

INMOVILIZACIÓN DE ÓXIDOS OBTENIDOS A PARTIR DE COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA EN MONOLITOS RETICULADOS DE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA LA DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE FENÓLICO

Dra. Reyna Natividad Rangel¹, Dra. Rubí Romero Romero², M. en C. Q. Eduardo Martín del Campo López³,
Dr. Armando Ramírez Serrano⁴

¹ Facultad de Química, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM,
@: reynanr@gmail.com

² Facultad de Química, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM,
@: rubiromero99@gmail.com

³ Facultad de Química, Unidad el Cerrillo, @: martindelcampolopez@gmail.com

⁴ Facultad de Química, Unidad el Cerrillo, @: aramirez@hotmail.com

ÁREA DEL CONOCIMIENTO Y DISCIPLINA EN LA QUE CIRCUNSCRIBE

Ciencias Naturales y Exactas

INTRODUCCIÓN

La contaminación de agua ocasionada por sustancias orgánicas e inorgánicas ha dejado de ser un problema ambiental para convertirse en una severa amenaza a la salud pública. Los fenoles y algunos de sus derivados, en especial el 4-clorofenol (4CP), son contaminantes refractarios que tienen omnipresencia en el ambiente debido a su amplio uso en diversas actividades industriales: agricultura, petroquímica y procesos de manufactura, por mencionar algunas. El 4CP se le conoce por ser un disruptor endócrino capaz de alterar el sistema hormonal tanto de humanos como de animales, además, se considera tóxico a bajas concentraciones. La Unión Europea establece que las concentraciones máximas en agua potable de fenoles y de algún compuesto fenólico en particular deben estar por debajo de los 0.5 y 0.1 $\mu\text{g/L}$, respectivamente (Rodríguez, Llompart e Cela, 2000).

Algunos métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales como la precipitación química, adsorción por carbón activado e intercambio iónico, han sido efectivos en la remoción de clorofenoles, sin embargo, estos procesos solo transfieren a los contaminantes de un medio a otro provocando la necesidad de un tratamiento posterior, o un plan de confinamiento de los residuos. Los métodos biológicos son otra alternativa interesante debido a su bajo costo y elevada disponibilidad de cultivos aerobios, sin embargo, la toxicidad de los clorofenoles y la de sus intermedios restringe la capacidad de los microorganismos, provocando que estas técnicas adquieran limitaciones serias para la completa mineralización de químicos tóxicos no-biodegradables (Goel *et al.*, 2010).

Debido a lo anteriormente expuesto, existe una tendencia a utilizar tecnologías destructivas para el tratamiento de contaminantes fenólicos, entre estas tecnologías destacan los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) que principalmente se caracterizan por la generación de radicales libres $HO \cdot$, los cuales son fuertes agentes oxidantes que reaccionan con prácticamente con cualquier compuesto orgánico. Existen diferentes métodos de aplicación de los POA, sin embargo, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado su eficiencia para el tratamiento de contaminantes en medio acuoso y atmosférico (Gaya e Abdullah, 2008). A pesar de que la fotocatalisis comienza eliminando parcialmente a los contaminantes, el termino degradación fotocatalítica se refiere a la completa transformación de estos materiales a sustancias completamente inocuas (CO_2 , H_2O e iones haluro).

En muchas investigaciones y aplicaciones industriales (Al-Ekabi e Serpone, 1988; Al-Ekabi *et al.*, 1989; Andreozzi *et al.*, 1999; Ahmed *et al.*, 2011) utilizan a la forma anatasa del dióxido de titanio (TiO_2) suspendido en fase líquida como material fotocatalítico, ya que es barato, no tóxico, inerte química y biológicamente, y es fácil de adquirir (Killç e Çİnar, 2008); además, tiene una excelente capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos que se traduce en una buena eficiencia fotocatalítica. Sin embargo, la desventaja de utilizar TiO_2 es su rápida agregación en suspensión (disminución del área superficial efectiva) y la recombinación de los

pares electrón-hueco (e^-/h^+) generados, reduciendo la eficiencia catalítica del proceso. Ante esta situación, existen numerosos métodos para mejorar la eficiencia catalítica del TiO_2 , entre los cuales se destaca la dispersión de la fase activa mediante la adición de un soporte o un material de sorción (sílice, alúmina, zeolita, arcilla o carbón activado). La sinergia entre las partículas del semiconductor (SC) y el soporte en los “fotocatalizadores compuestos”, no solo previene la pérdida de área superficial, sino disminuye la velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ (Naeem e Ouyang, 2013).

Como ya se mencionó con anterioridad, el modo de operación más común de un fotocatalizador es en suspensión, ya que a nivel laboratorio son menores las limitaciones de transporte de materia y es posible alcanzar mayores valores numéricos en la relación entre superficie catalítica y volumen de reacción (Spasiano *et al.*, 2015). Por otro lado, los sistemas en suspensión requieren una etapa adicional de separación, filtración o centrifugación, incrementando su complejidad y disminuyendo su viabilidad económica cuando se pretende escalarlos.

En el presente proyecto de investigación se propuso degradar $4CP$ utilizando el derivado de un compuesto tipo hidrotalcita (CTH) soportado en la superficie externa de un monolito reticulado de $\alpha - Al_2O_3$. La propuesta de utilizar un CTH como precursor catalítico satisface la necesidad por encontrar nuevos materiales que potencialmente actúen como semiconductores; por otro lado, los monolitos reticulados, o tipo espuma, se utilizaron como soporte del material activo para disminuir, en la medida de lo posible, las limitaciones de los sistemas en suspensión. La evaluación del sistema fue en términos del cambio de concentración del contaminante, y en términos del cambio de concentración de carbono orgánico total (COT).

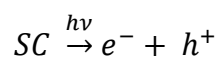
Objetivo del proyecto: evaluar el funcionamiento de un monolito reticulado de $\alpha - Al_2O_3$ impregnado con el derivado de un hidróxido doble laminar multi-metálico de magnesio, zinc y aluminio ($HDLM MgZnAl$), en la oxidación fotocatalítica heterogénea de $4CP$.

Este proyecto de investigación intenta convertirse en el punto de partida de muchos otros para profundizar en el entendimiento del fenómeno superficial llamado fotocatalisis, no basta solo con evaluar la eficiencia de remoción de un contaminante, se requiere conocer las reacciones que se llevan a cabo a lo largo del proceso, y entender cómo las partículas del catalizador absorben energía para generar sitios activos que desencadenan la formación de agentes oxidantes. Por tal motivo, el presente documento se divide en tres secciones. En la primera sección “Marco de Referencia”, se proporciona una breve descripción de los fundamentos conceptuales que dieron sustento al proyecto y la metodología empleada para alcanzar el objetivo planteado. En la segunda sección “Análisis de Resultados”, se proporcionan imágenes, tablas, gráficos y la interpretación de estos, para dar una explicación de la degradación del compuesto modelo. En la tercera sección “Conclusiones”, se destacan los principales resultados y se proporciona una evaluación del alcance del proyecto.

MARCO DE REFERENCIA

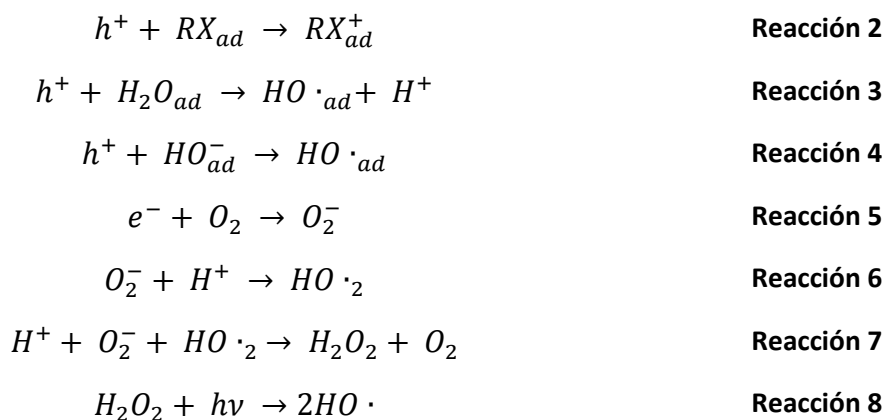
Teórico

El mecanismo básico de la fotocatalisis heterogénea se relaciona con la excitación de un semiconductor (SC), éste puede estar en suspensión o inmovilizado en una matriz transparente bajo irradiación. De forma general, se acepta que la excitación del SC promueve un electrón (e^-) de un nivel de la banda de valencia (BV) hacia un nivel de mayor energía sin localizar en la banda de conducción (BC) del sólido, formando un sitio oxidante o hueco (h^+) y un sitio reductor (e^-) (de Lasa, Serrano e Salaices, 2004).



Reacción 1

El par e^-/h^+ generado puede ser capturado por reactivos que se encuentran adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. El h^+ puede ser ocupado por la transferencia de electrón ya sea por una molécula de contaminante adsorbida (RX_{ad}), o por una molécula de agua adsorbida (H_2O_{ad}) de acuerdo con el siguiente esquema (de Lasa, Serrano e Salaices, 2004):



El O_2 actúa como receptor de electrones, formando al anión superóxido (O_2^-), y contribuye de manera importante a evitar la recombinación del par e^-/h^+ . Finalmente, los radicales hidroxilo ($HO \cdot$) oxidan las moléculas adsorbidas del contaminante orgánico en la superficie del *SC*.



Las moléculas del contaminante pueden oxidarse parcialmente formando productos intermedios (*Int*), en cuyo caso también se oxidan, u oxidarse totalmente para formar dióxido de carbono y agua (mineralización).

Por excelencia se ha utilizado al TiO_2 como catalizador del proceso de oxidación fotocatalítica debido a sus deseables propiedades físicas y químicas, sin embargo, rutas de oxidación similares han sido reportadas cuando se utiliza ZnO (Ahmed *et al.*, 2011), esto obedece a que ambos materiales tienen energías de ancho de banda (“band-gap”) muy similares, alrededor de 3.2 eV. Ante esta situación, y debido a la

creciente demanda por dar solución a los múltiples problemas ambientales, en este proyecto de investigación se utilizaron los polvos calcinados de hidróxidos dobles laminares multimetálicos de magnesio, zinc y aluminio (*HDLM MgZnAl*) para actuar como material semiconductor en la oxidación destructiva de *4CP*, cabe mencionar que ya se ha documentado el uso exitoso de estos polvos en la remoción de materia orgánica no solo por grupos de investigación externos, sino que también por el nuestro (Patzkó *et al.*, 2005; Mantilla *et al.*, 2009; Martín del Campo *et al.*, 2011). Los *HDLM MgZnAl* son arcillas aniónicas cuya estructura es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en el cual el catión de *Mg* está octaédricamente coordinado por grupos hidroxilo que comparten sus bordes formando láminas infinitas. Cuando los cationes Mg^{2+} son sustituidos por cationes de carga mayor, se generan cargas positivas en las láminas que se compensan con aniones situados en el espacio interlaminar, generalmente iones CO_3^{2-} , en este espacio también se sitúan moléculas de agua de manera desordenada.

La composición química de un CTH se describe por la siguiente fórmula general: $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2A_{x/n}^{n-} \cdot yH_2O$, en donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos divalentes y trivalentes, respectivamente, A^{n-} es un anión y x representa la fracción de cationes metálicos trivalentes sustituidos en las láminas ($0.20 < x < 0.35$).

La descomposición térmica de los CTH entre 300 y 500 °C, provoca que la estructura hidrotalcita laminar colapse formando óxidos mixtos metálicos con un elevado grado de dispersión. Las propiedades más interesantes de estos materiales calcinados son: alta área superficial (100 a 300 m²/g), formación de suspensiones acuosas con valores de pH básicos y tienen la capacidad de regenerar su estructura laminar, efecto memoria (Cavani, Trifirò e Vaccari, 1991).

La forma tradicional de utilizar a un material semiconductor en reacciones de fotocatalisis es en suspensión, sin embargo, este modo de operación requiere que el catalizador sea recuperado a través de una etapa adicional, provocando que el proceso global sea lento, laborioso y costoso. Para superar lo anterior, este proyecto

propuso inmovilizar al producto de calcinación de *HDLM MgZnAl* en monolitos reticulados de $\alpha - Al_2O_3$.

De acuerdo a lo reportado en la literatura (Cybulski e Moulijn, 2006; Ochuma *et al.*, 2007), los monolitos son estructuras unitarias que tienen un gran número de conductos pequeños arreglados de manera ordenada o aleatoria. Si el material catalítico está dispersado de manera uniforme sobre la estructura del monolito se le denomina catalizador impregnado, pero si la fase activa está en una capa de material poroso que a su vez se deposita sobre las paredes del monolito se le denomina catalizador recubierto. Dependiendo de su aplicación, los cerámicos y los metales son los principales materiales de construcción de los monolitos, cuya principal característica es su elevada porosidad, alrededor del 75%.

Metodológico

Para lograr el objetivo del proyecto, se planteó la siguiente metodología global:

1. Preparación y caracterización del catalizador impregnado.
2. Oxidación fotocatalítica heterogénea de *4CP*.
3. Estudio cinético.

Preparación y Caracterización del Catalizador Impregnado

La síntesis del precursor catalítico, *HDLM MgZnAl* con un contenido del 5 % en masa de *Zn*, fue por el método de dispersión de óxidos (Valente, Cantu e Figueras, 2008; Valente, Sánchez-Cantú, *et al.*, 2009), que a diferencia del método tradicional de coprecipitación permite un ahorro sustancial de agua desionizada. Para preparar estos materiales se necesitó una suspensión acuosa de *MgO* (suspensión *A*) agitada a una velocidad de 7600 rpm. Al mismo tiempo, se preparó una solución acuosa de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y se agregó *AlOOH* para la formación de un gel (gel *B*), este gel fue agitado a una revolución 7600 rpm. La suspensión *A*

y el gel *B* se mezclaron a una velocidad de 7600 rpm durante varias horas. La mezcla se sometió a un proceso de envejecimiento durante 17 h y una velocidad de agitación de 450 rpm. Para verificar que se haya obtenido la fase tipo hidrotalcita pura, los polvos se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés).

Una vez que se comprobó la fase cristalina deseada, el material fue caracterizado químicamente por espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, por sus siglas en inglés).

Por espectroscopia UV/VIS se determinó, a través del método de Kubelka-Munk, el “band gap” de los polvos calcinados de *HDLM MgZnAl*, también se realizó la caracterización de estos polvos por XRD y fisisorción de N_2 .

Finalizada la caracterización de los *HDLM MgZnAl* con un contenido del 5 % en masa de *Zn*, se procedió a su depósito en los monolitos reticulados de $\alpha - Al_2O_3$ a través del método de inmersión (Agrafiotis e Tsetsekou, 2000; Meille *et al.*, 2005; Meille, 2006). Para este proyecto, la impregnación del precursor catalítico se realizó en un procedimiento que involucra 4 etapas:

1. Tratamiento preliminar: los monolitos fueron sumergidos en una solución acuosa concentrada de *NaOH* durante 4 h a una temperatura superior de 40 °C. Posteriormente, fueron secados durante 2 h a una temperatura de 100 °C. Finalmente, los monolitos se calcinaron durante 4 h a una temperatura de 500 °C.
2. Depósito del precursor catalítico: después del tratamiento preliminar, los monolitos se sumergieron en una suspensión acuosa de *HDLM MgZnAl* durante 5 min. Para garantizar la estabilidad de la suspensión, esta fue preparada a una velocidad de 7200 rpm. El exceso de suspensión en los monolitos fue retirado a través de un flujo moderado de aire.

3. Secado del soporte impregnado con el precursor catalítico: para eliminar completamente el agua, el monolito impregnado con *HDLM MgZnAl* fue secado durante 2 h a una temperatura de 100 °C.
4. Activación del soporte impregnado: una vez secos los monolitos impregnados, estos fueron calcinados a una temperatura de 500 °C durante 4 h.

La cantidad de fotocatalizador depositado sobre la superficie del soporte se determinó por gravimetría, determinando la masa del soporte antes y después de la impregnación. La homogeneidad del recubrimiento catalítico fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) acoplado con un dispositivo de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés).

Oxidación Fotocatalítica Heterogénea de 4CP

Las pruebas de actividad fotocatalítica del monolito impregnado se llevaron a cabo en un reactor de vidrio con agitación continua de 1 L acoplado con una lámpara de energía UV (ubicada de manera concéntrica). Los parámetros de operación fueron los siguientes: $T = 25$ °C (temperatura de reacción), $C_{A0} = 100$ ppm (concentración inicial del 4CP), $V_R = 900$ mL (volumen de reacción) y $Q_G = 100$ mL/min (flujo volumétrico del aire). Las características de la lámpara UV fueron: energía UV con una longitud de onda primaria de 254 nm y una intensidad de 4400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. El modo de operación del reactor fue semibatch con ya que se suministró de manera continua aire.

Los experimentos que se realizaron se describen a continuación:

1. Fotólisis con aire: en estos experimentos solo se analizó el efecto simple de la energía UV en términos del cambio de concentración de 4CP con respecto al tiempo de reacción.

2. Fotocatálisis heterogénea en suspensión: en estos experimentos se analizó el efecto combinado de la energía UV y el fotocatalizador sobre el cambio de concentración de *4CP*. Previo al encendido de la fuente de energía UV, el medio de reacción fue agitado durante 10 min para asegurar las condiciones de equilibrio de adsorción entre el fotocatalizador y la solución acuosa del contaminante. Los polvos calcinados de *HDLM MgZnAl* fueron suspendidos en el medio de reacción, la concentración del catalizador (C_{cat}) fue de 0.6 g/L.
3. Fotocatálisis heterogénea en suspensión: las condiciones de reacción de esta serie de experimentos fueron similares a las del punto anterior, la única diferencia fue la $C_{cat} = 1$ g/L.
4. Fotocatálisis heterogénea en soporte: a diferencia de los sistemas en suspensión, en estos experimentos se utilizó al fotocatalizador impregnado sobre la superficie de los monolitos reticulados, la carga del catalizador (W_{cat}) en promedio fue de 2.1 g. Al igual que en las reacciones en suspensión, la solución acuosa y el catalizador impregnado se pusieron en contacto durante 10 min antes de encender la fuente luminosa.

Las tomas de muestra en las cuatro series de experimentos fueron a los mismos tiempos, es decir, cada 5 min durante los primeros 20 min de reacción, después cada 10 min hasta los 30 min de reacción, y finalmente, cada 30 min hasta los 120 min de reacción. Antes de su análisis, las muestras fueron filtradas con membranas de Nylon (0.45 μm de diámetro de poro) y almacenadas a una temperatura de 4 °C para interrumpir la reacción.

Análisis Químico

La concentración de *4CP* y de los *Int* fue analizada por cromatografía de líquidos de alto desempeño (HPLC, por sus siglas en inglés) en un equipo con detector de longitud de onda dual, bomba isocrática y software especializado para el procesamiento de datos. La detección de todos los *Int* fue por comparación de los

tiempos de retención con diferentes estándares analíticos. Para el *4CP* y los *Int* aromáticos se utilizó una columna C18 con 2.7 μm de diámetro de partícula, la fase móvil fue agua/metanol (80/20 en volumen) con un flujo de 1 mL/min. Para los *Int* alifáticos se utilizó una columna C18 con 5 μm de diámetro de partícula, la fase móvil fue agua/acetonitrilo (90/10 en volumen) con un flujo de 0.6 mL/min. Para determinar el grado de oxidación total, o mineralización, se llevaron a cabo análisis de carbono orgánico total (COT) en un equipo COT-L diseñado para cuantificar la cantidad de carbono total, carbono inorgánico y carbono orgánico total en agua.

Estudio Cinético

Para analizar el efecto de los diferentes procesos sobre la remoción del contaminante modelo, se determinó la velocidad inicial de remoción del *4CP*. Así mismo, de acuerdo a los *Int* detectados durante el transcurso de las irradiaciones, se propuso un posible mecanismo de degradación.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Coprecipitación vs. Dispersión de Óxidos en la Síntesis de HDLM MgZnAl

En el presente trabajo de investigación se utilizó el ya reportado método de dispersión de óxidos (Valente, Sánchez-Cantú, *et al.*, 2009) para sintetizar al precursor catalítico. A diferencia del método común de coprecipitación que requiere de soluciones alcalinas concentradas, tiempos prolongados de tratamiento térmico (envejecimiento) y sobretodo grandes cantidades de agua para eliminar iones indeseables en los productos finales, el método de dispersión de óxidos prescinde de todos estos factores, ya que básicamente utiliza la cantidad justa de agua que debe tener el medio de reacción y no requiere de un control en el pH.

En la Figura 1 se muestra una comparación entre el gasto de agua para el método de dispersión de óxidos y el gasto de agua para el método de coprecipitación durante la síntesis de 100 g de *HDLM MgZnAl* con un contenido del 5 % en masa de *Zn*.

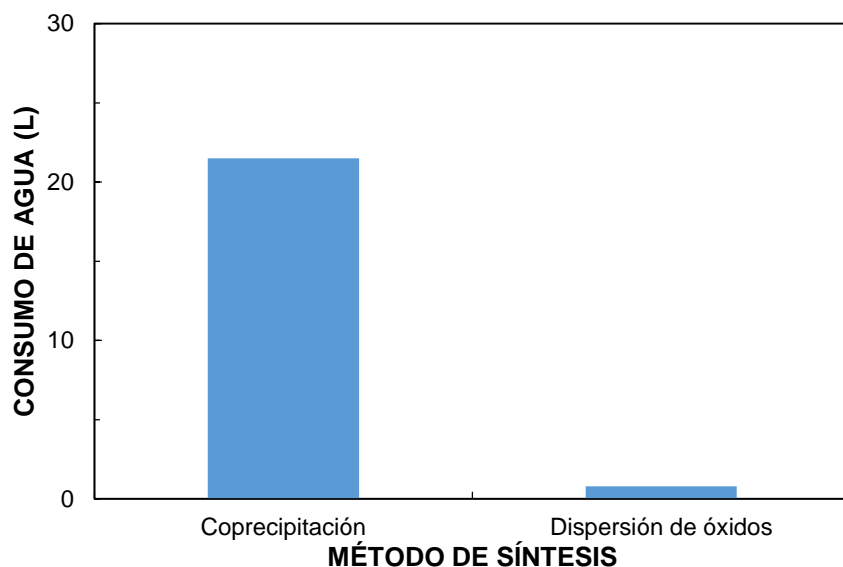


Figura 1 Comparación de gasto de agua entre métodos de síntesis de *HDLM MgZnAl*

La relación entre el consumo de agua por el método de coprecipitación y el método de dispersión de óxidos es de aproximadamente 27. Como ya se mencionó con anterioridad, este método no requiere un control de pH ya que la solución de las sales metálicas durante la formación del gel *B* proporciona un pH ácido que permite la incorporación del metal procedente de la bohemita (*Al*). Por otro lado, después de que el gel *B* se adiciona a la suspensión *A*, se alcanza un pH básico, el cual es característico para la síntesis de hidróxidos dobles laminares. Este punto es de gran importancia, ya que no solamente hay un ahorro de agua, sino que también se previene el tratamiento de soluciones alcalinas posterior a la síntesis del precursor catalítico. El método de dispersión de óxidos implica un mecanismo de disolución-precipitación-recristalización (Valente, Cantu e Figueras, 2008; Valente, Sánchez-

Cantú, *et al.*, 2009), lo cual se traduce en que no es necesario lavar al producto para eliminar contraiones indeseables, por ejemplo: K^+ , Na^+ , NO_3^- , lo cual implica un gasto excesivo de agua destilada y desionizada, aproximadamente 18 L por cada 100 g de sólido preparado por el método de coprecipitación.

Caracterización de HDLM MgZnAl

Para garantizar que los polvos sintetizados por el método de dispersión de óxidos presentaron una fase tipo hidrotalcita pura, se les realizó un análisis por XRD. En la Figura 2 se muestran los patrones de XRD de dos precursores catalíticos sintetizados por métodos diferentes.

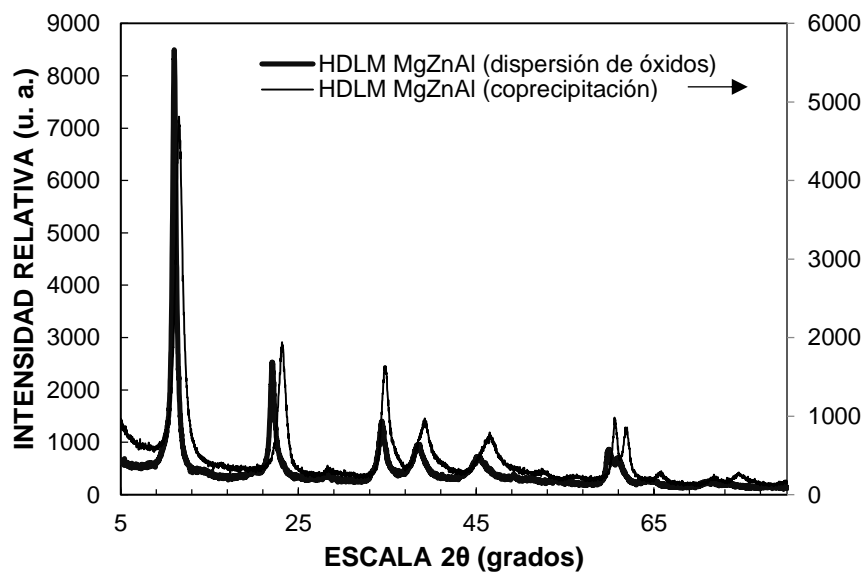


Figura 2 Patrón de XRD de *HDLM MgZnAl*

En ambos patrones de XRD se presentan las reflexiones correspondientes a los planos 003 y 110 en 11 y 60 grados en la escala 2θ , respectivamente, lo cual garantiza una estructura cristalina similar al mineral hidrotalcita. Por medio de la ley de Bragg y suponiendo una secuencia de apilamiento simétrica romboédrica $3R$, que es la más común para este tipo de materiales laminados (Cavani, Trifirò e

Vaccari, 1991), se pueden calcular los parámetros de la celda unitaria a y c . De acuerdo con la reflexión 003, $c' = 7.6563 \text{ \AA}$ que representa el espesor de una lámina tipo brucita y un espacio interlaminar, por lo tanto, $c = 22.9689 \text{ \AA}$. Por otro lado, la reflexión 110 indica que $a = 3.0502 \text{ \AA}$, este parámetro representa la distancia promedio entre un catión y otro catión dentro de las láminas tipo brucita, y es un claro indicativo de la sustitución isomorfa de los cationes Mg^{2+} y Zn^{2+} por cationes Al^{3+} .

La composición química del precursor catalítico se analizó por ICP-AES, y se presenta a continuación:



Teóricamente la composición química del precursor catalítico tendría que ser la que se presenta a continuación: $Mg_{0.6703}Zn_{0.077}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.125} \cdot 2H_2O$. Con una relación molar de cationes metálicos divalentes y cationes metálicos trivalentes ($[Mg^{2+} + Zn^{2+}]/Al^{3+}$) de 3, sin embargo, el material sintetizado tiene una relación de 2.9062, lo cual se consideró como un error experimental moderado (menor al 5%). En caso que la relación molar cationes divalentes/cationes trivalentes tuviera un valor menor, sería un claro indicativo de que hubo una incompleta incorporación de los cationes Zn^{2+} en las láminas. Una diferencia significativa entre la composición química real y la teórica es el anión estabilizador, al realizar los cálculos estequiométricos se consideró a los iones CO_3^{2-} como los aniones estabilizadores debido a que fácilmente son atrapados del ambiente y que la síntesis no se llevaría a cabo en una atmósfera controlada, sin embargo, la presencia de los iones NO_3^- procedentes de las sales metálicas ocasionó que se introdujeran en las regiones interlaminares, por esta razón, existe una ligera diferencia entre el valor del parámetro de celda unitaria c del mineral hidrodalcita (22.81 \AA) y el valor del parámetro c de los sólidos sintetizados (22.9689 \AA). Se debe mencionar que la presencia del anión NO_3^- no modificó la composición molar de los cationes

metálicos. Es importante indicar que existen un gran número de aniones que pueden compensar la carga positiva de la lámina tipo brucita, sin embargo, cuando se preparan de *HDLM* que contienen aniones diferentes del carbonato, es muy difícil evitar contaminaciones de CO_2 en las suspensiones y soluciones acuosas.

Como ya mencionó anteriormente, el producto de calcinación de los *HDLM MgZnAl* con un contenido del 5 % en masa de *Zn* fue el material utilizado como fotocatalizador para la degradación de *4CP*, por tal motivo, fue importante realizar una caracterización de estos polvos. En la Figura 3 se muestra la caracterización por reflectancia difusa del material calcinado.

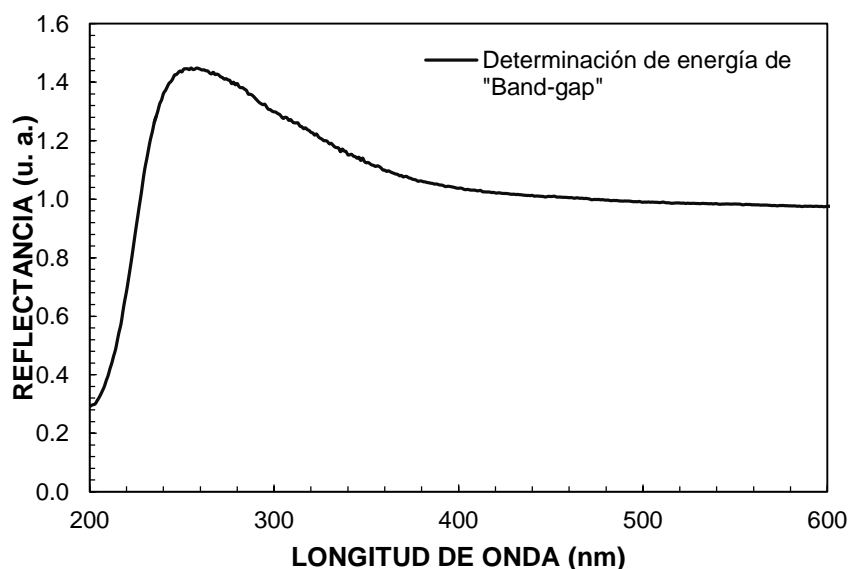


Figura 3 Espectro UV/VIS de reflectancia de *HDLM MgZnAl*

Utilizando la función de Kubelka-Munk, se determinó que la energía de “band-gap” del material catalítico es de aproximadamente 5.45 eV (Figura 4). Es importante señalar que este valor de “band-gap” es relativamente alto si se compara con el valor del dióxido de titanio en fase anatasa (entre 3.0 y 3.2 eV). En la literatura se ha reportado que los polvos calcinados de *HDLM MgZnAl* disminuyen el valor de su “band-gap” a medida que aumenta el contenido en masa de *Zn*, por ejemplo, para un 15% de *Zn* se ha determinado un valor de 3.85 eV, sin embargo, también se ha

encontrado que está disminución no tiene un efecto positivo en la degradación fotocatalítica de fenol (Valente, Tzompantzi, *et al.*, 2009).

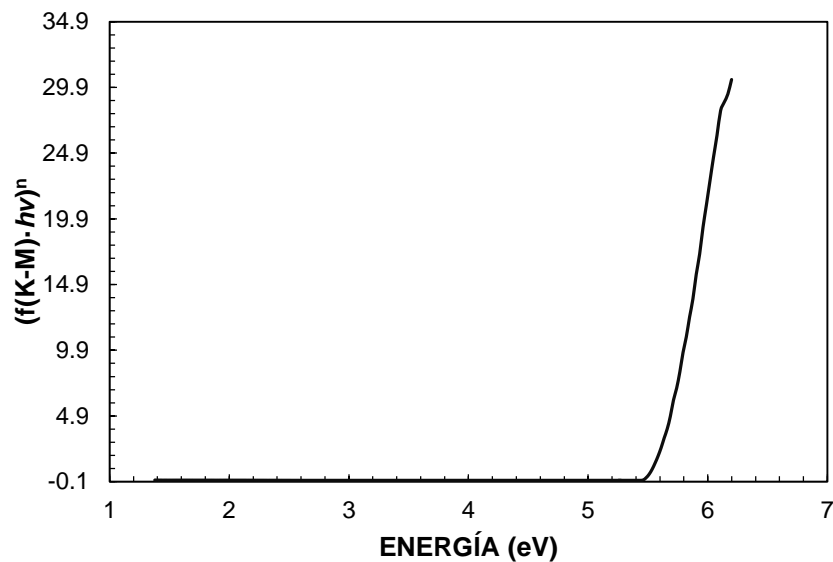


Figura 4 Determinación de “band-gap” de polvos calcinados de *HDLM MgZnAl*

También se realizó la caracterización por XRD del material calcinado (Figura 5).

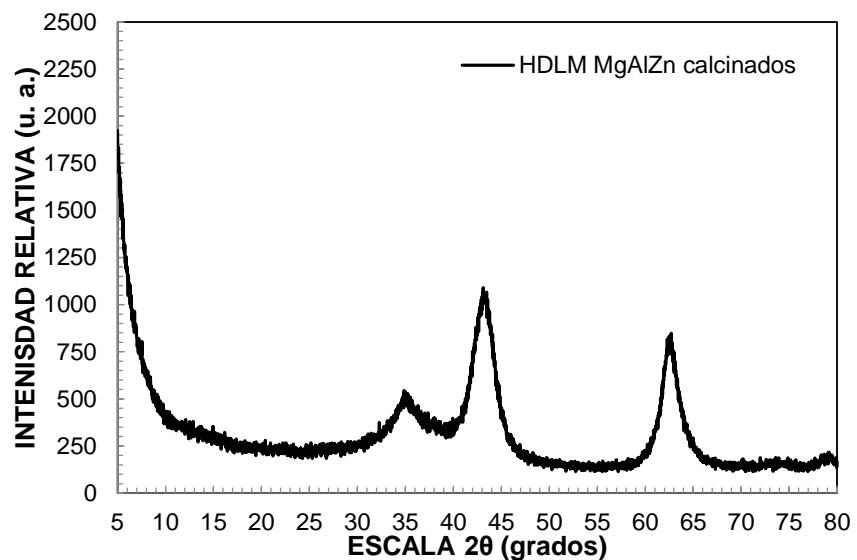


Figura 5 Patrón de XRD de *HDLM MgZnAl* calcinados

Como se puede observar en el patrón de XRD de la Figura 5, cuando los *HDLM MgZnAl* se calcinan a 500 °C la estructura laminar se colapsa. De acuerdo a la literatura (Valente, Sánchez-Cantú, *et al.*, 2009), los *HDLM* sufren cuatro pérdidas de peso fundamentales cuando se calcinan, la primera ocurre entre la temperatura de inicio del análisis hasta aproximadamente 150 °C, asociada a la pérdida de agua de hidratación; la segunda ocurre entre 150 y 280 °C, que también se asocia a la pérdida de agua de hidratación, pero además a la pérdida de aniones fisisorbidos; la tercera se manifiesta entre 280 y 400 °C, la cual se atribuye a la deshidroxilación de las láminas y la expulsión de los aniones de la región interlaminar, en este caso en particular nitratos y carbonatos; finalmente la cuarta entre 400 y 820 °C, la cual marca la deshidroxilación total de las láminas y termina el proceso de expulsión de aniones remanentes. Lo anterior explica porque el patrón de XRD de la Figura 5 es muy similar al del *MgO*, esto quiere decir que a 500 °C los *HDLM MgZnAl* han experimentado el colapso de la fase cristalina hidrotalcita, y el comienzo de la cristalización a la fase *MgO*. El hecho de que el material calcinado comience a cristalizar en una fase tipo *MgO* se debe a que el *Mg* es el metal que se encuentra en mayor proporción, esto quiere decir que los óxidos de los otros dos metales (Zn^{2+} y Al^{3+}) están dispersos en una matriz de óxido de magnesio.

La caracterización por fisisorción de N_2 del material tipo hidrotalcita calcinado, reveló que se trata de un material mesoporoso ya que presentan una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, además su lazo de histéresis es del tipo H_3 que indica la presencia de poros aglomerados en placas paralelas, lo anterior es un indicio del colapso de las láminas tipo brucita después de la calcinación. Las propiedades texturales de este material se presentan a continuación: $S_{BET} = 140.558$ m²/g (área superficial), volumen de poro = 0.5042 cm³/g y diámetro promedio de poro = 71.7407 Å.

Caracterización del Catalizador Impregnado

De acuerdo a la literatura (Meille, 2006), existen diferentes métodos para depositar una película de catalizador sobre una superficie dependiendo de las características tanto del material activo como del soporte, el objetivo del presente trabajo de investigación no fue experimentar con cada uno de estos métodos, sino más bien adecuar uno de ellos según las características de los monolitos y el material catalítico a depositar. Se eligió a los monolitos reticulados de $\alpha - Al_2O_3$ como soporte debido a dos propiedades fundamentales, la primera es su elevada estabilidad química y térmica asociada a su material de construcción, es decir, el corundo; y la segunda es su estructura de poros tortuosa que genera turbulencia para un mezclado eficiente entre la fase líquida y la fase gaseosa, así mismo, esta tortuosidad permite el paso de la luz UV. Los principales elementos que afectan las características del depósito (porcentaje de carga, espesor e integridad del recubrimiento y adhesión) son en general los siguientes: tratamiento previo del sustrato (monolito), tamaño de partícula de la suspensión del material a impregnar y la concentración del material a impregnar en la suspensión acuosa.

Debido a la naturaleza de la $\alpha - Al_2O_3$, los monolitos fueron sometidos a un tratamiento químico previo para mejorar la carga de la película catalítica, se debe mencionar que la oxidación anódica fue descartada desde un principio porque esta técnica se utiliza en soportes de aluminio teniendo como finalidad la formación de una capa porosa de alúmina. Otro tratamiento previo que si fue analizado en este proyecto, pero que no se presentan sus resultados debido a un bajo rendimiento, fue el depósito de un material base o "primer" ($\gamma - Al_2O_3$).

La concentración de la suspensión acuosa de *HDLM MgZnAl* que se utilizó como base para estos experimentos fue de 85% de agua y 15% de sólidos, esto debido a que en un trabajo previo (Agrafiotis e Tsetsekou, 2002) se reporta que se obtiene un recubrimiento homogéneo cuando $\gamma - Al_2O_3$ mesoporosa se deposita en monolitos cerámicos tipo panel si la concentración de los sólidos en la suspensión es de aproximadamente 10%, esto se explica porque a medida que aumenta la viscosidad de la suspensión aumenta el porcentaje de carga del material a

inmovilizar, sin embargo, un alto porcentaje de carga también provoca la formación de grietas en la capa del recubrimiento.

Un punto que también merece atención especial es la estabilidad de la suspensión. En la mayoría de los trabajos consultados (Agrafiotis e Tsetsekou, 2000; Jiang *et al.*, 2005; Meille *et al.*, 2005; Meille, 2006) utilizan soluciones de HCl , HNO_3 o algún otro ácido como agentes dispersantes, no obstante, un valor de pH ácido disuelve la estructura laminar de un CTH, por tal motivo, en esta investigación se prescindió de utilizar dichas sustancias y en lugar de ello se optó por utilizar una severa agitación mecánica que no solo tiene un efecto directo sobre el tamaño de partícula, sino también sobre la estabilidad de la suspensión. La velocidad de agitación base para estos experimentos fue de 7200 rpm durante 10 min. Las condiciones de secado y calcinación de los monolitos impregnados fueron las que se indicaron en la metodología. A continuación se presentan las cargas del catalizador ($HDLM MgZnAl$ calcinados) en función del tratamiento químico del soporte.

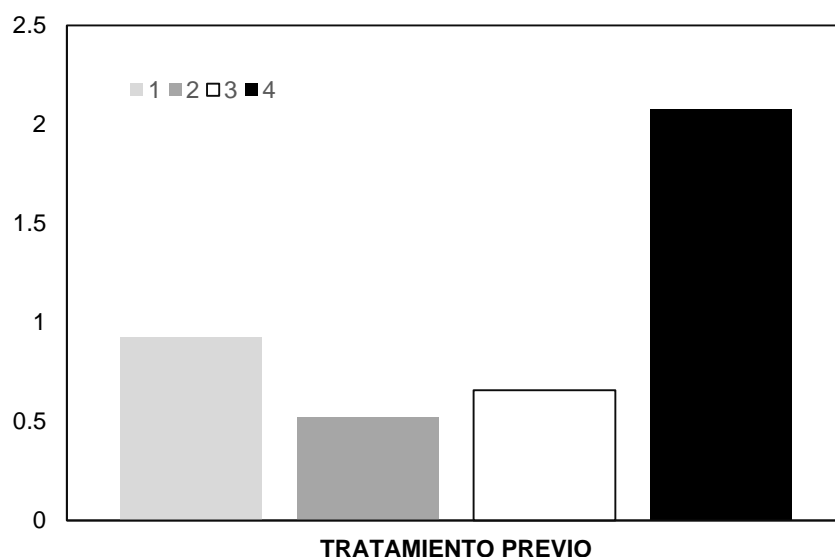


Figura 6 Efecto del tratamiento químico previo del soporte sobre la carga del catalizador I. 1) Sin tratamiento, 2) Inmerso en una solución acuosa 4 M de HNO_3 durante 4 h, 3) Inmerso en una solución acuosa 4 M de NH_4OH durante 4 h, y 4) Inmerso en una solución acuosa 1 M de $NaOH$ a 60 °C durante 4 h

En la Figura 7 también se muestran tratamientos químicos previos de los monolitos y su impacto sobre la carga del catalizador.

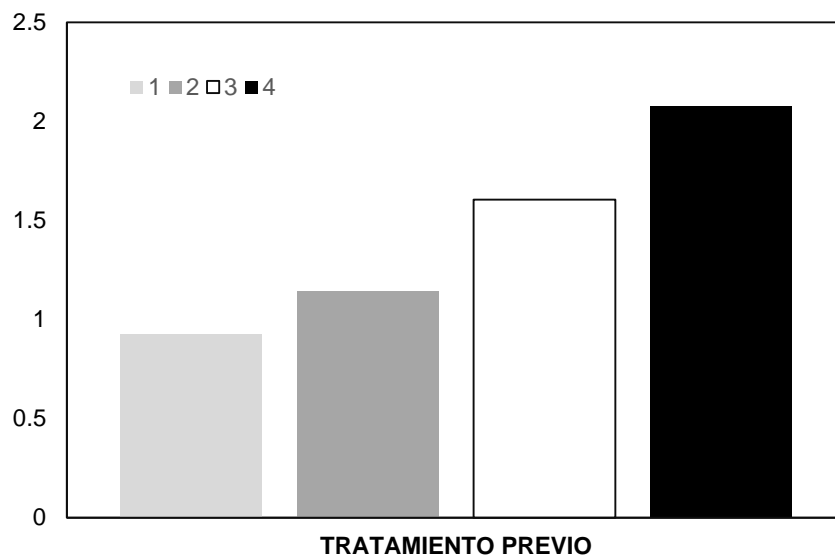


Figura 7 Efecto del tratamiento químico previo del soporte sobre la carga del catalizador II. 1) Sin tratamiento, 2) Inmerso en HNO_3 durante 4 h, 3) Inmerso en NH_4OH durante 4 h, y 4) Inmerso en una solución acuosa 1 M de $NaOH$ a 60 °C durante 4 h

La principal diferencia que existe entre los tratamientos químicos de la Figura 6 y la Figura 7 es que en los primeros se utilizaron soluciones acuosas concentradas, mientras que en los segundos se utilizaron compuestos puros, con excepción del $NaOH$. Como se puede observar en ambas figuras, el tratamiento previo que tiene mejor rendimiento en términos de la cantidad de fotocatalizador impregnado es la inmersión en solución acuosa de $NaOH$ a 60 °C durante 4 h, bajo estas condiciones se pudo promover el ataque de la solución alcalina al sustrato (soporte), de acuerdo con la reacción: $Al_2O_3 + NaOH \rightarrow 2AlO_2^- + 2Na^+ + H_2O$ (Drodten e Bender, 2008), provocando la disolución de las fases de límite de grano, es decir, la creación de sitios de anclaje. En la Figura 8 se muestran micrografías SEM del soporte impregnado con el catalizador, resultó evidente que el monolito tratado químicamente con la solución de $NaOH$ presentó un recubrimiento más homogéneo

y de mayor calidad, esto también es consecuencia de la creación de sitios de anclaje.

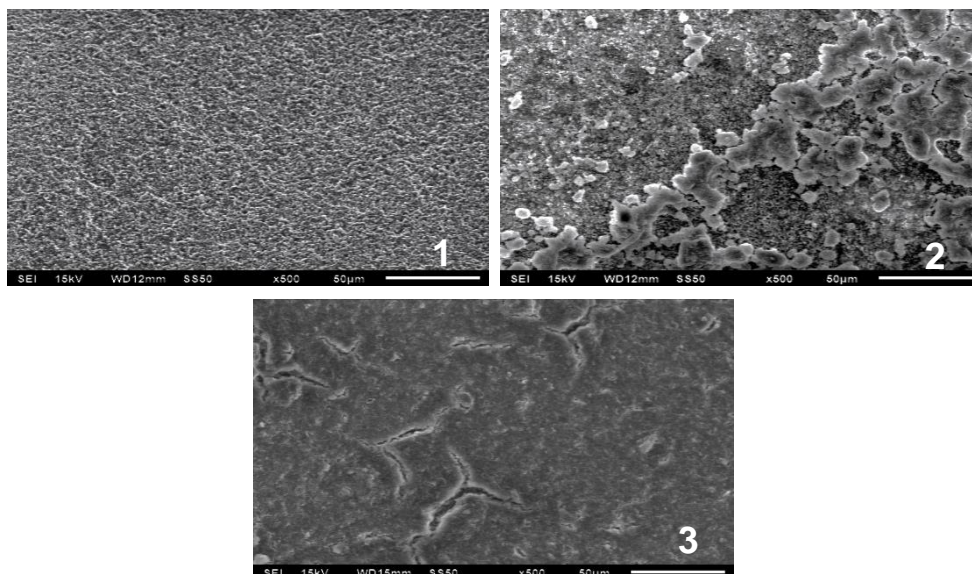


Figura 8 Micrografías SEM de los monolitos impregnados. 1) Monolito original, 2) Monolito impregnado con fotocatalizador (tratamiento previo con solución acuosa de HNO_3) y 3) Monolito impregnado con fotocatalizador (tratamiento previo con solución acuosa de $NaOH$)

Las pruebas de adherencia del fotocatalizador en el soporte se realizaron únicamente en los monolitos que recibieron un tratamiento químico con $NaOH$, esta prueba de adherencia consistió en someter a los monolitos impregnados a las condiciones hidrodinámicas de la reacción de fotocátalisis durante 1 h, posteriormente, los monolitos fueron secados y calcinados a las condiciones establecidas, enseguida, por gravimetría se determinó la pérdida de masa, la cual resultó ser menor al 5%.

Oxidación Fotocatalítica Heterogénea de 4CP

Para tener un punto de referencia de la actividad fotocatalítica de los monolitos impregnados con $HDLM MgZnAl$ calcinados, se realizaron experimentos en los que se determinó el cambio de concentración del 4CP utilizando diferentes sistemas de reacción:

1. Fotólisis: energía UV y aire.
2. Fotocatálisis heterogénea en suspensión: energía UV, aire y catalizador suspendido en el medio de reacción ($C_{cat} = 0.6$ g/L).
3. Fotocatálisis heterogénea en suspensión: energía UV, aire y catalizador suspendido en el medio de reacción ($C_{cat} = 1$ g/L).

Las concentraciones del catalizador en las reacciones en suspensión fueron elegidas debido a que en estudios previos (Martín del Campo *et al.*, 2011), se determinó que estas cargas eran adecuadas para evitar un efecto de apantallamiento, es decir, que la luz UV que llega a las capas externas del catalizador sea disminuida, provocando inhibición en la excitación del catalizador y en la producción de radicales $HO \cdot$.

En la Figura 9 se muestran los cambios de concentración del contaminante modelo cuando únicamente se utilizó energía UV y aire. La cantidad eliminada de 4CP después de 120 min de reacción fue del 96%. El análisis por HPLC indica que el 4-clorocatecol (4CC), el ácido oxálico (OX) y el ácido fórmico (FO) fueron identificados y cuantificados como los principales productos intermedios de la degradación, sin embargo, también fueron identificados ácido maleico (MA), ácido succínico (SU) e hidroquinona (HQ) cuya concentración estuvo por debajo de 1 ppm.

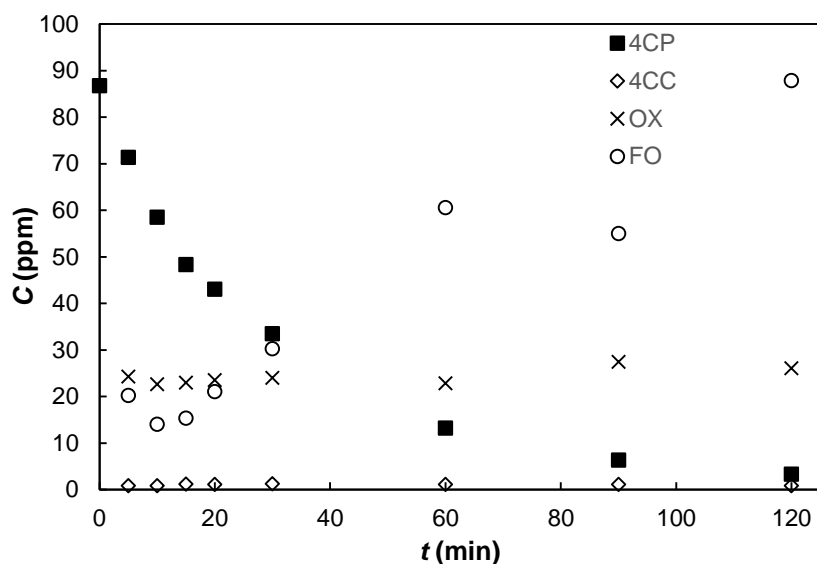


Figura 9 Perfiles de concentración del 4CP e *Int* durante el proceso de fotólisis

Los perfiles de concentración del 4CP y sus *Int* durante su degradación fotocatalítica en suspensión ($C_{cat} = 1$ g/L) se muestran en la Figura 10, los perfiles de la fotocatalisis con una concentración de catalizador de 0.6 g/L no se divulgan debido a la similitud con los primeros. Al igual que en la fotólisis, se detectaron y cuantificaron 4CC, OX y FO como productos intermedios, así mismo se detectó la presencia de MA y SU a muy bajas concentraciones, lo que impidió su cuantificación. La única diferencia que se registró con respecto a la fotólisis, es que en la fotocatalisis no hay evidencia de la formación de HQ. Se ha establecido que la fotólisis de compuestos orgánicos se debe a un mecanismo que involucra el ataque de los compuestos con radicales hidroxilo, por lo tanto, la presencia de los mismos productos intermedios en ambos sistemas es una evidencia de que la degradación fotocatalítica de 4CP utilizando polvos calcinados de HDLM MgZnAl es a través del mecanismo convencional de excitación de un material semiconductor para formar pares e^-/h^+ , que posteriormente son los responsables de la generación de los radicales $HO \cdot$.

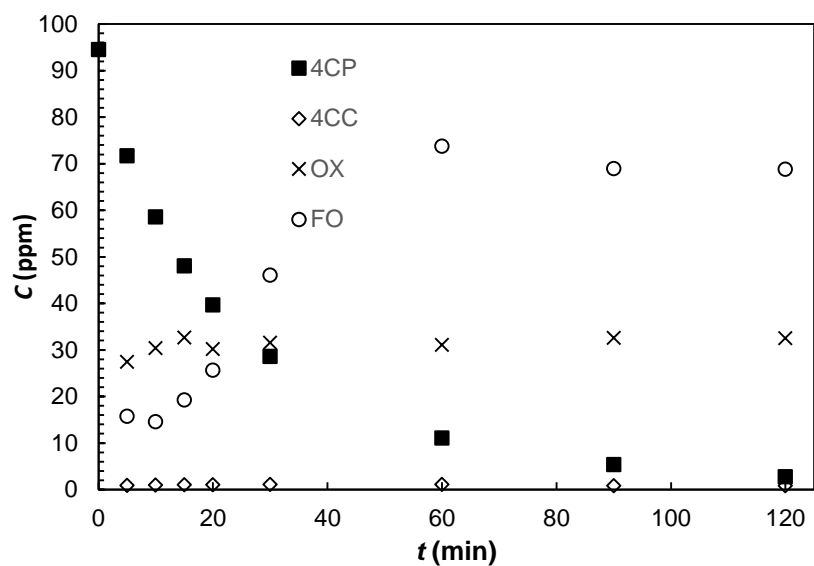


Figura 10 Perfiles de concentración del **4CP** e **Int** durante el proceso de fotocatalisis heterogénea en suspensión ($C_{cat} = 1 \text{ g/L}$)

Finalmente, en la Figura 11 se muestran la evolución de la concentración de **4CP** y de sus **Int** cuando se degradan por fotocatalisis heterogénea en soporte.

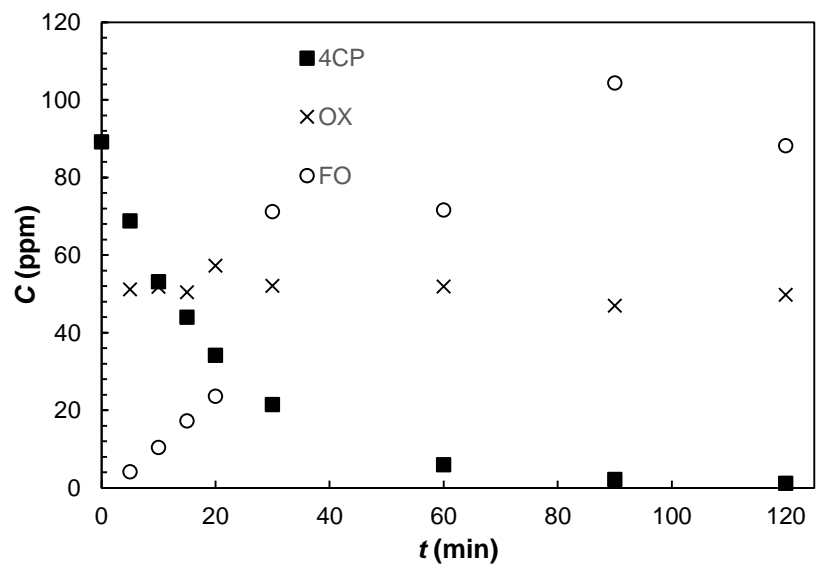


Figura 11 Perfiles de concentración del **4CP** e **Int** durante el proceso de fotocatalisis heterogénea en soporte ($W_{cat} = 2.1 \text{ g/L}$)

Al igual que en la fotólisis y la fotocatalisis en suspensión, la fotocatalisis en soporte alcanzó una elevada remoción de 4CP, aproximadamente 98%, lo cual manifiesta la actividad catalítica de los monolitos impregnados. Como se puede observar, en los tres procesos existió una buena remoción del contaminante modelo, además, prácticamente se formaron los mismo *Int*, sin embargo, en la fotocatalisis en soporte no se generó 4CC y tampoco hubo evidencia de algún otro compuesto aromático (*HQ* y *BQ*), esto indica que el mecanismo de degradación fotocatalítica del 4CP es diferente cuando se utiliza catalizador en suspensión a cuando se utiliza catalizador inmovilizado. Otra manera de comprobar la actividad de los monolitos preparados, fue mediante el avance de la mineralización, el análisis COT de los tres procesos indicó que la fotocatalisis heterogénea en soporte fue la única que alcanzó un porcentaje de remoción del COT de aproximadamente 50% después de 120 min de reacción, la siguiente fue la fotocatalisis en suspensión con un 34% de remoción y por último la fotólisis con 20% de remoción, a pesar de haber alcanzado un elevado porcentaje de eliminación del compuesto original.

Estudio Cinético

Para comparar los tres procesos analizados bajo los mismos criterios, se determinó la velocidad de reacción inicial ($-r_{A0}$) de cada uno de ellos, debido a que en un tiempo de reacción próximo a 0 la concentración del compuesto de partida es la que básicamente predomina en el medio. En la Figura 12 se muestran los perfiles de concentración normalizados de 4CP.

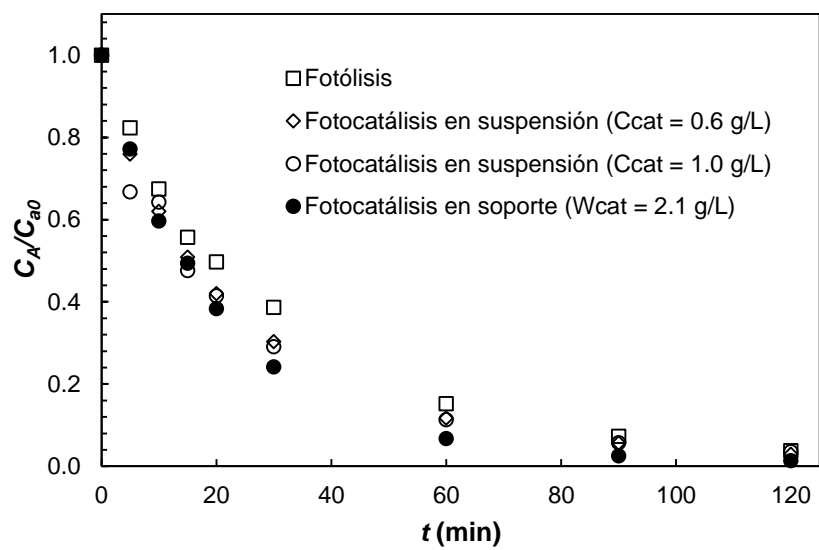


Figura 12 Velocidades de reacción iniciales para los procesos de degradación de 4CP

De acuerdo al análisis de los perfiles de concentración anteriores, se obtienen las $-r_{A0}$ de los diferentes sistemas.

SISTEMA	$-r_{A0}$ ($\mu\text{g/L}\cdot\text{mn}$)
Fotólisis	3.0765
Fotocatálisis en suspensión ($C_{cat} = 0.6$ g/L)	3.9397
Fotocatálisis en suspensión ($C_{cat} = 1$ g/L)	3.8108
Fotocatálisis en soporte ($W_{cat} = 2.1$ g/L)	3.9644

Tabla 1 Velocidades de reacción iniciales

El incremento de la $-r_{A0}$ de los procesos fotocatalíticos respecto a la fotólisis, indicó un efecto positivo del catalizador en la remoción del 4CP. Es importante mencionar que las velocidades iniciales de las reacciones en suspensión y en soporte tuvieron el mismo valor prácticamente, esto se puede explicar de la siguiente manera, cuando se utiliza un catalizador en suspensión el área superficial es alta, por lo tanto, hay más sitios disponibles para que se generen radicales hidroxilo, sin embargo, cuando los catalizadores son inmovilizados disminuye el área superficial, esto indica que la pérdida de área superficial del catalizador impregnado fue compensada por una mayor carga de catalizador y una buena dispersión del material calcinado sobre las paredes del monolito.

CONCLUSIONES

Mediante un método de síntesis relativamente nuevo, se logró sintetizar CTH con una estructura cristalina muy similar a los CTH sintetizados por coprecipitación, este método no solamente es económicamente redituable, debido a los bajos costos de producción, sino que también es sustentable ya que el gasto de agua desionizada es mínimo y previene la necesidad de un proceso de tratamiento de agua contaminada con sustancias alcalinas.

Se logró impregnar CTH calcinados sobre monolitos reticulados de $\alpha - Al_2O_3$, la calidad del recubrimiento, en términos de material depositado, homogeneidad y adherencia de la película catalítica, mejoró cuando el soporte fue sometido a un tratamiento químico previo con $NaOH$ durante 4 h y 60 °C, la concentración de la suspensión acuosa del precursor catalítico fue del 10% en masa de sólidos, y dicha suspensión fue estabilizada por agitación mecánica sin la necesidad de un material dispersante.

Se comprobó la actividad fotocatalítica de monolitos impregnados con CTH calcinados en la degradación de 4CP, un compuesto altamente tóxico y recalitrante. Se alcanzó una remoción del 98% del compuesto modelo y

aproximadamente una disminución del COT del 50% cuando se utilizó al catalizador inmovilizado, la velocidad de reacción inicial de la fotocatalisis en soporte resulto ser 28% más rápida en comparación con la fotólisis, prácticamente igual a la fotocatalisis en suspensión. El mecanismo de degradación del 4CP mediante fotocatalisis heterogénea, utilizando al derivado térmico de un CTH, es por radicales hidroxilo ya que los compuestos intermedios que se forman son prácticamente los mismos que en la oxidación por fotólisis.

REFERENCIAS

1. Agrafiotis, C.; Tsetsekou, A. The effect of powder characteristics on washcoat quality. Part I: Alumina washcoats. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 7, p. 815-824, 2000.
2. Agrafiotis, C.; Tsetsekou, A. Deposition of meso-porous γ -alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 4, p. 423-434, 4// 2002.
3. Ahmed, S. et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 311-330, 3// 2011.
4. Al-Ekabi, H.; Serpone, N. Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 20, p. 5726-5731, 1988.
5. Al-Ekabi, H. et al. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 2. Titania-mediated degradation of 4-chlorophenol alone and in a three-component mixture of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, and 2,4,5-trichlorophenol in air-equilibrated aqueous media. **Langmuir**, v. 5, n. 1, p. 250-255, 1989.
6. Andreozzi, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
7. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.
8. Cybulski, A.; Moulijn, J. A. **Structured Catalysts and Reactors**. 2. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.

9. de Lasa, H.; Serrano, B.; Salaiques, M. **Photocatalytic Reaction Engineering**. 1. London: Springer, 2004. 187.
10. Drodten, P.; Bender, R. Oxide ceramic materials. In: (Ed.). **Corrosion Handbook**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
11. Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.
12. Goel, M. et al. The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 98, n. 1, p. 1-6, 1/21/2010.
13. Jiang, P. et al. Preparation and properties of a γ -Al₂O₃ washcoat deposited on a ceramic honeycomb. **Surface and Coatings Technology**, v. 190, n. 2-3, p. 314-320, 1/21/2005.
14. Killç, M.; ÇInar, Z. Hydroxyl radical reactions with 4-chlorophenol as a model for heterogeneous photocatalysis. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 851, n. 1-3, p. 263-270, 2008.
15. Mantilla, A. et al. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 148, n. 1-2, p. 119-123, 2009.
16. Martín del Campo, E. et al. 4-Chlorophenol Oxidation Photocatalyzed by a Calcined Mg-Al-Zn Layered Double Hydroxide in a Co-current Downflow Bubble Column. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 20, p. 11544-11552, 2011/10/19 2011.
17. Meille, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Applied Catalysis A: General**, v. 315, p. 1-17, 2006.
18. Meille, V. et al. Deposition of -Al₂O₃ layers on structured supports for the design of new catalytic reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 286, n. 2, p. 232-238, 2005.
19. Naeem, K.; Ouyang, F. Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 2, p. 399-404, 2/1/2013.
20. Ochuma, I. J. et al. Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification. **Catalysis Today**, v. 128, n. 1-2, p. 100-107, 2007.

21. Patzkó, Á. et al. ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 265, n. 1-3, p. 64-72, 2005.
22. Rodríguez, I.; Llompart, M. P.; Cela, R. Solid-phase extraction of phenols. **Journal of Chromatography A**, v. 885, n. 1–2, p. 291-304, 7/14/ 2000.
23. Spasiano, D. et al. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170–171, n. 0, p. 90-123, 7// 2015.
24. Valente, J. S.; Cantu, M. S.; Figueras, F. A Simple Environmentally Friendly Method to Prepare Versatile Hydrotalcite-like Compounds. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 4, p. 1230-1232, 2008/02/01 2008.
25. Valente, J. S. et al. Method for Large-Scale Production of Multimetallic Layered Double Hydroxides: Formation Mechanism Discernment. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 24, p. 5809-5818, 2009/12/22 2009.
26. Valente, J. S. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3-4, p. 330-338, 2009.