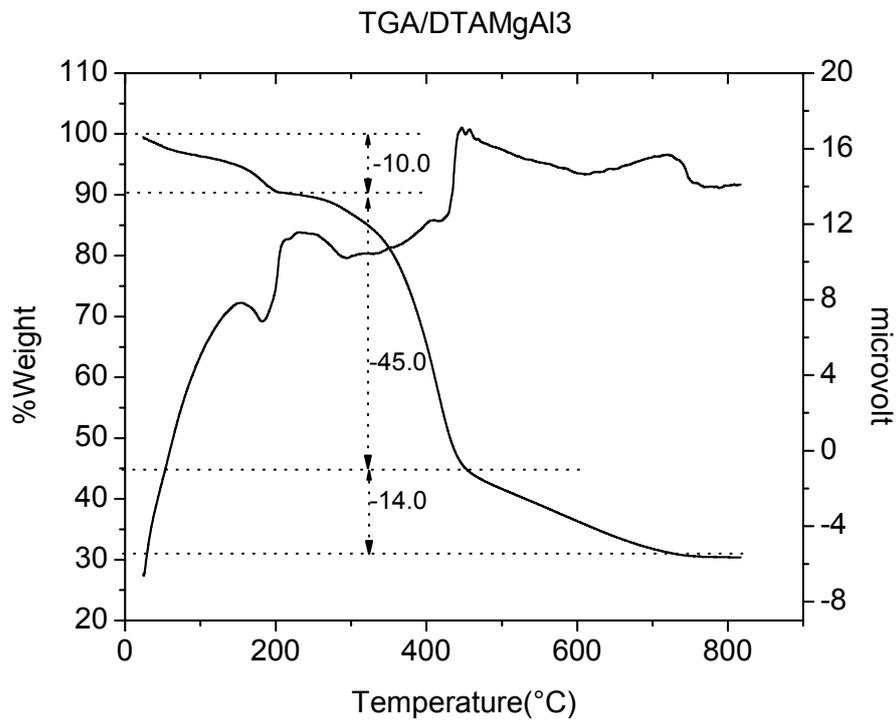


Figura 3.29 Termograma de la HT MgA-3 obtenidos por la técnica de TGA.

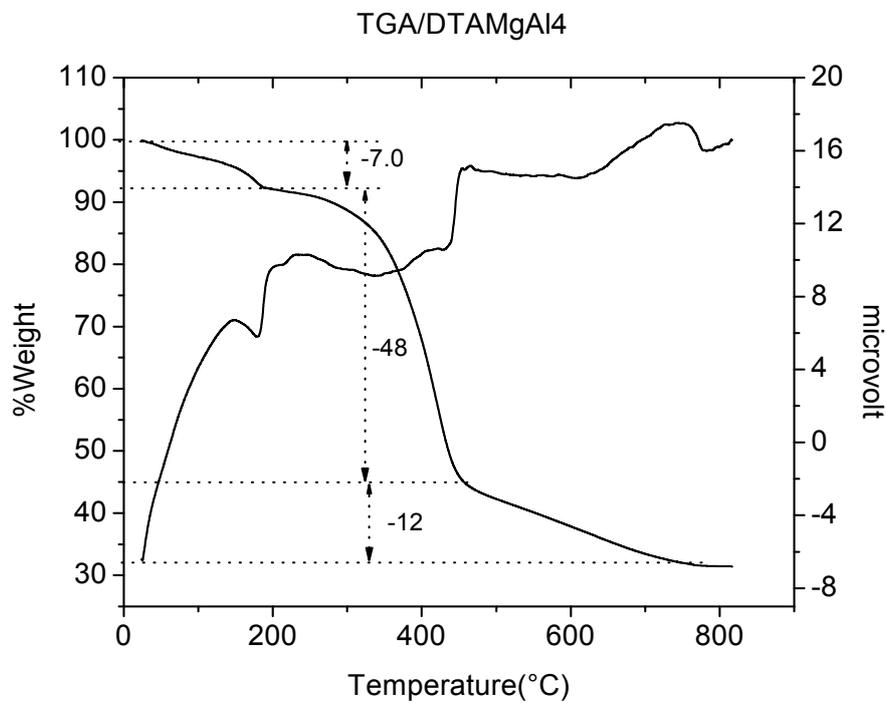


Figura 3.30 Termograma de la HT MgA-4 obtenidos por la técnica de TGA.

### Degradación foto-asistida de compuestos fenólicos.

Previo a la evaluación del comportamiento de la HT MgAl en la degradación de dos compuestos fenólicos: Cl-fenol y *p*-cresol. Las HTc se mantuvieron en contacto durante 2 horas con las soluciones conteniendo los contaminantes.

Una vez efectuada la adsorción de los contaminantes, la muestra de HT fue recuperada y analizada mediante la técnica de rayos X (Figura 3.31). Los patrones de rayos X de las muestras recuperadas mostraron una estructura HT cristalina en todos los casos, lo cual demuestra el “efecto memoria” propio de estos materiales, donde la muestra destruida por el tratamiento térmico se reconstruye.

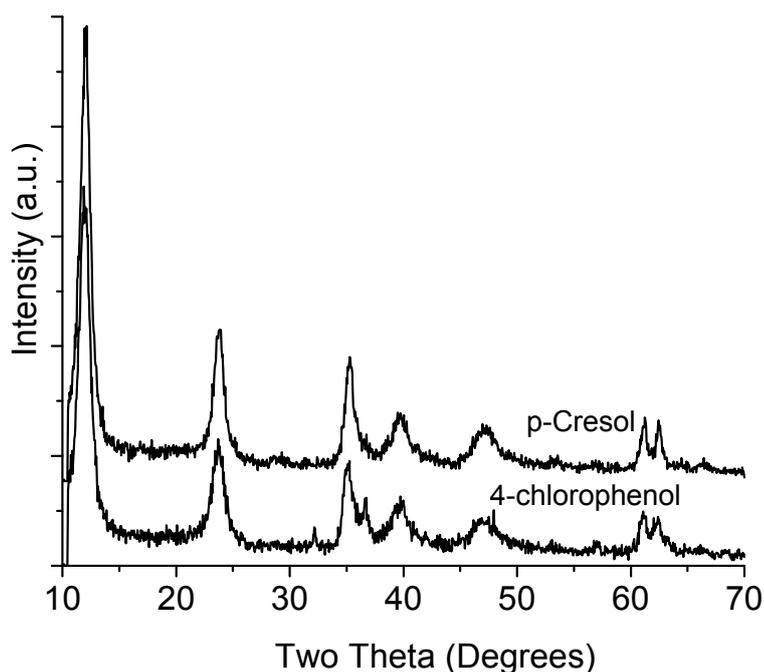


Figura 3.31 Patrones de difracción de rayos X de las HTc MgAl recuperadas después del estudio de degradación foto asistida de compuestos fenólicos en solución acuosa.

La degradación “foto asistida” se llevó a cabo en presencia de HT cristalinas. (Figura 3.32). La evolución de la desaparición de los compuestos fenólicos fue monitoreada mediante el análisis por espectroscopía UV-Vis, basando en la aplicación de Beer.

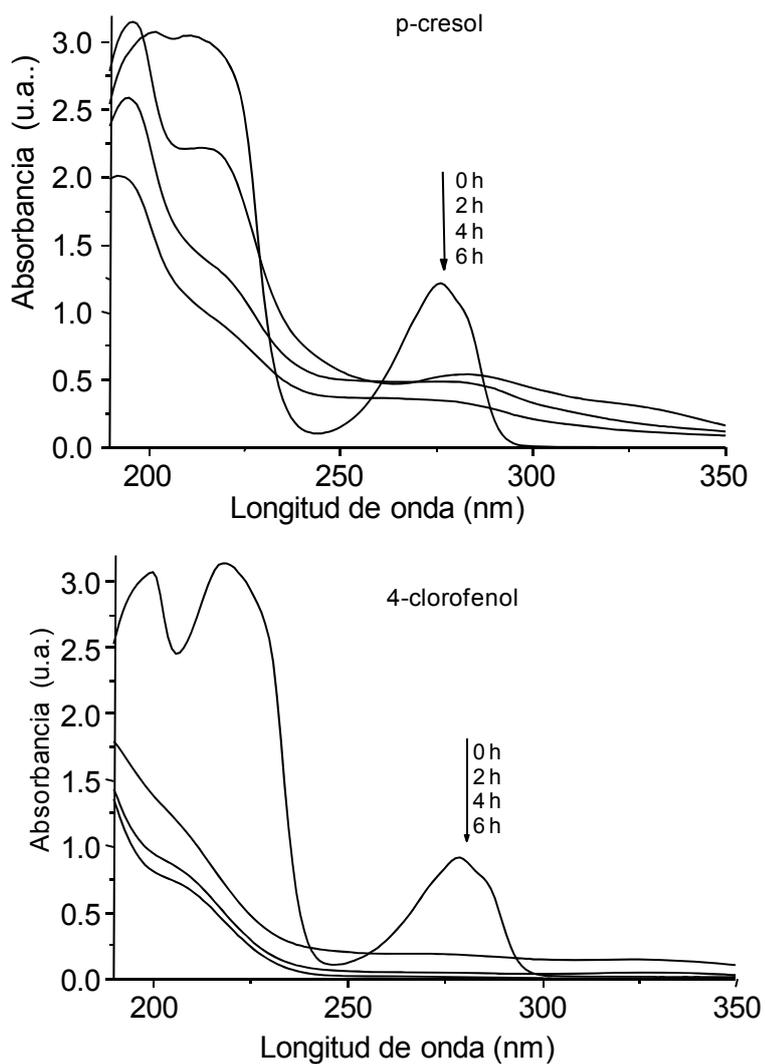


Figura 3.32 Degradación foto asistida *p*-cresol y 4-clorofenol en solución acuosa empleando HTc MgAl, seguidas por UV-Vis.

Los espectros obtenidos de estas pruebas son presentados en la Figura 3.7, donde es posible notar que una vez transcurridas 2 horas bajo irradiación en presencia del catalizador, los compuestos orgánicos fueron casi completamente degradados.

Al comparar los gráficos de la descomposición de ambos contaminantes, se puede apreciar que la descomposición fotoasistida de Cl- fenol se produce de manera más rápida que la de *p*-cresol. Esta diferencia en la velocidad de degradación puede ser debida a la naturaleza lábil del cloro que lo hace capaz de ser desplazado del compuesto aromático.

No se observaron cambios en la concentración del *p*-cresol y Cl-fenol en la solución cuando el catalizador HT MgAl fue puesto en contacto con las mismas (Figuras 3.33 y 3.34) durante 7 horas en ausencia de luz UV. Por lo tanto, en el caso de estas HT no se presenta el fenómeno de adsorción de los contaminantes, como ocurrió con otras HT.

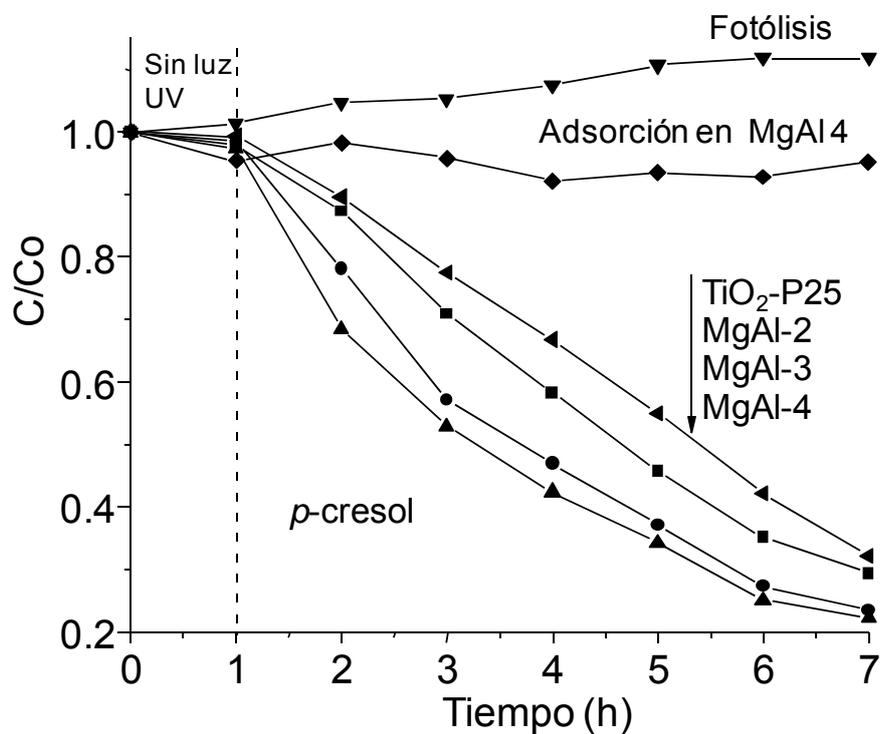
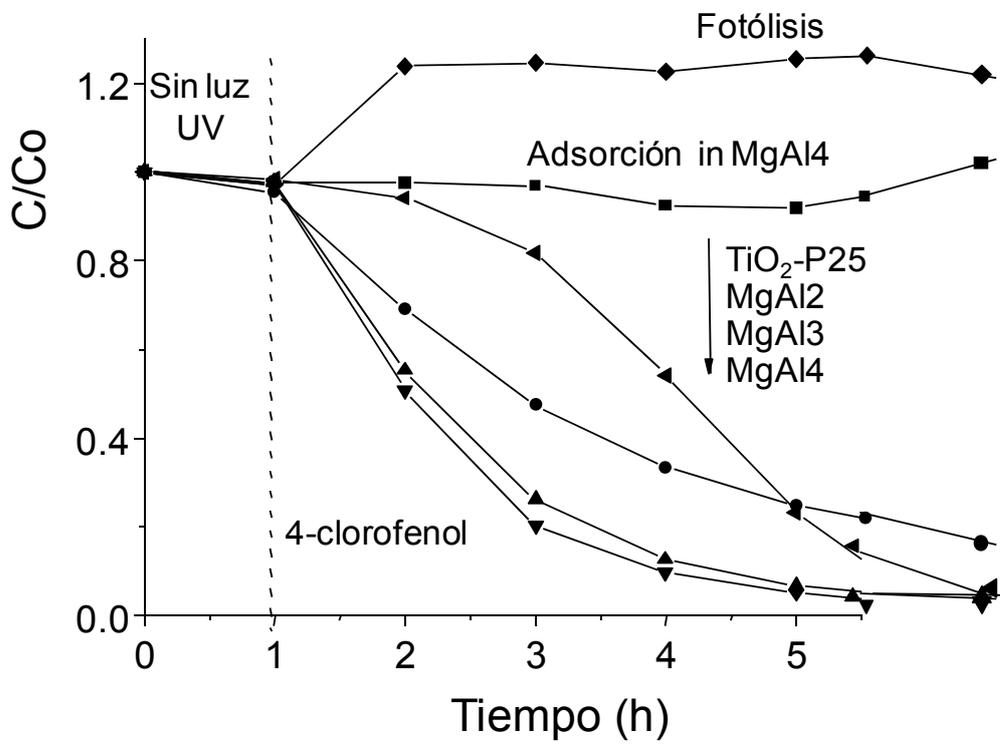


Figura 3.33 Adsorción, fotólisis y degradación foto asistida de *p*-cresol en solución acuosa (80 ppm) con HTc MgAl y TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

Por otro lado, se evaluó el efecto de una posible fotólisis, es decir, la degradación del contaminante con la aplicación de luz UV en ausencia de catalizador. Para ello se empleó las soluciones conteniendo 80 ppm de Cl-fenol y *p*-cresol las cuales fueron irradiadas con la luz UV y monitoreado los cambios en función del tiempo de irradiación. Se pudo observar un pequeño incremento en la absorbancia de los contaminantes lo cual puede deberse a la modificación de las transiciones  $\sigma$  y  $\pi$ , pero no debido a la degradación de los contaminantes. Por lo tanto, estos compuestos no son degradables mediante la radiación de luz UV.



Figura

3.34 Adsorción, fotólisis y degradación foto asistida de Cl-fenol en solución acuosa (80 ppm) con HTc MgAl y TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

El estudio cinético mostró que la degradación fotoasistida de Cl-fenol y *p*-cresol en fase heterogenea sigue una cinética de primer orden (Figuras 3.35 y 3.36).

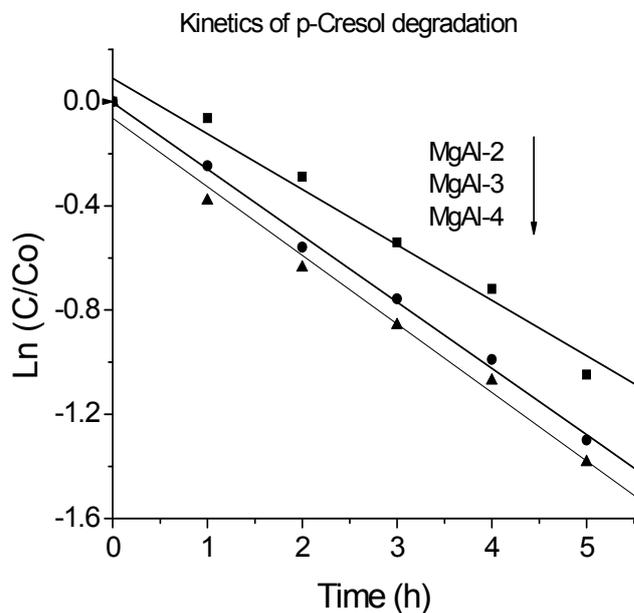


Figura 3.35 Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación fotoasistida de *p*-cresol con HTc MgAl.

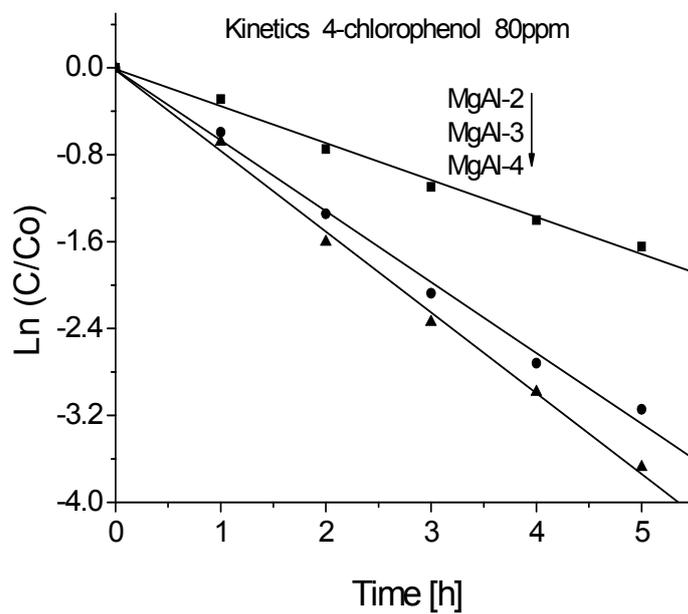


Figure 3.36 Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación foto asistida de Cl-fenol con HTs MgAl.

Los parámetros de la constante cinética y el  $t_{1/2}$  ( $t_{1/2}$  es el tiempo requerido para degradar la mitad de la concentración final de *p*-cresol o Cl-fenol) fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$- \ln\left(\frac{C}{C_o}\right) = kt$$

Los valores obtenidos mediante esta ecuación para ambas reacciones se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13 Constante cinética de pseudo primer orden y  $t_{1/2}$  de la degradación de Cl-fenol y *p*-cresol con HT MgAl.

HT	Cl-fenol		<i>p</i> -cresol	
	$k_{ap}$	$t_{1/2}$ (h <sup>-1</sup> )	$k_{ap}$	$t_{1/2}$ (h <sup>-1</sup> )
MgAl-2	0.3405	2.035	0.213	3.2542
MgAl-3	0.6524	1.062	0.2549	2.7193
MgAl-4	0.7437	0.932	0.2632	2.6335

Todas las HTc MgAl probadas mostraron alta actividad para degradar *p*-cresol y Cl-fenol, siendo incluso más activas que el catalizador comercial de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 el cual es un conocido semiconductor (Figuras 3.37 y3.38), la cual es usada como referencia para determinar el comportamiento de las HT Mg/Al.

Además, la disminución de los contaminantes en la solución se efectuó de manera más rápida cuando la relación molar  $M^{2+}/M^{3+}$  se incrementa. Una explicación para estos resultados podría ser dada en función del área específica de estos materiales, la cual se incrementa cuando la relación molar  $M^{2+}/M^{3+}$  aumenta.

Para comprobar que realmente la degradación de estos compuestos se está llevando a cabo, se realizó el análisis de Carbono Orgánico Total (TOC por sus siglas en inglés). El gráfico de los resultados de este análisis se muestra en la figura 3.37.

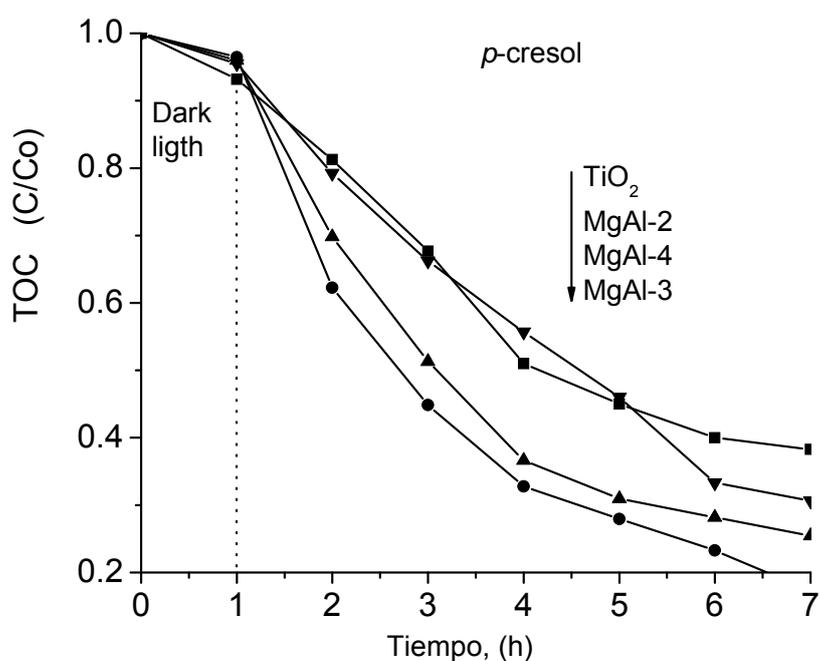


Figura 3.37 Análisis TOC de la degradación foto asistida de *p*-cresol con HTc MgAl.

Los resultados mostrados en esta gráfica corrobora el comportamiento reportado en los resultados anteriores, alcanzando un 98% de desaparición de compuestos orgánicos en la degradación de *p*-cresol empleando HT Mg/Al, mientras que para el catalizador comercial P-25 fue de solo 58 %.

En el caso de la degradación de Cl-fenol, las HT casi consiguen la desaparición total de los compuestos orgánicos, llegando a 95 % después de 4 horas de irradiación (Figura 3.38), en comparación de un 60% de disminución para el catalizador comercial de  $\text{TiO}_2$  (P-25).

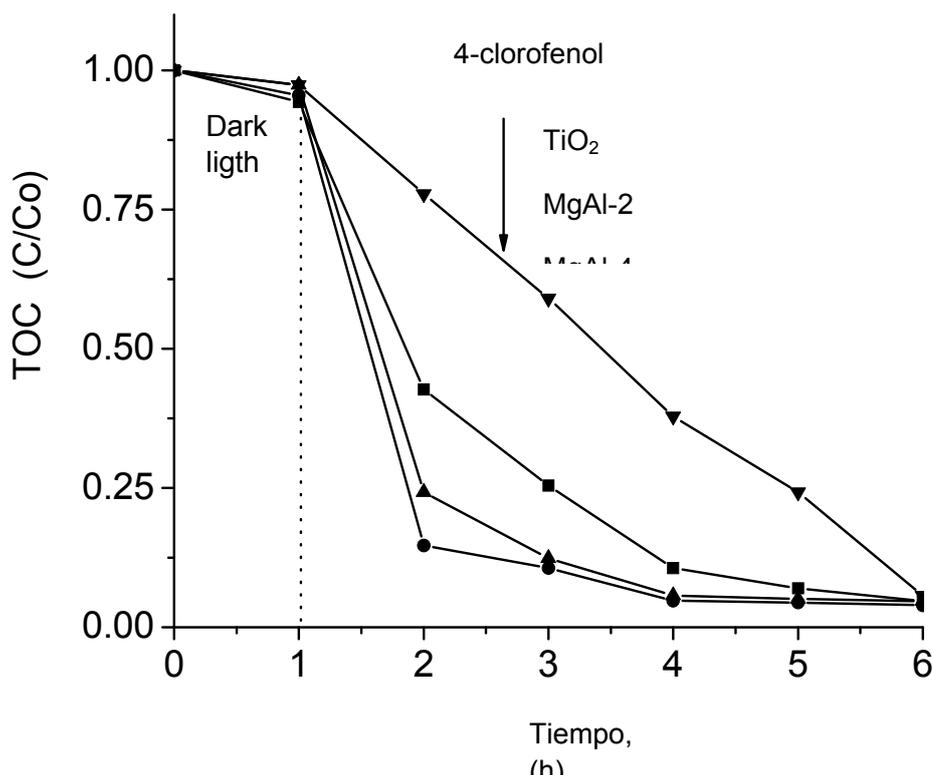


Figura 3.38 Análisis TOC de la degradación foto asistida de Cl-fenol con HTc MgAl.

En el caso de las HT MgAl, a diferencia de las otras HT probadas en este trabajo, se está empleando el término degradación fotoasistida en vez de fotodegradación o actividad fotocatalítica ya que estos términos se emplean cuando el catalizador empleado en la degradación presenta propiedades semiconductoras.

Recientemente ha sido reportado por algunos autores que las foto reacciones que se dan en las superficies de los óxidos metálicos no son todas fotocatalíticas [5]. Estos autores establecen que la foto excitación en los sólidos probados puede causar su

transición a otros estados de excitación meta estables, por ejemplo, la formación de defectos foto inducidos localizados en la superficie de los óxidos los cuales pueden servir como centros activos para foto reacciones en la superficie.

En los compuestos tipo HT, la fotoexcitación inducida puede crear movilidad de cargas en la estructura laminar, induciendo los defectos fotoactivos. El número de centros foto inducidos creados podría depender de la relación molar Mg/Al del material.

Los resultados de la degradación foto asistida de *p*-cresol y Cl-fenol de las HT probadas muestran esta dependencia: la actividad de las HT se incrementó cuando la relación molar Mg/Al ratio aumenta.

Podemos concluir que, a pesar de no mostrar propiedades de semiconducción, las HT MgAl mostraron una alta capacidad para degradar las moléculas de Cl-fenol y *p*-cresol en medio acuoso. Su capacidad de degradación por fotoactividad es inducida ya que, al ser un material básico genera radicales  $\text{OH}^\cdot$ , los cuales tienen la capacidad de hidroxilar estos compuestos hasta su total mineralización.

## **Bibliografía**

[1 ] A. Legrouri, M. Lakraimi, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, *Water Res.* 39 (2005) 3441.

[2] Patricio, J.B. Valim, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 987.

[3] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, *Chemosphere* 41 (2000) 1205.

[4] B. Pal Hata, K. Goto, G. Nogami, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 169 (2001) 147.

[ 5 ] A. V. Emeline, V.K. Ryabchuk V. Serpone V. *Catal.Today* 122 (2007) 91.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

1.- Se obtuvieron hidrotalcitas Zn/Al+Fe, Zn/Al y Mg Al mediante el método de coprecipitación a partir de nitratos, empleando urea como agente precipitante.

2.- Las hidrotalcitas se sometieron a un tratamiento térmico para colapsar su estructura laminar característica y así obtener los óxidos mixtos binarios o ternarios correspondientes. La temperatura de calcinación de cada uno de los materiales fue establecida previamente mediante estudios calorimétricos

2.- Las hidrotalcitas (HT) y los óxidos mixtos (HTc) obtenidos mostraron altos valores de área específica e importantes propiedades semiconductoras.

3.- Los espectros de difracción de rayos X mostraron la estructura laminar característica de los materiales tipo hidrotalcita en todos los materiales sintetizados. Al ser calcinados estos materiales para obtener sus óxidos mixtos correspondientes (HTc), los picos asignados a estos materiales desaparecen debido al colapso de la estructura laminar. Al ser puestas en contacto con agua o con soluciones conteniendo aniones, la estructura laminar se recuperó en todos los casos debido a la propiedad de "efecto memoria" de estos materiales, lo cual se pudo comprobar mediante la reaparición de los picos característicos de las hidrotalcitas en los espectros de difracción de rayos X.

3.- Se realizaron pruebas de adsorción de algunos compuestos orgánicos reportados como contaminantes empleando los óxidos mixtos HTc obtenidos a

partir de la calcinación de las HT Zn/Al+Fe. En el caso del pesticida ácido 2,4-diclorofenoxiacético, se pudo observar que en algunos casos la capacidad de adsorción es muy alta, en comparación con otros materiales adsorbentes reportados en la literatura. Respecto a la adsorción de compuestos fenólicos, la adsorción no ocurre en ninguno de los materiales.

4.- Los óxidos mixtos HTc se evaluaron en la fotodegradación de compuestos orgánicos contaminantes en presencia de luz UV, obteniendo excelentes resultados, incluso mejorando el desempeño del catalizador comercial empleado actualmente para la fotodegradación ( $\text{TiO}_2$  Degussa p-25).

5.-En el caso de la HT MgAl, debido a la naturaleza de los metales que la conforman no presentan propiedades de semiconducción; sin embargo, en las pruebas realizadas para la degradación de compuestos fenólicos obtuvo una alta eficiencia, probablemente debido a un efecto de movilidad de cargas en la estructura laminar que induce defectos en el materia que actúan como centros activos para esta reacción, lo cual concuerda con lo reportado por algunos autores.

## **RECOMENDACIONES**

Con base en los resultados obtenidos tanto en la adsorción como en la fotodegradación, aunado a poder ser considerado como un material “verde” debido a la facilidad y limpieza en el proceso de su síntesis al emplear sales inorgánicas como precursores, las hidrotalcitas HT y los óxidos mixtos HTc obtenidos

mediante su tratamiento térmico se pueden perfilar como una excelente opción para sustituir a los catalizadores de uso actual en los procesos de fotodegradación.

Como un trabajo a futuro, se recomienda incursionar de manera más profunda en la investigación tanto de las aplicaciones presentadas en esta tesis como en otras como la catálisis heterogénea, procesos de obtención de combustibles limpios como biodiesel e hidrógeno y en la liberación controlada de fármacos y cosméticos, en los cuales se perfila como un material prometedor.

## INDICE DE FIGURAS

### **Capítulo 1**

Figura 1.1 Unidad octaédrica.

Figura 1.2 Estructura de la hidrotalcita.

Figura 1.3 Esquema del efecto memoria de las HT.

Figura 1.4 Mecanismo de condensación aldólica propuesto para HT como catalizadores básicos.

Figura 1.5 Efecto del tratamiento de activación de las HT en dos etapas: a) HT fresca, b) HT después de intercambio iónico y c) HT después de calcinación/rehidratación.

Figura 1.6. HT intercalada con un anión orgánico, donde se puede apreciar el cambio en la distancia del espacio interlamilar dependiendo de la posición en que se encuentre intercalado el compuesto.

Figura 1.6. HT intercalada con un anión orgánico, donde se puede apreciar el cambio en la distancia del espacio interlamilar dependiendo de la posición en que se encuentre intercalado el compuesto.

### **Capítulo 2**

Figura 2.1. Sistema de reacción para la síntesis de HT.

Figura 2.2 Diagrama de flujo de la síntesis de HT ZnAlFe

Figura 2.3 Diagrama de flujo de la síntesis de HT ZnAl

Figura 2.4 Diagrama de flujo de la síntesis de HT Mg/Al

Figura 2.5 Equipo Quantachrome Autosorb-3B para determinación de propiedades texturales.

Figura 2.6 Reactor empleado en las pruebas de fotodegradación.

Figura 2.7. Sistema de reacción para la fotodegradación de contaminantes con HT, irradiando con luz UV.

### **Capítulo 3**

Figura 3.1. Estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de HT ZA3.

Figura 3.2. Espectro de difracción de rayos X para las HT ZnAl a diferentes relaciones Zn/Al.

Figura 3.3. Isotermas de absorción-desorción de N<sub>2</sub> para las HT ZnAl a diferentes relaciones molares Zn/Al.

Figura 3.4 Fotodegradación de fenol en solución acuosa (40 ppm) con HTc ZnAl con diferentes relaciones molares Zn/Al.

Figura 3.5 Fotodegradación de *p*-cresol (80 ppm) en solución acuosa empleando HTc ZnAl con diferentes relaciones molares Zn/Al.

Figura 3.6. Gráfico de la cinética de pseudo primer orden de la fotodegradación de fenol (40 ppm) con HTc ZnAl con diferentes relaciones molares.

Figura 3.7. Cinética de pseudo primer-orden de la fotodegradación de *p*-cresol (80 ppm) empleando HTc ZnAl con diferentes relaciones molares Zn/Al.

Figura 3.8 Termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido de la HT ZAF-5.

Figura 3.9 Termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido de la HT ZAF-1.

Figura 3.10 Difracción de rayos X de las HT ZnAlFe con diferentes relaciones molares Al/Fe.

Figura 3.11 Espectro de difracción de rayos X de HTc Zn/AlFe (después de calcinación a 400°C).

Figura 3.12. Espectroscopía UV de las HTc Zn/Al/Fe, calcinadas a 300°C.

Figura 3.13 Espectro de UV-Vis-K-M para los óxidos mixtos ZnAlFe con diferente relación molar Al/Fe.

Figura 3.14 Espectro de adsorción UV de la solución de pesticida 2,4-D en función del tiempo de contacto con la muestra ZAF-5 calcinada.

Figura 3.15 Isotermas de adsorción del 2,4-D a pH=3 con las HT Zn/AlFe: a) ZAF-5, b) ZAF-1.5 y c) ZAF-1.

Figura 3.16 Gráfica de la linearización de la ecuación de Langmuir para la adsorción de 2,4-D en HT ZnAlFe: a) ZAF-5, b) ZAF-1.5 and c) ZAF-1.

Figura 3.17 Cambio del pH de la solución vs tiempo de adsorción con la muestra ZAF-5 a diferentes valores de concentración inicial ( $C_0$ ) de 2,4-D: a) 100 ppm, b) 200 ppm, and c) 300 ppm.

Figura 3.18 Difracción de Rayos X de la HT ZAF-5: a) seca, b) calcinada a 400°C, y c) después de la adsorción del 2,4-D en la muestra calcinada.

Fig. 3.19 Espectro de difracción de rayos X de las HT ZnAlFe después de la adsorción del 2,4-D; a) ZAF-5, b) ZAF-1.5 y c) ZAF-1.

Figura 3.20 Espectro de difracción de rayos X de HTc ZnAlFe con diferentes relaciones AlFe, después de 6 h en contacto con la solución de fenol (40 ppm).

Figura 3.21 Evolución de la desaparición del 2,4-D (300 ppm) previamente adsorbido en la HTc ZAF-5 en función del tiempo de irradiación, seguido mediante la banda de vibración a  $1290\text{ cm}^{-1}$  con FTIR.

Figura 3.22 Fotodegradación de fenol (40 ppm) en solución acuosa con óxidos mixtos ZnAlFe a diferentes relaciones molares Al/Fe.

Figura 3.23 Fotodegradación de *p*-cresol (40 ppm) en solución acuosa para los óxidos mixtos ZnAlFe con diferente relación Al/Fe.

Figura 3.24 Cinética de pseudo primer orden de la fotodegradación de fenol empleando óxidos mixtos ZnAlFe a diferente relación molar Al/Fe.

Figura 3.25 Cinética de pseudo primer orden de la fotodegradación de *p*-cresol con los óxidos mixtos ZnAlFe mixed con diferentes relaciones Al/Fe.

Figura 3.26 Gráfico el análisis de Carbón Orgánico Total en función del tiempo para las HTc ZnAlFe con diferentes relaciones molares Al/Fe.

Figura 3.27 Patrones de difracción de rayos X de HT MgAl.

Figura 3.28 Termograma de la HT MgA-2l obtenidos por la técnica de TGA

Figura 3.29 Termograma de la HT MgA-3 obtenidos por la técnica de TGA.

Figura 3.30 Termograma de la HT MgA-4 obtenidos por la técnica de TGA.

Figura 3.31 Patrones de difracción de rayos X de las HTc MgAl recuperadas después del estudio de degradación foto asistida de compuestos fenólicos en solución acuosa.

Figura 3.32 Degradación foto asistida *p*-cresol y 4-clorofenol en solución acuosa empleando HTc MgAl, seguidas por UV-Vis.

Figura 3.33 Adsorción, fotólisis y degradación foto asistida de *p*-cresol en solución acuosa (80 ppm) con HTc MgAl y TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

Figura 3.34 Adsorción, fotólisis y degradación foto asistida de Cl-fenol en solución acuosa (80 ppm) con HTc MgAl y TiO<sub>2</sub> Degussa P-25.

Figura 3.35 Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación fotoasistida de *p*-cresol con HTc MgAl.

Figure 3.36 Cinética de pseudo primer orden para la fotodegradación foto asistida de Cl-fenol con HTs MgAl.

Figura 3.37 Análisis TOC de la degradación foto asistida de *p*-cresol con HTc MgAl.

Figura 3.38 Análisis TOC de la degradación foto asistida de Cl-fenol con HTc MgAl.

## INDICE DE TABLAS

### Capítulo 1

Tabla 1.1 Composición, parámetros de celda y simetría de HT.

### Capítulo 3

Tabla 3.1 Relación molar de las HT ZnAl.

Tabla 3.2. Parámetros de celda de las HT ZnAl.

Tabla 3.2. Propiedades texturales de HTc con diferentes relaciones Zn/Al.

Tabla 3.3. Valores de energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las diferentes HTc.

Tabla 3.4. Constante de velocidad de primer orden y tiempo medio de la fotodegradación de fenol y *p*-cresol empleando HTc ZnAl con diferentes relaciones molares Zn/Al.

Tabla 3.5 Composición molar  $Zn^{2+}/Al^{3+}+Fe^{3+}$  y valores de área específica de las HT ZnAlFe.

Tabla 3.6. Parámetros de celda de las HT ZnAlFe.

Tabla 3.7 Área superficial específica de las HT ZnAlFe

Tabla 3.8 Energía de banda prohibida ( $E_g$ ), de las HTc ZnAlFe.

Tabla 3.9 Cantidad de 2,4-D adsorbido en HTc ZnAlFe (g 2,4-D adsorbido/g de catalizador) a pH=3.

Tabla 3.10 Valores de  $E_g$ ,  $t_{1/2}$  y constante cinética de pseudo primer orden de la fotodegradación de fenol y *p*-cresol con HTc ZnAlFe.

Tabla 3.11 Relación molar Mg/Al y área específica superficial de HT MgAl.

Tabla 3.12 Parámetros de celda de las HT MgAl.

Tabla 3.13 Constante cinética de pseudo primer orden y  $t_{1/2}$  de la degradación de Cl-fenol y *p*-cresol con HT MgAl.