



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

*PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS DE
ÓXIDO DE SILICIO CON ÓXIDOS DE METAL PARA LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS AROMÁTICOS HALOGENADOS*

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.I. ESTEBAN MONTIEL PALACIOS

TUTOR PRINCIPAL
Dr. RAÚL SUÁREZ PARRA, IER-UNAM
COMITÉ TUTOR
Dra. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ, IER-UNAM
Dr. ERICK ROBERTO BANDALA GONZÁLEZ, UDLAP
Dr. ISAÍAS HERNÁNDEZ PÉREZ, UAM-A
Dr. ÁLVARO SAMPIERI CRODA, BUAP

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Marina Elizabeth Rincón González

Secretario: Dr. Raúl Suárez Parra

Vocal: Dr. Erick Roberto Bandala González

1 er. Suplente: Dr. Isaías Hernández Pérez

2 d o. Suplente: Dr. Álvaro Sampieri Croda

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables, Temixco, Morelos.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Raúl Suárez Parra

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A DIOS, POR DARMÉ PACIENCIA.

A LORE, INGRID Y PALOMA, POR SU COMPRENSIÓN Y APOYO.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA, POR LA BECA OTORGADA PARA LA REALIZACIÓN DE ESTOS ESTUDIOS.

AL INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, POR EL USO DE SUS INSTALACIONES Y EQUIPOS. A LA COORDINACIÓN DE DOCENCIA Y AL PERSONAL ACADÉMICO POR COMPARTIR SU CONOCIMIENTO Y EXPERIENCIA. A SARA GAMAS ORTIZ, MA. LOURDES ARAUJO CARRANZA Y CRISTINA BRITO BAHENA POR SU AYUDA EN LA REALIZACIÓN DE TRÁMITES ESCOLARES DURANTE MI ESTANCIA EN EL INSTITUTO. A MARÍA LUISA RAMÓN GARCÍA, POR LOS ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PERO SOBRE TODO POR SU AMISTAD. AL ING. ROGELIO MORÁN ELVIRA POR SU APOYO EN LOS EXPERIMENTOS EFECTUADOS.

A MIS COMPAÑEROS DE DOCTORADO: SAYRA LISSETTE OROZCO CERROS, HEIDI ISABEL VILLAFÁN VIDALES, IVÁN SALGADO TRÁNSITO, MOISÉS MONTIEL GONZÁLEZ, DAVID BECERRA GARCÍA, MICHEL ALEJANDRO RIVERO CORONA, SUSANA LÓPEZ AYALA, ENUE BARRIOS SALGADO, MAURICIO SOLÍS DE LA FUENTE, JOSÉ ANDRÉS ALANÍS NAVARRO, GUILLERMO RAMÍREZ ZÚÑIGA, Y A MUCHOS MÁS QUE ESCAPAN A MI MEMORIA.

AL COMITÉ TUTORIAL, DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ, DR. ERICK R. BANDALA GONZÁLEZ, DR. ISAÍAS HERNÁNDEZ PÉREZ, DR. ÁLVARO SAMPIERI CRODA, POR EL TIEMPO INVERTIDO EN LA REVISIÓN ASÍ COMO POR LAS OBSERVACIONES PARA MEJORAR LA TESIS.

AL DR. RAÚL SUÁREZ PARRA, POR ACEPTAR SER MI TUTOR Y POR DARMÉ LA OPORTUNIDAD DE TRABAJAR EN SU GRUPO.

Y FINALMENTE AL DR. IGNACIO TORRES ALVARADO(D.E.P.) POR SU GRAN CALIDAD HUMANA.

ÍNDICE

Resumen	iii
Abstract	v
1 Introducción	1
1.1. Motivación.....	3
1.2. Justificación.....	4
1.3. Objetivo general.....	4
1.3.1. Objetivos específicos.....	5
1.4. Hipótesis.....	5
2 Antecedentes	6
2.1. Propiedades de las nanopartículas de óxido de hierro.....	6
2.1.1. Nanopartículas de Fe ₂ O ₃ : soportadas y no soportadas.....	7
2.2. Procesos primarios en fotocatalisis.....	9
2.3. Contaminación acuática.....	10
2.3.1. Contaminantes fenólicos.....	11
2.3.2. Propiedades físicas y químicas.....	11
2.3.3. Procedencia de los compuestos fenólicos.....	12
2.3.4. Clorofenoles y sus usos.....	13
2.3.5. Fuentes de contaminación y efectos que ocasionan.....	14
2.3.6. Mecanismos de actuación y efectos tóxicos.....	15
2.3.7. Legislación sobre compuestos fenólicos.....	17
2.4. Métodos de degradación de clorofenoles.....	17
2.4.1. Tecnologías convencionales.....	17
2.4.2. Procesos avanzados de oxidación.....	19
2.5. Fotocatalisis heterogénea.....	25
2.5.1. Eficiencia del proceso fotocatalítico.....	27
2.5.2. Parámetros que influyen en el proceso.....	28
2.5.3. Mecanismo de reacción.....	30
2.6. Estado del arte.....	31
2.6.1. Materiales MCM-41 modificados con hierro.....	31
2.6.2. Materiales SBA-15 modificados con hierro.....	34
3 METODOLOGÍA	37
3.1. Preparación de los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15.....	37
3.1.1. Preparación del soporte MCM-41.....	37
3.1.2. Preparación del soporte SBA-15.....	38
3.2. Impregnación de los soportes MCM-41 y SBA-15 con hierro de diferentes precursores.....	40
3.3. Caracterización de materiales.....	42
3.3.1. Técnicas de caracterización de materiales.....	42
3.4. Pruebas catalíticas.....	43
3.4.1. Determinación de parámetros óptimos.....	45
3.4.2. Pruebas para monitorear la reacción fotocatalítica.....	45
4 RESULTADOS	47
4.1 Soporte MCM-41.....	47
4.1.1. Difracción de rayos X a ángulos bajos de la MCM-41.....	47
4.1.2. Fisisorción de nitrógeno.....	48
4.1.3. Microscopia de transmisión de electrones.....	50
4.2. Catalizadores Fe ₂ O ₃ /MCM-41.....	51
4.2.1 Fluorescencia de rayos X: determinación del porcentaje de	

hierro incorporado.....	52
4.2.2. Difracción de rayos X a ángulos bajos.....	52
4.2.3. Fisisorción de nitrógeno.....	54
4.2.4. Microscopia de transmisión de electrones.....	59
4.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible.....	60
4.3 Soporte SBA-15.....	63
4.3.1. Difracción de rayos X a ángulos bajos.....	63
4.3.2. Fisisorción de nitrógeno.....	64
4.3.3. Microscopia de transmisión de electrones.....	65
4.4 Catalizadores Fe ₂ O ₃ /SBA-15.....	66
4.4.1. Fluorescencia de rayos X: determinación del porcentaje de hierro incorporado.....	66
4.4.2. Difracción de rayos X a ángulos bajos.....	67
4.4.3. Fisisorción de nitrógeno.....	69
4.4.4. Microscopia de transmisión de electrones.....	72
4.4.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible.....	74
4.5 Degradación de contaminantes mediante fotocatalisis.....	76
4.5.1. Caracterización de la lámpara utilizada en el proceso fotocatalítico.....	76
4.5.2. Determinación de parámetros óptimos.....	77
4.5.3. Desempeño de los catalizadores en la degradación fotocatalítica del 4-CIF.....	78
4.5.4. Degradación de fenoles monoclorados.....	90
4.5.5. Mecanismo de reacción.....	103
5 CONCLUSIONES.....	105
Glosario de abreviaciones.....	107
Lista de tablas.....	110
Lista de figuras.....	111
Referencias.....	116
Apéndice.....	124
Apéndice A. Aspectos generales de los sólidos porosos.....	124
Apéndice B. Aspectos generales sobre los catalizadores.....	141
Apéndice C. Hierro: iones y óxidos.....	151

RESUMEN

En este estudio se contribuye en la búsqueda de catalizadores más eficientes, los cuales puedan ser activados con radiación solar y recuperados al final del proceso fotocatalítico. Se pretende, además, aportar resultados que permitan aclarar si la degradación de contaminantes ocurre mediante un proceso tipo Fenton o a través de un proceso fotocatalítico heterogéneo.

En este trabajo se prepararon soportes de óxido de silicio mesoporoso: MCM-41 y SBA-15. Estos materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas: difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, fisisorción de nitrógeno y microscopia de transmisión de electrones. Los resultados indicaron que la MCM-41 presentó áreas superficiales de 1000 m²/g y diámetros de poro de 3 nm. Mientras que el área superficial y el diámetro de poro de la SBA-15 fueron de 612 m²/g y de 6.2 nm, respectivamente. Ambos soportes poseen un arreglo hexagonal ordenado de poros cilíndricos.

Los soportes fueron modificados mediante impregnación húmeda con hierro proveniente de tres diferentes precursores: cloruro férrico, acetilacetonato de hierro(III) y sulfato ferroso. Posteriormente fueron calcinados a 500 C. Se obtuvieron muestras de estos materiales, las cuales fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, reflectancia difusa y microscopia de transmisión de electrones. Las caracterizaciones de los materiales Fe₂O₃/MCM-41 y Fe₂O₃/SBA-15 indican que el hierro se incorporó en pequeñas cantidades en los soportes. El hierro se puede encontrar en gran parte aislado, formando nanopartículas e incluso agregados de óxido de hierro. Los óxidos podrían estar en forma amorfa o en forma cristalina, pero debido a su tamaño no fue posible detectarlos por las técnicas empleadas, excepto por TEM. El tamaño de las partículas fotocatalizadoras afectaría su energía de brecha de banda y como consecuencia su actividad en la degradación fotocatalítica de los compuestos fenólicos monoclorados. Además habría que considerar el grado de hidrofiliidad superficial que determinaría si el contaminante reacciona directamente con los huecos generados sobre el fotocatalizador o si lo hace con los radicales hidroxilos, producto de una mejor interacción del H₂O₂ con el óxido de hierro.

El desempeño de los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 y Fe₂O₃/SBA-15, obtenidos con diferentes precursores de hierro, fue comparado por medio de los resultados obtenidos en la degradación fotocatalítica de compuesto 4-clorofenol. Las reacciones fotocatalíticas fueron monitoreadas mediante la remoción del contaminante, consumo de peróxido de hidrógeno, demanda química de oxígeno y carbono orgánico total. Las pruebas fotocatalíticas efectuadas con cada uno de los catalizadores indican que los materiales MCM-41 y SBA-15 impregnados con la sal FeCl₃ presentan una mayor actividad catalítica en la degradación del 4-ClF.

Los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 y Fe₂O₃/SBA-15, obtenidos con el precursor FeCl₃, fueron utilizados para degradar compuestos fenólicos monoclorados (2-clorofenol, 3-clorofenol y 4-clorofenol). Las pruebas realizadas

permiten establecer que con el óxido de hierro soportado en MCM-41 se obtienen mejores resultados de degradación. Sin embargo, los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ requieren un mayor consumo de peróxido de hidrógeno.

Los estudios indican que los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ no pueden degradar tan fácilmente el compuesto 2-clorofenol como a los otros contaminantes, además sus subproductos demandan una mayor cantidad de oxígeno.

Abstract

This study contributes in finding more efficient catalysts, which can be activated by solar radiation and recovered at the end of the photocatalytic process. The aim is also to provide results that will clarify whether the degradation of pollutants occurs through a Fenton-like process or through a photocatalytic heterogeneous process.

In this paper, pure siliceous materials MCM 41 and SBA-15 were hydrothermally synthesized. These materials were characterized by different techniques: X-ray diffraction, X-ray fluorescence, nitrogen physisorption and transmission electron microscopy. The results indicated that the MCM-41 showed a surface area of 1000 m²/g and a pore diameter of 3 nm. While the surface area and pore diameter of the SBA-15 were 612 m²/g and 6.2 nm, respectively. Both supports have an ordered hexagonal array of cylindrical pores.

Supports were modified by wet impregnation with iron ions from three different precursors: ferric chloride, iron(III) acetylacetonate and ferrous sulfate. They were then calcined at 500 C. These materials were characterized by X-ray diffraction, nitrogen physisorption, diffuse reflectance and transmission electron microscopy. Characterization studies of materials Fe₂O₃/SBA-15 and Fe₂O₃/MCM-41 indicate that small quantities of iron ions were incorporated in the mesoporous silica. These materials consist of isolated Fe³⁺, nanoparticles and aggregates of iron oxide. Iron oxides may exhibit amorphous or crystalline structures. However, due to its size, crystalline structure was not detected by the techniques used, except by TEM. The particle size of the photocatalysts affect their band gap energy and consequently their photocatalytic activity in the degradation of monochlorinated phenolic compounds. It also should consider the degree of surface hydrophilicity that would determine whether the contaminant molecules react directly with the holes generated on the semiconductor surface or with hydroxyl radicals, produced by interaction between H₂O₂ and iron oxide nanoparticles.

The performance of the catalysts Fe₂O₃/SBA-15 and Fe₂O₃/MCM-41, obtained from different iron precursors, was compared by the photocatalytic degradation of model compound 4-chlorophenol. Photocatalytic reactions were monitored by removal of the contaminant, hydrogen peroxide consumption, chemical oxygen demand and total organic carbon. Photocatalytic tests performed with each of the catalysts show that the materials MCM-41 and SBA-15 impregnated with FeCl₃ salt exhibit a higher catalytic activity in the degradation of 4-ClF.

Fe₂O₃/MCM-41 and Fe₂O₃/SBA-15 catalysts, obtained from precursor FeCl₃, were used to degrade monochlorinated phenols (2-chlorophenol, 3-chlorophenol and 4-chlorophenol). Tests conducted allow establishing that iron oxide supported on MCM-41 exhibits better results in the degradation of the pollutants. However, Fe₂O₃/MCM-41 catalyst requires higher amounts of hydrogen peroxide.

Studies indicate that Fe₂O₃/MCM-41 and Fe₂O₃/SBA-15 catalysts found more difficulties to remove the compound 2-chlorophenol than the other pollutants, in addition its by-products have a high chemical oxygen demand.

1. INTRODUCCIÓN

A pesar de que el 71% de la superficie de la Tierra está cubierta de agua, el 97.5 % de ella es agua salada, contenida en océanos y mares. Mientras que el restante, 2.5 %, es agua dulce o de baja salinidad, el 79 % de ésta está concentrada en los casquetes polares, nieves eternas y glaciares; el 20 % está almacenado en el subsuelo, y el 1% restante corresponde a lagos y ríos.

La escasez del agua en el mundo se ha convertido en una de las mayores amenazas de la humanidad y la causa de múltiples tensiones y conflictos, tanto nacionales como internacionales.

Un parámetro de referencia en el contexto internacional en relación con el agua es la disponibilidad per cápita. México, desgraciadamente, se encuentra entre los países del mundo, cuya disponibilidad promedio de agua es baja [1].



Fuente: FAO. Information System on Water and Agriculture, Aquastat. Junio de 2007.
Para el caso de México, Comisión Nacional del Agua.

Figura 1.1. Disponibilidad promedio de agua en diversos países (m³/hab/año).

México en tan sólo 56 años pasó de una disponibilidad de 18,035 a tan sólo 4,416 metros cúbicos por habitante al año, lo que lo ubica en una situación delicada [1].



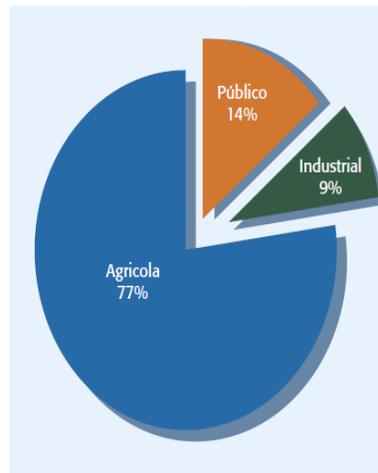
Fuente: Estadísticas del Agua en México, edición 2007. Comisión Nacional del Agua.

Figura 1.2. Evolución de la disponibilidad del agua en México (m³/hab/año).

Usos del agua

El volumen de agua concesionado a diciembre de 2006 fue de 77,321 millones de metros cúbicos. De este volumen, el 77% se destinó al uso agrícola, 14% al público y 9% al uso industrial. Estos sectores contribuyen en gran manera al deterioro de este importante recurso. En México, la contaminación del agua es un problema grave, ya que sólo el 6% no está contaminada.

Usos consuntivos del agua en México



Fuente: Estadísticas del Agua en México, edición 2007. Comisión Nacional del Agua.

Figura 1.3. Usos Consuntivos del agua en México.

Con el objeto de preservar la calidad del agua, se da tratamiento al agua residual antes de descargarla a los ríos y cuerpos de agua. En el año 2008, las 1 833 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales en operación en el país trataron 83.6 m³/s, es decir el 40% de los 208 m³/s, recolectados en los

sistemas de alcantarillado. En cuanto a los usos no municipales (incluyendo a la industria) de los 188.7 m³/s de aguas residuales solo se trataron 29.9 m³/s.

En las aguas residuales industriales los contaminantes químicos orgánicos, entre los cuales se encuentran los clorofenoles, representan el grupo de contaminantes más importante debido a su gran número, toxicidad y diseminación.

1.1. Motivación

Las motivaciones para efectuar este trabajo de investigación se exponen a continuación:

Los clorofenoles se encuentran entre los 275 compuestos más tóxicos por lo que su eliminación es prioritaria.

Los procesos convencionales de tratamiento para remover tales contaminantes incluyen, entre otros, los procesos biológicos (los cuales presentan la desventaja de ser muy sensibles a la concentración del contaminante) y la adsorción en carbón activado (que sólo traslada el contaminante de una fase a otra).

Entre los procesos avanzados de oxidación, uno de los más utilizados es el proceso Fenton. Sin embargo, éste sólo es eficiente en un intervalo limitado de pH (2.5 – 3.5) y además se necesita separar los compuestos solubles de hierro del agua tratada.

La remoción de contaminantes mediante fotocatalisis, empleando TiO₂ como catalizador, ha sido muy estudiada en el tratamiento de estos compuestos. El dióxido de titanio, cuando se emplea en forma suspendida, presenta el inconveniente de la pérdida de actividad catalítica debido a la agregación de las partículas del óxido. Otro inconveniente es la dificultad para separar el catalizador del agua tratada. Para evitar estos problemas, se han utilizado nanopartículas de TiO₂ soportadas en materiales mesoporosos. Por otro lado, los catalizadores basados en TiO₂ requieren, para su activación, energía con longitudes de onda menores a 380 nm.

Tomando como base la información anterior, el empleo de nanopartículas de óxido de hierro (α -Fe₂O₃) soportadas en materiales mesoporosos de SiO₂ es posible para la eliminación de contaminantes en combinación con un agente oxidante y energía solar. No obstante, al revisar la literatura casi no hay referencias sobre la degradación fotocatalítica de contaminantes con nanopartículas de óxido de hierro, suspendidas o soportadas.

La mayor parte de la literatura relacionada con materiales mesoporosos modificados con hierro se enfoca en su preparación y caracterización. Además estos materiales han sido empleados, como catalizadores, en reacciones muy diversas: hidroxilación de fenol, producción de nanotubos de carbono, deshidrogenación de etilbenceno e isobutano, epoxidación de estireno,

conversión de SO_2 , oxidación de compuestos orgánicos, hidrocrqueo de asfalteno, etc., pero muy poco en procesos de remediación ambiental.

Trabajos muy parecidos a lo que se realizó en esta tesis son las investigaciones realizadas por Martínez et al. y Melero et al. Estos investigadores utilizaron catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ en la oxidación fotocatalítica de compuestos fenólicos. Sin embargo, en estos artículos se atribuyó la remoción de los contaminantes a mecanismos tipo Fenton heterogéneo.

Relativamente pocos artículos tratan de manera explícita sobre procesos fotocatalíticos cuando se utilizan nanopartículas de óxido de hierro suspendidas o nanocompositos (como $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$). A pesar de que se reportó que este último catalizador fue 3.6 veces más eficiente que el TiO_2 en la remoción del colorante azul ácido 62.

1.2. Justificación

La razón por la que se emplean los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15 como soportes se debe a su gran área superficial lo cual permitiría una mejor dispersión de la fase activa. El uso de estos materiales mesoporosos limitaría el crecimiento de las nanopartículas de óxido de hierro e impedirían su agregación. Además, estos materiales son relativamente fáciles de preparar.

La obtención de catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, mediante la impregnación del soporte con diferentes sales de hierro, tiene como finalidad estudiar los efectos que ocasionan las NPs de Fe_2O_3 en las propiedades texturales y ópticas de los materiales MCM-41 y SBA-15 pero sobre todo en el desempeño durante la degradación fotocatalítica del compuesto 4-clorofenol.

La eliminación de los clorofenoles de las aguas residuales es un asunto prioritario, hacerlo mediante un proceso fotocatalítico permitiría reducir estos contaminantes a productos inocuos, o menos dañinos, al medio ambiente. Además, los clorofenoles fueron investigados con el propósito de determinar si la posición del cloro en el anillo bencénico influye en el grado de eliminación del contaminante.

En este trabajo se pretende contribuir a mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico mediante el empleo de nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas en materiales mesoporosos de óxido de silicio. El óxido de hierro podría ser activado con radiación visible, lo que abriría la posibilidad de utilizar la radiación solar. Además, de que se reducirían los costos relacionados con la recuperación del catalizador al final del tratamiento.

1.3. Objetivo general

Obtener catalizadores que mejoren la eficiencia del proceso fotocatalítico de degradación de contaminantes, que puedan activarse con radiación solar y que al final del tratamiento los catalizadores puedan ser recuperados.

1.3.1. Objetivos específicos

El empleo de materiales mesoporosos tipo MCM-41 y SBA-15 para averiguar el efecto del soporte sobre la actividad fotocatalítica.

Estudiar como influye la interacción sal precursora-soporte sobre las propiedades de las nanopartículas de óxido de hierro.

Investigar si la posición del cloro en el anillo bencénico influye en la degradación de los clorofenoles.

Obtener información que permita aclarar si el proceso de remoción de los contaminantes se efectúa mediante un proceso fotocatalítico o un proceso Fenton.

1.4. Hipótesis

El uso de materiales mesoporosos de óxido de silicio, MCM-41 y SBA-15, permitirá obtener nanopartículas de óxido de hierro que presenten una mayor eficiencia fotocatalítica en la degradación de clorofenoles presentes en medio acuoso.

2. Antecedentes

Las partículas que debido a su tamaño exhiben efectos cuánticos son llamadas “partículas Q” (Q de quantum), esferas cuánticas, puntos cuánticos y/o nanocristales [2].

El estudio de los materiales nanoestructurados, está relacionado fundamentalmente con los cambios significativos en las propiedades físicoquímicas de las sustancias por la transición de un tamaño macroscópico a otro nanoscópico. Como intermediarios entre las moléculas y los materiales con dimensiones de sólido volumétrico (bulk), las nanopartículas tienen propiedades físicas y químicas que no son características ni del átomo ni de las contrapartes a granel (bulk), por ejemplo, la disminución en el tamaño de las partículas del semiconductor incrementa su área superficial sin embargo, esta particularidad conduce a un incremento significativo en la velocidad de recombinación de los portadores de carga [3].

Se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre coloides de materiales semiconductores donde la dispersión y la reflexión de la radiación visible exhibida por las partículas coloidales son, generalmente, mucho menores que las de las macropartículas (partículas con diámetros mayores a 100 nm) y, como resultado, los coloides frecuentemente parecen transparentes.

Las dimensiones de las partículas coloidales, generalmente de 5 a 20 nm de diámetro, ocasionan que los electrones o huecos se difundan a la superficie en unos pocos picosegundos (se considera que este proceso es más rápido que el de recombinación en el semiconductor en bulk). Otra de las consecuencias de la disminución del tamaño de partícula es el incremento en E_{bg} , y por consiguiente un desplazamiento al azul del borde de absorción. Como resultado de este desplazamiento, se mejoran los potenciales redox de los electrones y huecos fotogenerados y por lo tanto estas partículas deberían ser más fotoactivas que las macrocristalinas.

2.1. Propiedades de las nanopartículas de óxido de hierro

Las partículas de óxidos de hierro han ganado un creciente interés en los campos de la nanociencia y nanotecnología debido a las propiedades físico-químicas nuevas y únicas que se obtienen de acuerdo a su tamaño de partícula (efecto de tamaño cuántico), morfología (esférica, cilíndrica, elipsoidales, etc.) y diseño (película, nanocristales autoensambles, ferrofluidos, etc.).

Las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pueden ser usadas exitosamente como fotocatalizadores ya que son baratas, eficientes y sensibles a la luz visible [4].

La adsorción de luz por las nanopartículas de Fe_2O_3 da como resultado la generación de electrones en la banda de conducción (e^-) y huecos en la banda de valencia (h^+). Los e^- no reducen ni al oxígeno ni al contaminante. Los huecos en la banda de valencia son, aparentemente, los únicos participantes en la generación de radicales. El potencial de la banda de valencia de la hematita (E_{BV}) versus el electrodo normal de hidrógeno (NHE) a pH 14 es de

+1.85 V. A pH 7 $E_{BV}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) = +2.26$ V (NHE), por lo tanto, el potencial de la banda de conducción de las nanopartículas de óxido de hierro con $E_g = 2.12$ es también positivo, $E_{BC} = +0.14$ V (NHE). Este potencial es demasiado bajo para una reducción electrónica del oxígeno ($E^0 = -0.35$ V, NHE). La reducción del agua debería también considerarse como improbable ya que a pH 7 $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.41$ V (NHE). La reducción de la molécula de peróxido de hidrógeno, generando radicales hidroxilo, podría efectuarse en medio ácido $E(\text{H}_2\text{O}_2/\bullet\text{OH}) = 0.71$ V. La forma más probable de generación de radicales primarios en el sistema fotocatalítico es la oxidación del contaminante mediante los huecos de la banda de valencia del Fe_2O_3 .

Se encontró que la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de Fe_2O_3 depende notablemente de la duración del añejamiento de la mezcla FeCl_3 -agua. La fotoactividad estacionaria es alcanzada entre 12 - 20 días. El crecimiento de la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de Fe_2O_3 por añejamiento puede ser asociado con la gradual cristalización del semiconductor coloidal y a una disminución de la fracción de óxido de hierro(III) amorfo. Es bien conocido que los óxidos semiconductores, por ejemplo el TiO_2 , manifiestan una notable actividad fotocatalítica solamente cuando están en estado cristalino. Los procesos, muy rápidos, de recombinación en los semiconductores amorfos resultan, evidentemente, en la inhibición de las reacciones fotoquímicas [4].

La preparación de nanopartículas de óxidos se ha efectuado mediante diferentes métodos. Los métodos físicos tales como depósito en fase gas y litografía por haz de electrones son procedimientos que no tienen la capacidad para controlar el tamaño de las partículas a nivel nanométrico. Las rutas por química húmeda son más sencillas, más manejables y más eficientes y permiten el control del tamaño, composición y algunas veces la forma de las nanopartículas.

El origen de las partículas en la solución bajo condiciones óptimas de preparación ocurre por la formación de diminutos núcleos cristalinos seguido por el crecimiento del cristal. El último proceso es controlado por el transporte de masa y por el equilibrio superficial de la adición y remoción de monómeros individuales es decir átomos, iones o moléculas.

El control del tamaño, forma y composición de las nanopartículas depende del tipo de sales usadas (por ejemplo cloruros, sulfatos, nitratos, percloratos, etc.), la proporción de Fe^{2+} y Fe^{3+} , el pH, temperatura y la fuerza iónica del medio.

2.1.1. Nanopartículas de óxido de hierro soportadas y no soportadas

Es de gran interés estudiar las propiedades fotoeléctricas del óxido de hierro con diferentes nanoestructuras debido a su prometedora aplicación en fotocatalisis o en dispositivos de conversión fotoeléctrica. Debe tenerse en mente que el desempeño del óxido de hierro se ve afectado por su morfología, tamaño y porosidad.

Los nanomateriales de óxido de hierro pueden ser preparados en diferentes formas y dimensiones: nanocables, nanovarillas, nanotubos, fibras huecas, con forma de copos de nieve y con forma de anillo.

El uso de nanopartículas libres de óxido de metal está impedido por su susceptibilidad a la agregación. La pérdida de área superficial y la disminución de la actividad catalítica son consecuencia de este inconveniente. Una forma de evitar la aglomeración es cubriendo la superficie de la nanopartícula con una capa orgánica (polímero) o inorgánica (metales u óxidos).

Zhou *et al.* prepararon nanopartículas de hierro revestidas de oro. El tamaño promedio de nanopartícula con estructura núcleo-revestimiento fue alrededor de 8 nm, con aproximadamente un diámetro de núcleo de 6 nm y un revestimiento de 1 – 2 nm [3]. Al modificar parámetros como el espesor del recubrimiento o el radio del núcleo de la partícula, se puede mejorar las propiedades fotocatalíticas, ópticas, adsorbentes y magnéticas del fotocatalizador [5].

Otra manera de evitar la agregación de estas nanopartículas es dispersándolas sobre un soporte poroso como carbón, polímeros, óxido de silicio, zeolitas o estructuras estratificadas (arcillas pilareadas e hidrotalcitas) [6 - 10].

En el caso de las estructuras estratificadas, las nanopartículas de óxido de hierro fueron utilizadas como pilares intercalados en las diferentes capas de la arcilla. Cuando se utilizó radiación UV de 254 nm, las nanopartículas mostraron una alta actividad fotocatalítica en la decoloración y mineralización de diferentes colorantes.

Por otro lado, los canales uniformes y ordenados de los materiales mesoporosos, tales como la MCM-41, se han utilizado para controlar el tamaño de partícula de los óxidos de metal [11, 12].

Materiales de óxido de hierro cristalino soportado en sílice amorfa o mesoestructurada así como especies de hierro sustituidas dentro de estructuras de SBA-15, zeolitas o sílice amorfa fueron preparados, caracterizados y utilizados en la degradación de compuestos fenólicos, utilizando radiación UV (>313 nm) y concentraciones estequiométricas de H₂O₂ [13, 14].

En la figura 2.1 se ilustran nanopartículas de óxido de metal incorporadas en los poros de la sílice [21].

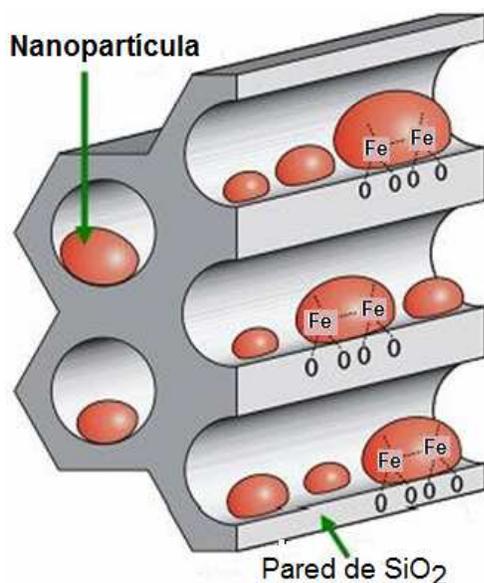


Figura 2.1. Nanopartículas de óxido de hierro soportadas en SiO₂ mesoporoso.

Los métodos usados para obtener estos materiales soportados incluyen: (i) métodos basados en la formación directa (in situ) de las nanopartículas, al mismo tiempo que se sintetiza el soporte y (ii) métodos basados en la preparación previa de nanopartículas y su posterior incorporación en la matriz porosa presintetizada [12, 14 - 16]. En la figura 2.2 se muestran algunos métodos de funcionalización de estos materiales [102].

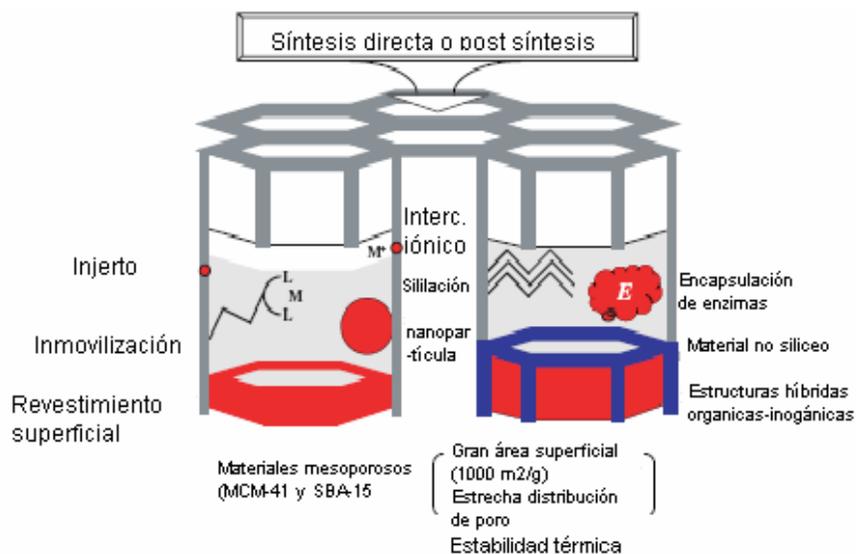
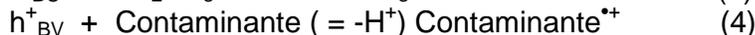
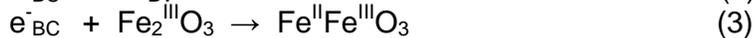
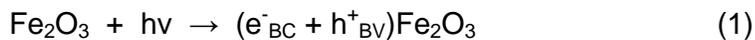


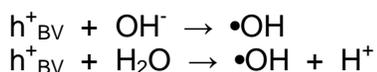
Figura 2.2. Esquema de los métodos de funcionalización de materiales mesoporosos.

2.2. Procesos primarios en fotocatalisis

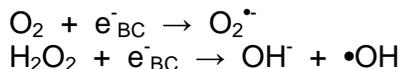
El mecanismo de degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos, empleando óxido de hierro como fotocatalizador, puede ser propuesto de la siguiente manera:



Donde la ecuación (1) corresponde a la fotogeneración de transportadores de carga no estacionarios. La reacción (2) resume todos los procesos de disipación de energía no radiactiva con la liberación de calor ΔH . Los electrones de la banda de conducción pueden ser consumidos, conjuntamente, con la reacción (2), mediante la reducción de hierro(III) de la red (reacción 3). La generación de radicales primarios ocurre mediante la oxidación del contaminante por los huecos de la banda de valencia (reacción 4). La oxidación del contaminante por los huecos generados en la banda de valencia se espera que origine un catión-radical contaminante^{•+} [4]. Los huecos también pueden reaccionar con los iones OH^- y con las moléculas de agua adsorbidas.



Los electrones en la banda de conducción reducen al O_2 adsorbido o disuelto para formar el radical superóxido y reaccionan con el peróxido de hidrógeno produciendo radicales hidroxilo:



2.3. Contaminación acuática

La contaminación acuática se refiere a cualquier cambio químico, físico o biológico en la calidad del agua que presenta un efecto nocivo sobre cualquier organismo vivo que bebe, usa o vive en el agua. Según su naturaleza, los contaminantes del agua pueden clasificarse en:

- Contaminantes físicos: están relacionados con distintas formas de energía que originan cambios en el agua, como por ejemplo altas temperaturas, vibraciones, radiaciones, etc.
- Contaminantes biológicos: incluyen los agentes causantes de enfermedades tales como virus, bacterias, hongos y protozoos.
- Contaminantes químicos: los agentes químicos representan el grupo de contaminantes más importante debido a su gran número y diseminación. Como contaminante químico se entiende toda sustancia orgánica o inorgánica, natural o sintética, que tiene probabilidades de lesionar la salud de las personas en alguna forma o causar otro efecto negativo en el medio ambiente.

2.3.1. Contaminantes fenólicos

La contaminación de fuentes hídricas por sustancias químicas, orgánicas e inorgánicas, ha sido siempre de preocupación mundial. Entre las sustancias orgánicas contaminantes se encuentran los fenoles.

Los fenoles son compuestos aromáticos que se caracterizan por tener uno o varios grupos hidroxilo unidos directamente al anillo aromático. Por lo general, se nombran como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol. Bajo esta definición quedan incluidos el fenol propiamente dicho, los fenoles di y trihídricos, los ácidos hidrobenczoicos, nitrofenoles, clorofenoles, aminofenoles, metoxifenoles, etc.

2.3.2. Propiedades físicas y químicas

Los fenoles más sencillos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión, pero con puntos de ebullición bastante elevados debido a su facilidad para formar enlaces de hidrógeno. Son incoloros, salvo que presenten algún grupo capaz de dotarles coloración, como por ejemplo el grupo $-NO_2$.

La mayor parte de los fenoles, fundamentalmente los más sustituidos, son poco solubles en agua y su solubilidad se ve drásticamente disminuida cuando aumenta la fuerza iónica del medio.

En cuanto a sus propiedades químicas, los fenoles son compuestos de carácter ligeramente ácido, propiedad que los distingue de los alcoholes. La mayoría de los fenoles son menos ácidos que el agua, lo que permite que los hidróxidos alcalinos en disolución acuosa reaccionen con ellos para formar sales o iones fenóxidos, mientras que los ácidos minerales los transforman de nuevo en fenoles. En general, la constante de acidez de los fenoles está comprendida entre 10^{-5} y 10^{-10} presentando, por tanto, una acidez menor que la de los ácidos carboxílicos (K_a alrededor de 10^{-5}). La presencia de sustituyentes donadores de electrones (activantes), en el anillo aromático, hace disminuir la acidez del fenol al dificultar la deslocalización de la carga en el anillo. La presencia de sustituyentes aceptores de electrones (desactivantes), como el $-NO_2$ y el $-Cl$, aumentan considerablemente la acidez del fenol.

Los fenoles se oxidan con facilidad, por lo que a menudo se les encuentra coloreados, a menos que estén cuidadosamente purificados. La oxidación de los fenoles depende del grado de exposición a la luz y al aire y de la presencia de impurezas de iones de metal. El transcurso de la oxidación es complejo e influye en gran medida su propia estructura, la mayoría de ellos dan lugar a derivados de difenilo o a quinonas que son los responsables del color.

En la tabla 2.1 se recogen algunas constantes físico-químicas características, así como la estructura de los fenoles. Las propiedades de cada uno de estos compuestos químicos dependerán de la naturaleza de los grupos sustituidos en el anillo bencénico.

Tabla 2.1. Constantes físico-químicas de los compuestos fenólicos.

Compuesto	P. F., °C	P. E., °C	pKa	Solubilidad en agua, 20 °C (g/100ml)	Log K _{ow}	Densidad relativa
Fenol	43	181.7	9.89	8.3	1.46	1.06
Catecol	105	245.5		43	0.88	1.3
2-clorofenol	9	175	8.11	2.85	2.17	1.26
3-clorofenol	33	214	8.80	2.77	2.49	1.268
4-clorofenol	43	220	9.20	2.7	2.42	1.2
2,4-diclorofenol	45	210	7.85	0.45	3.12	1.4
2,4,6-triclorofenol	69	246	6.00	Ninguna	3.87	1.5
2,3,5,6- tetraclorofenol	115	288	5.44	Ninguna	> 3.5	1.7
Pentaclorofenol	191	309	5.26	0.001	5.01	1.98

2.3.3. Procedencia de los compuestos fenólicos

La presencia de fenoles en el medio ambiente es consecuencia tanto de acciones naturales como del aporte antropogénico, fundamentalmente, de carácter industrial.

Del total de los compuestos fenólicos conocidos, aproximadamente el 4% son producidos naturalmente y el 96% restante son de origen sintético.

2.3.3.1. Fenoles naturales

Son un grupo de sustancias químicas orgánicas de importancia biológica, se encuentran formando parte de algunas estructuras celulares de las plantas y árboles, mientras que otros se forman como productos del metabolismo celular o bien, son producidos por algunos vegetales como compuestos bactericidas. Los fenoles naturales se clasifican en:

1. Fenoles vegetales simples, son monohidroxi o polihidroxifenoles. Algunos son secretados como sustancias antibacterianas, mientras que otros se liberan como productos de la transformación metabólica de compuestos aromáticos y pueden ingresar al agua a partir del proceso de humificación.

2. Materiales de tinción, se encuentran almacenados en las vacuolas de los tejidos vegetales, llegándose a acumular en grandes cantidades en los tejidos secos. Dichos compuestos ingresan a los sistemas acuáticos a través de la descomposición de tejidos vegetales.

La biodegradación de ácidos húmicos, taninos y ligninas también producen fenoles.

2.3.3.2. Fenoles sintéticos

Los fenoles sintéticos o artificiales son todos aquellos que son fabricados por el hombre o liberados como resultado de las diversas actividades industriales. En los Estados Unidos, aproximadamente el 2% del total de la

producción de compuestos químicos orgánicos son fenoles y constituyen una materia prima clave en diversas industrias.

De los diversos compuestos fenólicos los más peligrosos son los de origen artificial. La gran cantidad de éstos ha provocado que sean considerados contaminantes críticos prioritarios, entre los cuales están: fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, tetraclorofenol, pentaclorofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,3-dinitrofenol, 4-metilfenol y 2,4-dimetilfenol.

2.3.4. Clorofenoles y sus usos

De los fenoles sintéticos, los clorofenoles son los más comunes, son altamente tóxicos y persistentes en el ambiente.

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas que se forman al agregar cloros (entre uno y cinco) al fenol. Los clorofenoles tienen un fuerte olor y sabor a medicina; pequeñas cantidades (ppb a ppm) confieren gusto desagradable al agua. Hay cinco tipos básicos de clorofenoles: monoclorofenoles; diclorofenoles; triclorofenoles; tetraclorofenoles y pentaclorofenoles. En total, existen 19 clorofenoles diferentes. Se ha comprobado que los compuestos más halogenados son más recalcitrantes.

En la figura 2.3 se muestra la estructura de los compuestos fenólicos monoclorados empleados en esta investigación.

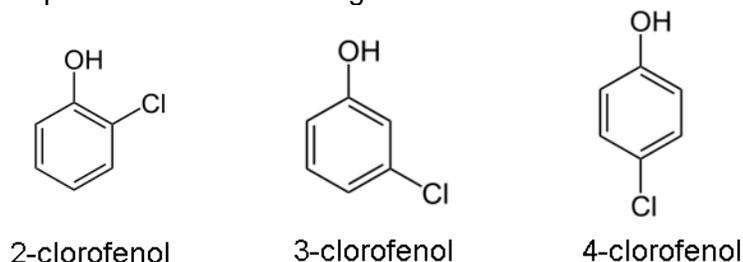


Figura 2.3. Compuestos fenólicos monoclorados.

A excepción del 2-clorofenol, que es un líquido a temperatura ambiente, todos los clorofenoles son sólidos. La volatilidad del 2-clorofenol favorece su dispersión a través de la atmósfera.

El 4-clorofenol (4-CP) es un sólido de color blanco y aspecto cristalino. Contiene un átomo de cloro en la posición *para* de la molécula. El 4-clorofenol (4-CP), compuesto orgánico tóxico y no biodegradable, es ampliamente utilizado para la producción de colorantes, medicamentos y fungicidas. También ha sido usado como antiséptico.

En las tablas 2.1 y 2.2 se resumen algunas propiedades físicas y químicas de los tres clorofenoles monoclorados.

Tabla 2.2. Propiedades físicas de clorofenoles monoclorados.

Propiedad	2-clorofenol	3-clorofenol	4-clorofenol
Peso molecular	128.6	128.6	128.6
Color	Incoloro	Cristales incoloros	Cristales incoloros o de blancos a rosados
Estado físico	Líquido	Sólido	Sólido
Olor	Medicinal	Medicinal	Medicinal

En general, a medida que aumenta el número de átomos de cloro en la molécula, hay una reducción en la presión de vapor, aumento del punto de ebullición y reducción de la solubilidad en agua [17].

Los clorofenoles presentan una gran importancia industrial debido a su amplio espectro de propiedades antimicrobianas y sus usos como fungicidas, herbicidas, insecticidas, ovicidas y alguicidas. Una mezcla de tetraclorofenoles y pentaclorofenol tiene una aplicación generalizada como conservante para maderas, pegamentos, pinturas, fibras vegetales y cueros. Además, son compuestos ampliamente utilizados como intermediarios en síntesis de pesticidas, fármacos y colorantes.

2.3.5. Fuentes de contaminación y efectos que ocasionan

La contaminación puede introducirse en el agua desde fuentes puntuales o difusas.

La principal fuente no puntual de contaminación proviene de la aplicación de pesticidas que contienen clorofenoles en sus moléculas y de la cloración de aguas residuales que contienen fenol. Por otro lado, la desinfección de agua potable por medio de cloración puede originar la formación de clorofenoles. El cloro disuelto en agua reacciona rápidamente con los compuestos fenólicos (fenol, guayacol, catecol) produciendo derivados mono-, di- o triclorados.

La principal fuente puntual de contaminación acuática por clorofenoles es la descarga de desechos industriales. Estos compuestos se encuentran presentes en aguas residuales de industrias químicas, petroquímicas, textiles, papeleras y varias más. Sin embargo, un tipo de industria especialmente contaminante de estos compuestos es la industria papelera. El uso de compuestos de cloro para el blanqueo de la pulpa celulósica y el papel da lugar a la formación de compuestos organoclorados con elevada toxicidad.

Las aguas industriales no son la única fuente de contaminación de estos compuestos; las aguas residuales domésticas también contribuyen relevantemente debido a que los clorofenoles son usados como insecticidas, fungicidas, desinfectantes y antisépticos en el hogar. Otra fuente puntual la constituyen las filtraciones de clorofenoles procedentes de vertederos de residuos.

La presencia de fenoles en medios acuáticos causa cambios en las propiedades químicas (pH, demanda de oxígeno, alcalinidad, oxígeno disuelto, etc.), físicas (olor, sabor, color, viscosidad, turbidez, temperatura, etc.) y biológicas, dañando la calidad de agua para el uso humano y originando disturbios en el equilibrio ambiental.

Estos compuestos son degradados lentamente en el medio ambiente, dando diferentes intermediarios aromáticos, la mayoría de ellos también de preocupación ambiental [18].

2.3.6. Mecanismos de actuación y efectos tóxicos

La toxicidad de los compuestos fenólicos es conocida desde la antigüedad y ésta aumenta en los derivados sustituidos.

La toxicidad de los fenoles varía con la posición y el número de sustituyentes en el núcleo aromático. La toxicidad es mayor para los sustituyentes halogenados, siendo los yodofenoles y bromofenoles más tóxicos que los clorofenoles. En cuanto a la posición relativa, la toxicidad sigue el orden **p- > m- > o-**. También se produce un aumento de capacidad tóxica con el número y el volumen de los sustituyentes. Por otro lado, Schultz y Riggan atribuyen un mayor carácter tóxico a los sustituyentes aceptores de electrones frente a los donadores.

En la tabla 2.3 se puede observar el posicionamiento de los distintos fenoles dentro de las 275 sustancias más peligrosas en lo que se refiere a su toxicidad, de acuerdo con una lista publicada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*EPA*, por sus siglas en inglés) en el año de 1998.

Tabla 2.3. Clasificación de la EPA (1998) de los compuestos fenólicos por su toxicidad.

Puesto	Nombre del compuesto	Puntaje total
31	Pentaclorofenol	1028
85	Fenol	804
94	2,4,6-triclorofenol	780
115	2,4,5-triclorofenol	754
121	2,4-dinitrofenol	735
130	2,4-dimetilfenol	708
143	Tetraclorofenol	662
243	2,4-diclorofenol	507
245	2-clorofenol	493

Se ha comprobado que el aumento de la toxicidad de los clorofenoles con el número de sustituyentes -Cl está relacionado con la difícil biodegradación de estos compuestos, y ésta, a su vez, con el aumento de la lipofilia. Esta propiedad se incrementa a medida que aumenta la cloración de la molécula.

La bioconcentración de los fenoles es un factor importante que contribuye a su toxicidad debido a que estos agentes químicos son

liposolubles, lo que significa que tienen tendencia a concentrarse en los tejidos adiposos de los seres vivos a lo largo de su vida.

En comparación con otras clases de compuestos orgánicos, los clorofenoles muestran grados de toxicidad variable, dependiendo de la cantidad de cloros presentes en el anillo aromático. El 2-clorofenol y 3-clorofenol son considerablemente tóxicos pero menos que el pentaclorofenol (el 2-clorofenol ha sido reconocido como un contaminante prioritario por la USEPA desde 1976).

Existen diferentes factores ambientales que pueden aumentar o disminuir la toxicidad de los compuestos fenólicos sobre los organismos. Entre los cuales destacan:

- Fotólisis, aumenta o disminuye los efectos de los compuestos fenólicos en función del tipo de los productos finales formados.

- Sinergismo, la toxicidad de los fenoles en ocasiones no sólo se debe en sí al compuesto puro, sino a su asociación con otros compuestos u otros contaminantes que existen en el ambiente, dando lugar al fenómeno llamado sinergismo.

- pH, la toxicidad puede variar dependiendo de las condiciones de acidez o alcalinidad existentes en el medio, generalmente la toxicidad de los compuestos fenólicos aumenta con pH ácidos.

- Temperatura, al aumentar la temperatura es mayor la sensibilidad de los organismos acuáticos hacia los compuestos fenólicos debido a que se incrementa su metabolismo.

- Concentración de oxígeno disuelto, al disminuir la cantidad de oxígeno en el agua, los organismos aumentan su respiración y con ello son más sensibles a los compuestos fenólicos debido a que los absorben más rápido.

Los clorofenoles se absorben vía digestiva al consumir agua contaminada o alimentos que contienen residuos de clorofenoles. También se pueden absorber a través de la piel.

La mayor parte de estos compuestos son cancerígenos y causan efectos negativos sobre el sistema inmunológico, reproductivo y nervioso, además de otras afecciones.

Los fenoles además de tener un efecto sobre los organismos, representan un problema estético para el ambiente acuático ya que alteran las características de sabor y olor, sobre todo los diclorofenoles que se forman durante el tratamiento de las aguas residuales; una concentración de 28 µg/l de fenol desarrolla un olor intenso y un color que va desde tonalidades amarillas hasta cafés.

2.3.7. Legislación sobre compuestos fenólicos

Dado que estos compuestos poseen efectos tóxicos sobre los organismos vivos, las legislaciones nacional e internacional recogen los niveles máximos permitidos de fenoles en aguas. La agencia de protección medioambiental norteamericana ha seleccionado 21 fenoles contaminantes prioritarios en función de su frecuencia de aparición, toxicidad y persistencia: fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol, 4-metilfenol, 2-clorofenol, 3-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 2,4,5-triclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,3,4,5- tetraclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, 2,3,5,6-tetraclorofenol, pentaclorofenol, 2,4-dimetilfenol, 4-cloro-3-metilfenol, 2-amino-4-clorofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-(1-Metilpropil)-4,6-dinitrofenol, 4,6-dinitro-2-metilfenol y 2-ciclohexil-4,6- dinitrofenol. En la legislación de la Unión Europea se establece que la concentración máxima admisible de fenoles, en agua de bebida, debe ser 0.5 µg/l para el contenido total y 0.1 µg/l para contenido individual.

El hecho de que las legislaciones de los países fijen diferentes límites se debe al efecto económico negativo que se produce sobre la industria al regular una sustancia, pues, cuantos más bajos sean los niveles permitidos, más cara será la depuración de los residuos industriales, lo que encarecerá los costos de producción.

2.4. Métodos de degradación de clorofenoles

La remoción efectiva de contaminantes aromáticos presentes en aguas residuales, generadas por procesos industriales, se ha convertido en una tarea desafiante debido a leyes y regulaciones ambientales cada vez más estrictas.

Generalmente, se encuentran en el agua a bajas concentraciones, y esto hace difícil y costosa su eliminación.

2.4.1. Tecnologías convencionales

Los métodos convencionales para la eliminación de contaminantes del agua comprenden tratamientos físicos, químicos, biológicos o combinaciones de ellos.

2.4.1.1. Tratamientos físicos

Los métodos físicos utilizados para la eliminación de estos compuestos han sido la desorción con aire y la adsorción sobre carbón activado, u otros adsorbentes. Ambos métodos presentan el grave inconveniente de requerir un tratamiento posterior, ya sea del aire contaminado o del carbón gastado, debido a que el contaminante no se destruye o descompone al separarlo del agua. Por tal motivo, se han desarrollado opciones que permiten tratar estos efluentes de modo que no sea necesaria una segunda etapa de tratamiento.

2.4.1.2. Tratamientos biológicos

Los clorofenoles pueden ser eliminados del medio ambiente por bacterias (*Bacillus* spp., *Micrococcus* spp. y *Pseudomonas* spp. que toleran concentraciones de 10-25 g/l de fenol) que realizan una biotransformación (Yamamoto *et al.*, 2000). La velocidad de biodegradación depende de la cantidad de microorganismos presentes y de las características del medio: pH, nivel de oxígeno, cantidad de nutrientes y temperatura.

Estudios realizados por Baker y Mayfield han mostrado que la posición del cloro en el anillo del fenol influye en el grado de biodegradación. En la tabla 2.4 se muestran resultados de la biodegradación de algunos compuestos fenólicos clorados.

Tabla 2.4. Tiempo y porcentaje de descomposición de los compuestos fenólicos, obtenidos durante su degradación biológica.

Compuesto	Porcentaje de descomposición (%)	Tiempo (días)
2-Clorofenol	67	40
3-Clorofenol	31	160
4-Clorofenol	5	20
2,4-Diclorofenol	31	40

Se ha reportado que la degradación biológica de estos compuestos requiere tiempos de residencia muy elevados y no es conveniente para altas concentraciones de contaminantes o para contaminantes recalcitrantes. El pH óptimo para la eliminación de estos compuestos con los sistemas biológicos tiene que estar entre 6.5 – 7.5 [19].

Los procesos de degradación biológicos, de los compuestos fenólicos, pueden verse afectados por diversos factores ambientales como la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto y la salinidad.

Aunque el proceso biológico permite tratar aguas residuales con cargas de hasta 1000 mgL⁻¹ de COT y un caudal máximo de 80 m³h⁻¹ [20]; frecuentemente, éste no es efectivo para efluentes industriales contaminados con sustancias orgánicas biorrecalcitrantes [19].

2.4.1.3. Tratamientos químicos

Otra alternativa que se puede utilizar para eliminar clorofenoles presentes en aguas residuales domésticas e industriales es la oxidación química (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, etc.). Cuando una sustancia orgánica que es refractaria y tóxica se hace reaccionar con un agente oxidante, varios tipos de degradación pueden ocurrir:

a) Degradación primaria, en este caso el compuesto inicial sufre solamente cambios en su estructura y con ello se puede biodegradar posteriormente.

b) Degradación aceptable, cuando se logra reducir la toxicidad del compuesto original.

c) Degradación final, esto significa que el clorofenol se transforma completamente a CO₂, H₂O e iones cloro.

La mayoría de los métodos de oxidación que existen para degradar clorofenoles no son completamente efectivos y aplicables a las diferentes clases de clorofenoles que existen. Además, los métodos de oxidación química son costosos.

Los compuestos aromáticos son refractarios a tratamientos biológicos y químicos convencionales [13, 21].

Los métodos químicos requieren altas inversiones de capital y crean el problema de alto contenido de sólido disuelto en el efluente [7].

2.4.2. Procesos avanzados de oxidación

En muchos casos, los métodos convencionales resultan insuficientes para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso posterior del efluente tratado. Dentro de las tecnologías alternativas que se han desarrollado en los últimos 20 años, se encuentran los “procesos avanzados de oxidación” (PAO, concepto inicialmente establecido por Glaze y colaboradores), los cuales han demostrado ser efectivos en el tratamiento tanto de agua como de suelo y aire contaminados. Estos procesos involucran la generación y el uso de especies oxidantes poderosas y poco selectivas, siendo el radical hidroxilo (•OH) el principal agente oxidante. Estos procesos buscan transformar los contaminantes en compuestos inorgánicos, tales como dióxido de carbono, iones inorgánicos y agua (mediante la llamada mineralización) o en sustratos fácilmente biodegradables [13, 19, 21].

El radical hidroxilo, •OH, posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos. La tabla 2.5, presenta potenciales de oxidación de distintas especies, se muestra que después del flúor, el •OH es el oxidante más energético.

Tabla 2.5. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (los potenciales dados están referidos al electrodo normal de hidrógeno).

Especie	E ⁰ (V, 25 °C) ¹
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

El radical $\bullet\text{OH}$ puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía.

En la tabla 2.6 se da un listado de las PAOs, clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Tabla 2.6. Procesos avanzados de oxidación.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH)	Oxidación en agua sub/ y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	UV/ O_3
Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones	Foto-Fenton y relacionadas
Plasma no térmico	Fotocatálisis heterogénea
Descarga electrohidráulica-ultrasonido	

Los PAOs son especialmente útiles como pretratamiento, antes de un tratamiento biológico, para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de post-tratamiento para efectuar un pulido de las aguas de la descarga a los cuerpos receptores.

La mayor desventaja de los PAOs es que sus costos de operación exceden los del tratamiento biológico. Sin embargo, el uso de PAOs como un paso de pre-tratamiento para mejorar la biodegradabilidad del agua residual que contiene contaminantes recalcitrantes o inhibitorios puede ser justificado si los intermediarios resultantes son fácilmente degradables por los microorganismos en el tratamiento biológico adicional [19].

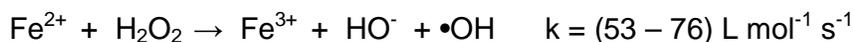
2.4.2.1. Procesos no fotoquímicos

Las tecnologías de oxidación no fotoquímicas originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa.

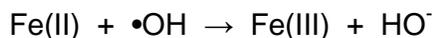
Dentro de este tipo de procesos se pueden citar a: el tratamiento con ozono (O_3) combinado con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y las reacciones del tipo Fenton.

Reactivo de Fenton

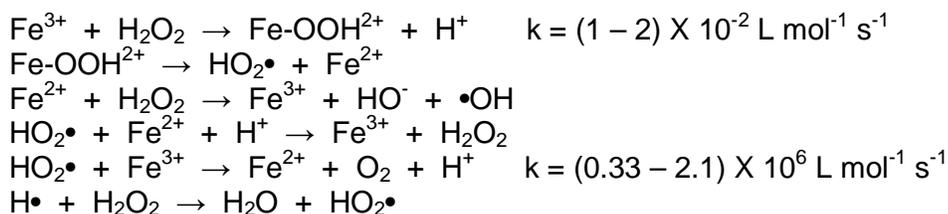
Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar a los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos. Haber y Weiss sugirieron que se formaba $\bullet\text{OH}$ mediante la reacción:



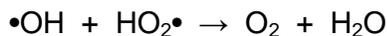
Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



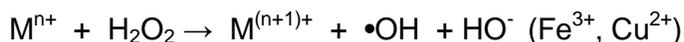
De acuerdo con esta hipótesis a $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena:



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de $\bullet\text{OH}$; sin embargo, los $\bullet\text{OH}$ pueden ser atrapados por un exceso de iones Fe^{2+} , por los halógenos, el mismo H_2O_2 o el radical perhidroxilo:



En presencia de exceso de peróxido de hidrógeno, la concentración de Fe^{2+} es pequeña con relación a la de Fe^{3+} . Ambos radicales, el $\bullet\text{OH}$ y el $\text{HO}_2\bullet$ reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ión ferroso con H_2O_2 es alta, y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en segundos o minutos en exceso de H_2O_2 . Se cree por ello que la destrucción de contaminantes por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe(III)- H_2O_2 , y que el reactivo de Fenton con exceso de H_2O_2 es esencialmente un proceso de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Por ello, estas reacciones ocurren también con iones de otros metales de transición como el Fe(III) o el Cu(II), y se las conoce como reacciones tipo Fenton [20]:



El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe(II), proveniente de la sal sulfato.

La reacción Fenton se conoce por su capacidad para oxidar y mineralizar una gran variedad de compuestos tóxicos y no biodegradables. Barberi *et al.* han investigado la degradación de 2-clorofenol, 3-clorofenol, 4-clorofenol, 3,4-diclorofenol, y 2,4,5-triclorofenol con el reactivo de Fenton (Fe^{2+}

+ H₂O₂) en presencia de oxígeno. Estos autores publicaron que los clorofenoles son eliminados casi por completo.

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa porque se considera que se trata de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H₂O₂, es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe(II) puede causar condiciones para el atrapamiento de •OH.

A pH > 5 se genera hidróxidos de Fe(III) sólidos, que obliga a su posterior gestión. Es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H₂O₂/sustrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el •OH. Se puede concluir que la relación molar H₂O₂/contaminante regula el grado de destrucción del compuesto mientras que la relación H₂O₂/Fe²⁺ controla la cinética de destrucción.

2.4.2.2. Procesos fotoquímicos

La descomposición de compuestos orgánicos mediante luz requiere de una gran cantidad de energía, y si no se suministra adecuadamente origina una incompleta degradación de los contaminantes, y en algunos casos puede formar productos más tóxicos que el compuesto original.

Los procesos de oxidación fotolítica, tales como UV/ozono, UV/H₂O₂ o UV/perclorato se ha demostrado que tienen éxito en la destrucción de muchos contaminantes tóxicos en las aguas residuales. Sin embargo, durante el tratamiento UV de los compuestos aromáticos clorados se forman productos altamente tóxicos tales como dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos policlorados [22].

Para mejorar la eficiencia de la reacción, la fotólisis se puede realizar en presencia de un semiconductor (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃) que absorbe luz, promoviendo la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del metal. De esta forma se generan pares de electrones libres y centros positivos que se pueden recombinar o mover por difusión a la superficie del semiconductor, donde ocurren las reacciones de oxidación-reducción.

Foto-Fenton

Los procesos Fenton, generalmente, no conducen a la mineralización total y debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una mayor degradación del contaminante. La combinación del reactivo Fenton con una fuente de luz resulta en un proceso de bajo costo para el tratamiento de aguas residuales. Debido a que una reacción foto-Fenton puede usar fotones con una longitud de onda cercana a 400 nm, y dado que las mezclas de Fe(II) y H₂O₂ han mostrado absorción de fotones hasta de 550 nm, el proceso foto-Fenton puede también ser llevado a cabo bajo irradiación solar, lo cual hace al sistema foto-Fenton un proceso económico y competitivo [22].

La emisión solar comienza a 300 nm, misma longitud de onda donde la absorción de una mezcla de peróxido de hidrógeno y 4-clorofenol termina. La adición de hierro causa un desplazamiento decisivo de la absorción hacia mayores longitudes de onda, ahora en el intervalo visible. La formación del complejo Fe(OH)²⁺ podría estar ocasionando este efecto batocrómico. Las longitudes de onda más importantes para el foto-Fenton solar se encuentran entre 300 y 400 nm, donde la emisión y la absorción son fuertes [23].

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe³⁺ es una fuente adicional de •OH. El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores (ϕ •OH = 0.017 a 360 nm y 0.14 a 313 nm).



Dependiendo de los ligandos, el complejo de Fe(III) tiene diferentes propiedades de absorción de la luz y las reacciones tienen diferentes rendimientos cuánticos a diferentes longitudes de onda. Por consiguiente, el pH juega un papel crucial en la eficiencia de la reacción foto-Fenton, porque influye fuertemente en que complejos son formados, es por eso que el pH de 2.8 fue frecuentemente postulado como óptimo para el tratamiento foto-Fenton. A este pH, aún no hay precipitación, y la especie de hierro dominantes en la solución es [Fe(OH)]²⁺, el cual es el complejo Fe(III)-agua más fotoactivo [19]. Esta especie se forma mediante la reacción



El Fe(II) fotogenerado produce •OH adicionales mediante la siguiente ecuación y continúa el ciclo.



Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.

Las concentraciones de Fe(II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.

Si se usa radiación de $\lambda < 360$ nm, se puede aprovechar la producción de $\bullet\text{OH}$ por fotólisis del H_2O_2 .



El método es eficiente pero tiene la desventaja de requerir el agregado continuo de H_2O_2 y el mantenimiento de condiciones ácidas.

Las capacidades de los sistemas Fenton y foto-Fenton para destruir contaminantes orgánicos recalcitrantes son modificadas mediante algunos parámetros de funcionamiento, tales como las concentraciones de peróxido de hidrógeno y de hierro y la temperatura de reacción [24].

Usar únicamente el tratamiento foto-Fenton no es económicamente atractivo para lograr niveles aceptables de mineralización [19].

Otra tecnología ampliamente utilizada en la degradación de contaminantes fenólicos es la fotocatalisis, la cual se trata en la siguiente sección.

Los PAOs mediados por luz no son adecuados para procesar mezclas de sustancias de elevada absortividad, o con altos tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

En la figura 2.4 se muestran algunas tecnologías de tratamiento de agua que se recomienda aplicar según la carga orgánica y el volumen a tratar.

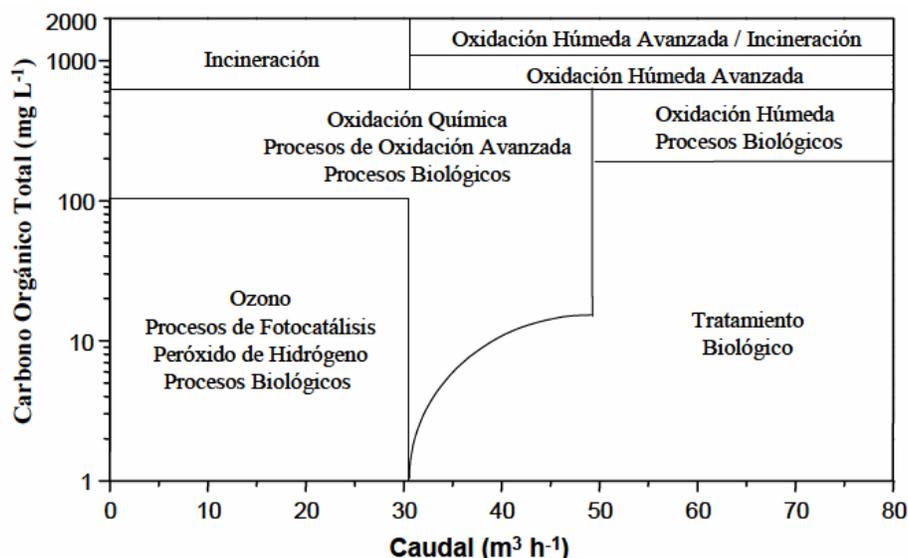


Figura 2.4. Tecnologías para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.

2.5. Fotocatálisis heterogénea

El proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea es una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado en la comunidad científica internacional. La fotocatalisis heterogénea no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes.

La generación artificial de fotones, requeridos para la desintoxicación de agua contaminada, es la fuente más importante de los costos durante la operación de las plantas fotocatalíticas de tratamiento de aguas residuales. Esto sugiere usar al Sol como una fuente de luz económica y ecológicamente razonable [25, 26]. Con un flujo UV cerca de la superficie de la tierra de $20 - 30 \text{ W m}^{-2}$ el sol pone $0.2 - 0.3 \text{ fotones m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, en el rango de $300 - 400 \text{ nm}$, a disposición del proceso fotocatalítico [27].

El proceso fotocatalítico ha sido considerado un método alternativo para el tratamiento del agua contaminada desde 1976 [27]. El proceso fotocatalítico comienza con la iluminación de un fotocatalizador que es normalmente un semiconductor, con luz de una apropiada longitud de onda. La absorción de fotones de determinada energía (mayor o igual a la energía de separación entre la banda de valencia y la banda de conducción del catalizador, o *bandgap*) provoca la formación de portadores de carga, es decir, pares electrón/hueco (e^-/h^+), en el interior de la partícula del semiconductor. La profundidad de penetración (**d**) del fotón en el material $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fue estimada por Jerez Delgado [28] mediante la expresión:

$$d = \lambda_{\text{excitación}} / 4\pi nk$$

Conocidos el índice de refracción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($n \sim 2.4$) y su coeficiente de extinción ($k \sim 1.1$) para $\lambda = 325 \text{ nm}$, la profundidad de penetración resultó ser de 10 nm aproximadamente.

Los pares electrón/hueco pueden migrar hacia la superficie y participar en reacciones de oxidación-reducción con especies adsorbidas sobre la partícula (procesos c y d), iniciándose así la descomposición de los contaminantes [29].

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente).

La figura 2.5 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con radiación de energía suficiente.

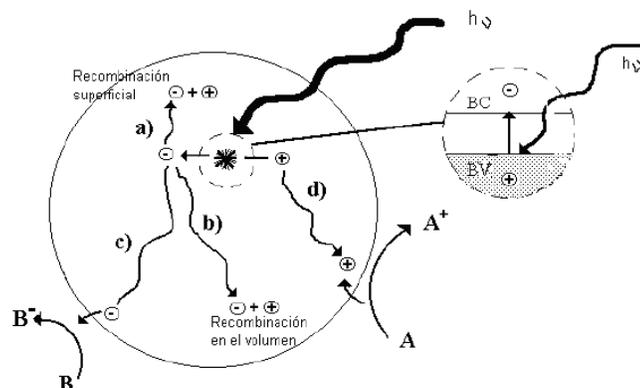


Figura 2.5. Representación de los procesos fotoquímicos que ocurren en la partícula del catalizador [20].

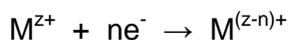
La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y del par redox de las especies adsorbidas. Los h^+ de los semiconductores más usuales son oxidantes (+1 a +3.5 eV) y los e^- son moderadamente reductores (+0.5 a -1.5 V). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

Los huecos, después de migrar a la superficie, pueden oxidar sustratos orgánicos adsorbidos, reaccionar con los iones OH^- o con las moléculas de agua adsorbidas produciendo radicales hidroxilo ($\bullet OH$) [18, 30]. Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es el principal elemento del sistema aceptor de electrones [30-32]. La falta de suministro suficiente eventualmente parará completamente la reacción. La presencia de oxígeno es necesaria para atrapar los electrones y en consecuencia reducir la recombinación de electrones y huecos.



A temperatura ambiente (20 °C) aproximadamente 8 ppm de oxígeno molecular (correspondiente al equilibrio con el aire del ambiente) estará disuelto en el agua. Esto significa que sin el suministro adicional, solamente puede ser tratada 8 ppm de la demanda química (DQO) [33].

Además de la degradación de sustancias orgánicas, la fotocatalisis heterogénea se aplica para remover cromo, mercurio, cadmio y arsénico. Si las aguas contienen cationes de metales nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor.



La fotocatalisis heterogénea también se ha empleado en procesos de desinfección, para lograr la inactivación de bacterias y virus.

Esta técnica no utiliza sustancias químicas adicionales y puede ser operada a temperatura ambiente. La forma anatasa del TiO_2 es el semiconductor más utilizado, ya que no es costoso, no es tóxico, es química y biológicamente inerte, alta actividad fotocatalítica, estabilidad a la fotocorrosión y disponible comercialmente.

Se ha reportado que el 4-CIF fue completamente degradado en presencia de TiO_2 y Pt/TiO_2 pero el carbono orgánico total aún permaneció en un nivel alto. Esto fue debido a que el 4-CIF fue transformado en otros productos intermedios, sin llegar a la formación de dióxido de carbono [34]. La creciente concentración de los intermedios benzoquinona (BQ) e hidroquinona (HQ) inhibe la mineralización del contaminante 4-clorofenol [27, 31].

Las reacciones de degradación fotocatalítica de aromáticos clorados pueden ocurrir mediante la formación de intermedios nocivos tales como los poliaromáticos que son más tóxicos que el compuesto original. Por lo tanto, el conocimiento de los intermedios generados es una necesidad en estos procesos [32].

En la aplicación del proceso fotocatalítico no basta la sola desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de un porcentaje importante del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO_2 . El fin ideal del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio, formado durante el proceso fotocatalítico, han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo.

En determinadas situaciones, la meta del tratamiento fotocatalítico es incrementar la biodegradabilidad y reducir la toxicidad del agua residual haciéndola más apropiada para el tratamiento por otros medios convencionales para lograr la oxidación total del contenido orgánico [25].

2.5.1. Eficiencia del proceso fotocatalítico

En el caso, cuando el catalizador es un material semiconductor, la recombinación del par electrón-hueco tiene que ser retardada para que ocurra un proceso eficiente de transferencia de carga sobre la superficie del fotocatalizador. La eficiencia del proceso fotocatalítico puede ser estimada mediante el rendimiento cuántico global ($\varnothing_{\text{global}}$), el cual es definido como:

$$\varnothing_{\text{global}} = \text{velocidad de la reacción} / (\text{velocidad de absorción de radiación})$$

La medición de $\varnothing_{\text{global}}$ es muy complicada, ya que la velocidad de absorción de fotones de energía mayor que la brecha de banda es difícil de evaluar, debido a que las partículas del semiconductor absorben, dispersan y transmiten luz. Un término más conveniente es la eficiencia fotónica (ξ) definido como el número de moléculas de reactivo transformadas, o moléculas de producto formadas, divididas por el número de fotones de luz monocromática

incidente dentro de la ventana de la celda de irradiación, la cual puede ser expresada como

$$\xi = \text{velocidad de reacción} / \text{intensidad de la luz monocromática incidente}$$

La fracción de luz dispersada o reflejada por una parte de la superficie del semiconductor puede ser del 13 al 76% de la intensidad de la luz incidente. En consecuencia la diferencia entre ξ_{global} y ξ puede ser significativa. Si se utiliza una fuente de luz policromática se calcula la eficiencia cuántica formal (FQE) como

$$\text{FQE} = \text{velocidad de reacción} / \text{intensidad de la luz incidente}$$

Los valores de FQE son, generalmente, menores que la unidad. Si se utiliza luz monocromática $\text{FQE} = \xi$, de otra manera $\text{FQE} < \xi$.

Los parámetros FQE y ξ proporcionan una idea de la eficiencia de un proceso fotocatalítico y se ha propuesto que para poder comparar resultados entre diferentes grupos de investigadores; además de la velocidad inicial de la reacción fotoquímica en estudio debería reportarse la velocidad obtenida con el sistema de prueba estándar (fenol/Degussa P25/O₂ ó 4-clorofenol/Degussa P25/O₂). También se ha sugerido el uso de las eficiencias fotónicas relativas (ξ_r) definida como:

$\xi_r = \text{velocidad de desaparición del contaminante en estudio} / \text{velocidad de desaparición del fenol}$, donde ambas velocidades (iniciales) son obtenidas bajo las mismas condiciones.

2.5.2. Parámetros que influyen en el proceso

Una reacción fotocatalítica heterogénea, se lleva a cabo en 5 pasos independientes:

1. Transferencia de los reactivos de la fase fluida a la superficie del material.
2. Adsorción de los reactivos.
3. Reacción en la superficie.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos a la fase fluida.

En el semiconductor, además de la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, existen otros factores que afectan la eficiencia de una reacción fotocatalítica. Dentro de los más importantes se encuentran los siguientes:

pH. Normalmente, el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

Concentración y características del fotocatalizador. En general, se consideran características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución uniforme del tamaño de las partículas, las posiciones de sus bandas de conducción y de valencia, la fase cristalina y la morfología de su superficie. Se sabe que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la concentración de catalizador. Sin embargo, por encima de cierto punto la velocidad se estabiliza y se vuelve independiente de la dosis de catalizador utilizada.

Temperatura. El aumento de la temperatura puede incrementar la velocidad de oxidación del sustrato orgánico en la interfase, pero disminuirá la adsorción del contaminante y del O₂ sobre el catalizador así como la concentración de oxígeno disuelto. Se sabe que la actividad fotocatalítica disminuye a temperaturas muy bajas ($-40\text{ °C} \leq T \leq 0\text{ °C}$) o a temperaturas muy altas ($T \geq 70\text{-}80\text{ °C}$), dejando un intervalo entre 20 y 80 °C para las reacciones fotocatalíticas.

Intensidad de la radiación. Para valores de flujo radiante por debajo de 25 mW/cm² la velocidad de una reacción fotocatalítica es directamente proporcional al flujo radiante, por encima de este valor la velocidad de generación de los pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, lo que favorece la recombinación de los mismos.

Diseño del reactor. Factores como la geometría, la óptica, la distribución de la luz, el tipo del flujo, afectan también el rendimiento de la reacción.

Naturaleza y concentración del contaminante. La naturaleza electrónica de los sustituyentes puede influir fuertemente en la fotorreactividad de los compuestos fenólicos. Sin embargo, la posición de los grupos -NO₂, -Cl y -COOH con respecto al -OH no influye significativamente en la velocidad de degradación del contaminante [35]. Por lo general, la influencia de la concentración inicial de contaminante sobre la velocidad de degradación fotocatalítica de la mayoría de los compuestos orgánicos está descrita por una cinética de pseudo-primer orden, la cual sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood [36, 37].

$$(dC/dt)_{\text{inicial}} = -kKC/(1 + KC)$$

Donde $(dC/dt)_{\text{inicial}}$ es la velocidad inicial de remoción del contaminante, C la concentración del contaminante orgánico, K la constante de adsorción del contaminante sobre la superficie del catalizador y k la constante de la velocidad de reacción.

Los parámetros pH, temperatura e intensidad de la radiación influyen en el valor de K y k. Estas constantes también son sensibles a la naturaleza del contaminante.

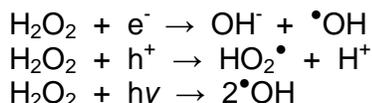
Aditivos. Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso de fotocatálisis, ya sea inhibiendo o acelerando la

velocidad de degradación del contaminante. La inhibición se relaciona con la adsorción de algunos iones sobre el catalizador que compiten con la adsorción del contaminante.

Los aniones perclorato y nitrato tienen poco efecto sobre la cinética de reacción fotocatalizada por TiO_2 , mientras que los iones sulfato, cloruro y fosfato, especialmente a concentraciones mayores a $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pueden reducir la velocidad de un 20 a un 70%, debido a la adsorción competitiva en los sitios de reacción fotoactivados.

Por su parte, los agentes oxidantes son generalmente imprescindibles para la máxima degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso.

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante que se utiliza con frecuencia en procesos de purificación de agua. Este reactivo ofrece la ventaja de generar productos no contaminantes, no es caro, es de fácil manejo y completamente miscible en agua. El H_2O_2 es capaz de reaccionar tanto con electrones como con huecos generando radicales $\bullet\text{OH}$ [38] y $\text{HO}_2\bullet$, respectivamente.



2.5.3. Mecanismo de reacción

La mayor parte de las reacciones de fotodegradación de orgánicos utilizan el poder oxidante de los huecos directa o indirectamente (mediante un radical hidroxilo ligado a la superficie e incluso mediante radicales hidroxilo en solución) [27]. Sin embargo, para prevenir la acumulación de carga se debe también suministrar una especie reducible que reaccione con los electrones.

Varias investigaciones de la descomposición fotocatalítica de los clorofenoles, usando semiconductores de óxido de metal en suspensiones acuosas heterogéneas o en forma inmovilizada, han sido publicadas y los resultados de éstas muestran que los compuestos fenólicos se descomponen completamente a CO_2 y H_2O mediante un mecanismo que involucra la hidroxilación del anillo aromático. Este hallazgo indica que las reacciones de los clorofenoles con los radicales $\bullet\text{OH}$ fotogenerados son los pasos principales en sus mecanismos de fotodegradación. El radical hidroxilo es muy activo y tiene un carácter fuertemente electrofílico. Una vez formado, puede atacar fácilmente a la molécula del contaminante.

Las reacciones del radical $\bullet\text{OH}$ con los compuestos aromáticos procede mediante la abstracción del átomo de H (de los enlaces C-H o O-H) o su adición a los anillos aromáticos. Cuatro diferentes posibilidades de reacción, del 4-ClF con el radical $\bullet\text{OH}$, fueron determinadas por la naturaleza de los

átomos de carbono del anillo aromático y por el grupo funcional –OH. Las tres primeras son reacciones de adición del •OH (*o*-, *m*- e ipso adición). Durante la adición, el radical •OH ataca un carbono del anillo con su electrón no apareado y forma por contacto un enlace C-O, mientras que se rompe un enlace π del sistema aromático formándose un radical tipo dihidroxi-clorociclohexadienilo. La cuarta posibilidad es la abstracción de H del grupo funcional –OH, produciendo el radical 4-clorofenoxilo y una molécula de agua. El proceso de abstracción de H mediante el radical •OH es una reacción de transferencia atómica en la cual se rompe homogéneamente el enlace –OH unido al anillo bencénico de esta manera el orbital **s** del átomo de hidrógeno se une con el orbital **p** del átomo de oxígeno del radical •OH [32]. La abstracción del átomo de hidrógeno por el •OH es un factor importante en la etapa determinante de la velocidad de oxidación del contaminante. La fuerte correlación entre las velocidades de degradación y la concentración del contaminante orgánico adsorbido a la superficie implica también que los radicales hidroxilos se forman y temporalmente están adsorbidos en la superficie del catalizador [27].

Un alto número de intermediarios ha sido identificado durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF indicando un complejo mecanismo de reacción. Los productos de la oxidación primaria son 4-clorocatecol (4-CC), hidroquinona (HQ) y benzoquinona (BQ). La oxidación secundaria produce la HHQ (hidroxihidroquinona) y la HBQ (hidroxibenzoquinona). El ataque a los intermediarios secundarios, por otro radical hidroxilo, conduce al rompimiento del anillo y por lo tanto a intermediarios no cíclicos. La oxidación de estos últimos da como resultado la formación de CO₂ y H₂O.

Un estudio detallado de los intermediarios formados durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF mostró que no solamente el número de ellos sino también su concentración están fuertemente influenciados por el pH de la reacción. Se observó una creciente cantidad de productos hidroxilados (especialmente hidroxihidroquinona, HHQ) para valores crecientes de pH lo cual Theurich *et al.* atribuyeron a la mayor estabilidad de los bencenos polihidroxilados y a un cambio en las propiedades de adsorción de estos intermediarios a pH's alcalinos. Se encontró, también, que la HHQ se adsorbe fuertemente sobre el TiO₂, en medio ácido, mientras que lo hace pobremente a pH de 11.

2.6. Estado del arte

2.6.1. Materiales MCM-41 modificados con hierro

Stefanis *et al.* prepararon catalizadores Fe-MCM-41 mediante dos métodos: síntesis hidrotérmica e impregnación. La actividad de los materiales fue comparada mediante la degradación de polietileno, polimetilmetacrilato y poliestireno. Estos estudios fueron realizados con el propósito de aplicar estos catalizadores para recuperar polímeros de desecho, para utilizarlos como productos químicos y combustibles. La presencia de Fe²⁺ y Fe³⁺ se debe a la movilidad de los iones de hierro cuando las muestras son sometidas a tratamientos a altas temperaturas. La relación Fe²⁺/Fe³⁺ varió de 0.27 (material obtenido por síntesis hidrotérmica) a 0.37 (material obtenido por impregnación).

Los catalizadores obtenidos por síntesis hidrotérmica mostraron una mejor actividad catalítica [39].

Fellenz *et al.* sometieron el material MCM-41 a un tratamiento de sililación con hexametildisilazano y posteriormente lo impregnaron con una solución de acetilacetato de hierro(III) en benceno. La calcinación del material provocó la aparición de Fe_3O_4 y de especies Fe-O-Fe aisladas [40].

Choi *et al.* emplearon materiales Fe-MCM-41 con diferentes cargas de hierro en la hidroxilación del fenol, usando H_2O_2 como oxidante, logrando una conversión de fenol de aproximadamente 60% a 50 °C. Los resultados de sus estudios indican que la hidroxilación del fenol se efectúa mediante una reacción de radicales libres que involucran el par redox Fe(III)/Fe(II) [41].

Lázár *et al.* incorporaron hierro en materiales microporosos (MFI) y mesoporosos (MCM-41) con la finalidad de modificar su acidez y sus propiedades redox. La sustitución en la estructura modifica la acidez mientras que el hierro extra-estructura genera centros redox [42].

Bengoa *et al.* sintetizaron materiales MCM-41, con y sin ajuste de pH, y los impregnaron mediante diferentes métodos con sales de hierro. En el soporte MCM-41, con ajuste de pH, presentó una mejor regularidad y mayor espesor de la pared del poro. En este material un mayor porcentaje de los cristales de óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se localizaron dentro de los canales del soporte. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 1.6 nm. En el caso donde no se ajustó el pH, las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se localizaron en la superficie externa del soporte. Estas partículas tenían un diámetro promedio de 3.8 nm [43].

Amama *et al.* sintetizaron hidrotérmicamente materiales Fe-MCM-41 para utilizarlos como moldes catalíticos para la producción de nanotubos de carbono mediante la pirólisis de acetileno a presión atmosférica. Los iones Fe^{3+} , en el material sin calcinar, se localizaron en la estructura del material. El tratamiento térmico provocó el desalojo de estos iones [44].

Decyk *et al.* introdujeron hierro en tres tipos de matrices (MCM-41, AIMCM-41 y NbMCM-41) por diferentes métodos. La actividad catalítica de los materiales obtenidos fue probada en la descomposición del isopropanol, la oxidación del metanol, la descomposición del NO y en la hidroxilación /polimerización del fenol. Ellos concluyeron que la síntesis hidrotérmica produce defectos que no influyen en el orden hexagonal de la muestra. Además observaron que los materiales perdían el orden hexagonal cuando el hierro se incorporaba por impregnación o por deposición química de vapor (CVD). En la síntesis directa, el Fe^{3+} ubicado en la estructura es más difícil de reducir que los iones y/o clusters de óxido de hierro formados por impregnación, CVD o intercambio catiónico. En los materiales MCM-41 dopados con Fe predominan los oxo-complejos de hierro mientras que la presencia de cationes aislados fue insignificante. El hierro ubicado en la estructura no fue activo en los procesos redox y su actividad ácida en la deshidratación del isopropanol fue la más baja de todos los catalizadores

estudiados. Las muestras obtenidas mediante CVD, impregnación e intercambio catiónico mostraron propiedades redox en la oxidación del metanol en fase gaseosa [45].

En el 2003, Nesterenko *et al.* incorporaron hierro y galio en materiales MCM-41 para utilizarlos como catalizadores en la deshidrogenación de etilbenceno e isobutano. La actividad catalítica de estos materiales se asoció con la presencia de nanopartículas de óxidos, atrapadas en los poros o incrustadas en la red de sílice, las cuales generan especies reducibles capaces de romper los enlaces C-H [46].

Kohn y Froba demostraron el cambio en la reactividad y en las propiedades magnéticas del óxido de hierro cuando se incorpora en los mesoporos de los materiales MCM-41 y MCM-48 en comparación con las fases agregadas de óxido de hierro [47].

Wang *et al.* obtuvieron materiales Fe-MCM-41 mediante síntesis hidrotérmica directa y por intercambio iónico. Los catalizadores fueron utilizados en la epoxidación del estireno con H_2O_2 diluido. Los estudios realizados sugirieron que el hierro, incorporado durante la síntesis, se encuentra altamente disperso y coordinado tetraédricamente con el oxígeno en las muestras con un contenido de hierro menor al 1.1%. En los materiales obtenidos por intercambio iónico se observaron principalmente pequeños agregados de óxido de hierro. Estos investigadores concluyeron que los catalizadores obtenidos por síntesis directa mostraron un mejor desempeño en la epoxidación del estireno. Además, indicaron que los cationes de hierro incorporados en la estructura de la MCM-41 no se lixivian durante la reacción, lo cual no sucede con los agregados de óxido de hierro [48].

Bourlinos *et al.* reportaron la síntesis de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ incrustadas sobre MCM-41. La síntesis se realizó por el método de impregnación húmeda con la sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. El material se sometió a un tratamiento con vapores de ácido propiónico y fue calcinado. De acuerdo a sus resultados, se obtuvieron partículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de aproximadamente 15 nm, incrustadas sobre la superficie externa de la MCM-41. El material final exhibió propiedades magnéticas [49].

Schüth *et al.* modificaron los soportes MCM-41 y SBA-15 con óxidos de tierras raras, óxido de zirconio y óxido de hierro. En el caso del hierro, la incorporación en el soporte se realizó mediante impregnación y en estado sólido. Al utilizar la impregnación, el hierro se localizó principalmente dentro de los poros del soporte como partículas de hematita, con un tamaño promedio de 5 nm. En el caso del estado sólido, el tamaño promedio de partícula fue estimado en 40 nm. Estos investigadores llegaron a la conclusión de que el desempeño catalítico del material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ fue superior al del Fe_2O_3 soportado en sílice convencional en la conversión de SO_2 [50].

Dapurkar *et al.* describieron la preparación de nanopartículas de óxido de metal (Fe_2O_3 , ZnO y PbO) dentro de los canales mesoporosos de la MCM-41 y MCM-48. Los catalizadores fueron obtenidos mediante el método de

impregnación a humedad incipiente. Los óxidos de metal en confinamiento mostraron un cambio significativo en la banda de absorción comparados a los respectivos agregados de óxidos de metal [51].

Stockenhuber *et al.* utilizaron tres diferentes procedimientos para introducir hierro en los materiales MCM-41. El hierro incorporado se encontró principalmente en forma aislada. Estos investigadores compararon la actividad, en la oxidación de hidrocarburos, de los catalizadores FeMCM-41 y FeZSM-5 y encontraron que la zeolita muestra un mejor desempeño. Esta diferencia se atribuyó a la presencia de nanoclusters, los cuales parecen ser más activos que los iones de hierro incorporados en el material mesoporoso [52].

2.6.2. Materiales SBA-15 modificados con hierro

Wang *et al.* sintetizaron Fe_2O_3 soportado en SBA-15 mediante un método post-síntesis asistida por ultrasonido. Los óxidos de hierro se dispersaron dentro de los canales y en la superficie externa del soporte. El tamaño promedio de partícula fue estimado en 9 nm. Estos investigadores utilizaron los catalizadores en la desulfuración de una mezcla de gases que contenía H_2S [53].

En 2007 Martínez *et al.* incorporaron hierro en distintos soportes de sílice (amorfo, zeolita y mesoporoso). La actividad y estabilidad de estos materiales se evaluaron con la degradación de fenol en fase acuosa mediante la reacción foto-Fenton. Ellos concluyeron que el óxido de hierro soportado en SBA-15 mostró los mejores resultados de actividad, estabilidad y uso eficiente del oxidante. Este catalizador contenía diferentes fases de hierro (aisladas, óxido de hierro amorfo y hematita). Las partículas de óxido de hierro presentaron una amplia distribución de tamaños (30 – 300 nm) [13].

Melero *et al.* utilizaron $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ en la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno del fenol en solución acuosa. El catalizador fue obtenido por co-condensación a pH de 3.5. Este material está constituido por diferentes fases de óxido de hierro (principalmente hematita), las cuales se localizaron en los canales y/o en la superficie externa del soporte. El catalizador mostró una adecuada actividad y estabilidad en un amplio intervalo de pH [21].

Liu *et al.* incorporaron hierro en la estructura de la SBA-15 mediante el método de síntesis hidrotérmica directa. Los estudios realizados revelaron que las nanopartículas de hierro (metal) fueron incorporadas en los microporos de la SBA-15 [54].

Kumar *et al.* compararon la actividad de los catalizadores Fe-silicalita y Fe-SBA-15, con similar contenido de hierro, en la descomposición directa del NO_2 , reducción del NO_2 por CO y en la deshidrogenación oxidativa de propano con NO_2 . Ambos catalizadores contenían casi exclusivamente sitios aislados de Fe^{3+} . La Fe-silicalita fue mucho más activa que el Fe-SBA-15 en las reacciones mencionadas. Ellos concluyeron que los grandes poros cilíndricos de la SBA-15

no permite un buen contacto entre los sitios activos de Fe^{3+} y las moléculas del contaminante [55].

Wang *et al.* compararon el desempeño catalítico de los materiales Fe-SBA-15 y $\text{FeO}_x/\text{SBA-15}$, preparados mediante síntesis directa e impregnación, respectivamente. Sus resultados indicaron que el hierro se encuentra en forma aislada en el Fe-SBA-15 mientras que éste se encuentra formando oligómeros en el $\text{FeO}_x/\text{SBA-15}$. Los sitios aislados de hierro fueron más selectivos que los agregados de FeO_x en la oxidación parcial de CH_4 a HCHO con O_2 [56].

Tsoncheva *et al.* prepararon nanopartículas de óxido de hierro dentro de diferentes soportes mesoporosos (SBA-15, SBA-16, Fm3m, Ia3d). Los catalizadores fueron comparados mediante la descomposición del metanol. Las nanopartículas de óxido de hierro fueron obtenidas con los precursores nitrato férrico y acetilacetato de hierro(III). Los análisis realizados indicaron que en el caso del nitrato férrico las nanopartículas se localizan en los mesoporos del soporte mientras que en el caso de la sal orgánica éstas se localizaron en los microporos. Además, indicaron que con el acetilacetato de hierro(III) se logró una mayor dispersión de los óxidos [57].

Sun *et al.* prepararon óxido de hierro soportado en SBA-15 mediante la impregnación del soporte sin calcinar con una solución de nitrato férrico en metanol. Las nanopartículas de óxido de hierro se localizaron dentro de los canales del soporte y su tamaño promedio fue de 2 – 3 nm. Los resultados indicaron que las nanopartículas de óxido de hierro soportadas en SBA-15 fue un catalizador muy activo en la bencilación del benceno con cloruro de bencilo [58].

En 2005 Martínez *et al.* prepararon catalizadores de hierro soportado en SBA-15 los cuales fueron empleados en la degradación de fenol en solución acuosa, mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo. Las condiciones utilizadas durante el tratamiento fueron radiación mayor a 313 nm, temperatura ambiente y pH de 5.5. Los catalizadores estaban compuestos por partículas de hematita y por iones Fe^{3+} . Estos fotocatalizadores presentaron mayor actividad que los óxidos de hierro no soportados [59].

Kustrowski *et al.* utilizaron los materiales MCM-48, SBA-15, MCF y MSU para soportar óxidos de Cu, Cr o Fe. Los catalizadores fueron sintetizados mediante el método de impregnación a humedad incipiente. El método de preparación dio como resultado diferentes dimensiones y distribuciones de los agregados de los óxidos de metal. Los catalizadores preparados se probaron en la reacción de deshidrogenación oxidativa de etilbenceno en presencia de NO_2 . Los catalizadores que contenían hierro mostraron la mayor actividad catalítica. Se determinó que los catalizadores Fe-SBA-15 contenían una carga de hierro del 2.7%, de la cual el 47% corresponde a Fe^{3+} aislado. Estos investigadores concluyeron que el Fe^{3+} influyó, en mayor grado, en el desempeño mostrado en esta reacción [60].

Gu *et al.* incorporaron nanopartículas de óxido de hierro y de paladio en los poros de películas delgadas de SBA-15. El método consistió en emplear

plantillas de ensambles moleculares como vehículos hidrofóbicos, con el fin de proporcionar un entorno compatible a los compuestos hidrofóbicos. Las nanopartículas fueron confinadas en los canales del soporte debido a la disolución del precursor del metal en el núcleo hidrofóbico de las micelas del surfactante. Las nanopartículas de Fe_2O_3 mostraron un corrimiento al azul en la energía de su banda prohibida (4.3 eV), lo cual atribuyeron al efecto del confinamiento y a la interacción Fe_2O_3 -SBA-15 [61].

Byambajav y Ohtsuka realizaron estudios sobre el hidrocrackeo de asfaltenos del petróleo con Fe y Ni incorporados en SBA-15. La conversión del asfalteno en los catalizadores con una carga de 10% de Fe aumentó con el incremento en el diámetro de poro, en el intervalo de 4.5 a 12 nm. El empleo de 10% de Ni en lugar de 10% de Fe disminuyó la conversión del asfalteno pero mejoró, en gran medida, la selectividad a malteno [62].

Nozaki *et al.* prepararon fases aisladas de Fe^{3+} , en coordinación tetraédrica, sobre la superficie de la SBA-15. El hierro fue introducido en los poros del soporte mediante el injerto de un complejo de hierro(III). La calcinación a 300 °C, en atmósfera de oxígeno, durante 2 horas permitió eliminar toda la materia orgánica, sin embargo, los sitios de hierro se mantuvieron aislados y no se formaron agregados de óxido de hierro. Los catalizadores obtenidos exhibieron elevadas selectividades en la oxidación de alcanos, alquenos y arenos, utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante [63].

La introducción de iones de hierro en la estructura de los materiales MCM-41 y SBA-15, con la finalidad de modificar su actividad catalítica (especialmente para crear sitios redox), ha sido intensamente estudiada. Mucha de la literatura consultada, referente a la incorporación de hierro en estos soportes, indica que éste se encuentra en forma aislada y que los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} son los responsables del mejor desempeño catalítico de estos materiales. Sin embargo, varios artículos confirman la presencia de nanopartículas de óxidos de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 y/o amorfo) localizadas en el interior de los microporos, mesoporos y/o en la superficie externa del soporte. En estas publicaciones [13, 43, 47, 49, 50, 58] se reportó que las nanopartículas de óxido de hierro confinadas en los materiales mesoporos mostraban una mayor estabilidad y actividad catalítica que los óxidos no soportados [5, 74, 76].

La mayoría de los trabajos realizados sobre eliminación de contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea emplean dióxido de titanio como catalizador. Pocos estudios hacen referencia al empleo de óxidos de hierro, soportados o no soportados, como catalizadores (semiconductores) en el tratamiento fotocatalítico del agua contaminada. La degradación de contaminantes cuando se emplea hierro en fase homogénea, e incluso heterogénea, se atribuye por lo general a un mecanismo tipo Fenton.

3. METODOLOGÍA

A continuación se describen los procedimientos experimentales empleados para preparar los soportes (MCM-41 y SBA-15) y los catalizadores ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$). Se especifican las técnicas utilizadas para determinar las propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas de los materiales preparados. Además, se señalan las pruebas catalíticas y los parámetros que se monitorearon para evaluar la actividad catalítica de los óxidos de hierro soportados en los materiales mesoporosos.

El objetivo que se persiguió durante la realización de esta tesis fue obtener catalizadores nanoestructurados de óxido de hierro que mostraran al menos el mismo desempeño catalítico que los óxidos de titanio en la degradación fotocatalítica de compuestos fenólicos monoclorados. Una ventaja que se espera de los fotocatalizadores de óxido de hierro es que se activen con radiación de menor energía debido a que su brecha de banda es más corta aun cuando esta se incrementa por el tamaño de la “nano” de las partículas. Además, con este trabajo, se pretende contribuir al discernimiento sobre el mecanismo de reacción por medio del cual se degradan los contaminantes orgánicos: mecanismo tipo Fenton o fotocátalisis heterogénea.

3.1. Preparación de los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15

3.1.1. Preparación del soporte MCM-41

La síntesis de este tipo de material es efectuada en medio básico ($\text{pH} = 10$) a partir de una solución acuosa que contiene un surfactante catiónico y una fuente de sílice [64, 65].

La fuente de sílice empleada fue la sílice fumante (SiO_2) al 98%, de Aldrich.

El surfactante catiónico utilizado fue el cloruro de cetiltrimetilamonio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{ClN}$, al 25% en peso).

Se usó el surfactante con el contraión Cl (en lugar del de bromuro) ya que se sabe que forma mesofases hexagonales antes que lamelares [65].

Para la síntesis se calentó a baño María a 348 K, 96.20 g de una solución 1M de NaOH. Se mezclaron 12.33 g de sílica fumante con la solución de NaOH y se mantuvo 2 horas a 348 K hasta obtener una mezcla transparente.

En un frasco de polietileno, a temperatura ambiente, se diluyeron 64 g de cetiltrimetilamonio en 198.4 g de H_2O . Se agregó gota a gota la mezcla sílice fumante-NaOH a la solución de surfactante y se mantuvo a máxima agitación, a fin de formar la mesofase. La agitación continuó por una hora después de agregar la solución con la sílice.

El recipiente con la mezcla se sometió a 368 K por 24 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se ajustó el pH a 10 con ácido acético al 30% y se metió otra vez a la estufa a 368 K durante 24 horas.

El ajuste del pH proporciona un mejor ambiente para la policondensación de silicatos, resultando en la formación de una mejor estructura con orden de largo alcance.

Se enfrió a temperatura ambiente y se agregó 8.7 g de NaCl, con el fin de mejorar la estabilidad del material.

La adición de sal, como NaCl o EDTA, aumenta la estabilidad hidrotérmica de la MCM-41. La sal atenúa la interacción electrostática entre los silicatos y la superficie de las micelas lo que incrementa el grado de polimerización de silicatos. Esto último está relacionado con un aumento en el espesor de las paredes de los poros [66, 67].

Se metió el frasco, otra vez, a la estufa por 10 días a 95 °C. Se dejó enfriar, se ajustó el pH a 10 durante y se mantuvo en estas condiciones por 24 horas.

Se filtró la suspensión obtenida (filtro de porosidad 3) y se lavó el precipitado con agua desionizada. El producto obtenido se seca durante 12 horas a 368 K.

3.1.1.1. Intercambio catiónico del surfactante y calcinación.

Una parte del surfactante se extrajo por intercambio iónico, reemplazando el surfactante catiónico (S^+) por iones amonio $[NH_4^+]$. Los 12 g del material obtenido (seco) fueron sometidos a reflujo por 2 horas en una mezcla de NH_4Cl (0.1 mol/l) y etanol (95%). La suspensión se filtró y lavó con etanol.

El tratamiento hidrotérmico con amonio provoca que las estructuras menos condensadas de sílice se arreglen en una estructura bien ordenada, con una pared más gruesa, lo cual conduce a una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica [68].

El material recuperado se secó por 12 horas a 368 K. Posteriormente, se calcinó a 823 K durante seis horas. La temperatura se incrementó a una velocidad de 1 K por minuto.

3.1.2. Preparación del soporte SBA-15

La síntesis de este tipo de material es efectuada en medio ácido (pH < 1). Se utilizaron los reactivos tetraetil ortosilicato al 98% (TEOS), de Sigma-Aldrich, y el surfactante $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (pluronic, P123) [64, 69]. El copolímero tribloque P123 fue usado como agente director de la estructura y el TEOS como fuente de sílice.

El pluronic (óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno) es un surfactante de carácter anfifílico, de bajo costo, biodegradable, no tóxico y disponible comercialmente [70].

La síntesis se realizó de la siguiente manera:

En un frasco de teflón, 16 g de surfactante se mezclaron en 474 ml de HCl (2M) y 26 ml de agua desionizada.

A menor cantidad de HCl se requiere mayor tiempo de reacción para la hidrólisis y oligomerización del TEOS [71]. Este tiempo también depende del anión del ácido, la cual sigue la siguiente secuencia (en orden ascendente): HBr ~ HCl < HI < HNO₃ < H₂SO₄ << H₃PO₄.

El copolímero tribloque EO₂₀PO₇₀EO₂₀ favorece la formación de la mesoestructura p6mm con forma de panal de abejas ya que retiene la mesofase hexagonal (p6mm) incluso con cambios sustanciales en la concentración del P123 y del HCl [67, 69].

La mezcla se agitó durante una hora a temperatura ambiente y una hora a 311 K (a baño María) hasta la disolución completa del surfactante. Cuando este último estuvo totalmente diluido, se agregaron 32 g de tetraortosilicato (TEOS).

La suspensión formada se mantuvo en agitación rápida a baño María a 311 K durante 24 horas, se metió a la estufa a 368 K por 72 horas. La mezcla se filtró y se lavó con abundante agua desionizada. La muestra recuperada se secó en la estufa a 368 K, se calcinó con flujo de aire a 823 K por 6 horas, aumentando la temperatura 1 K/min con la finalidad de eliminar al surfactante.

La extracción por solventes, usando etanol a 351 K, es otra alternativa para remover al surfactante, sin descomponerlo permitiendo su recuperación y reuso [69]. En la figura 3.1 se ilustra el procedimiento para sintetizar el material SBA-15.

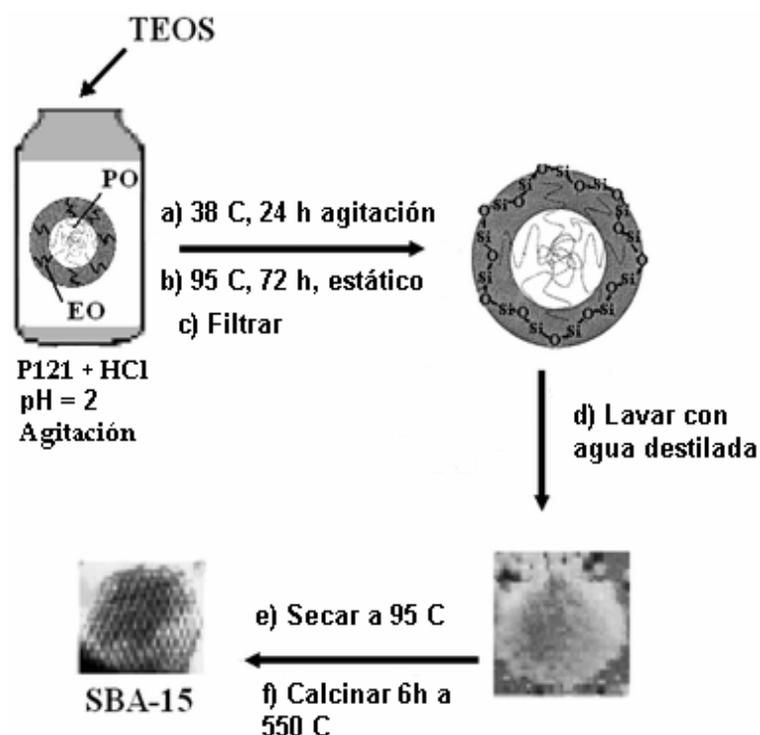


Figura 3.1. Síntesis del material SBA-15.

3.2. Impregnación de los soportes MCM-41 y SBA-15 con hierro de diferentes precursores

Los soportes (MCM-41 y SBA-15) fueron impregnados con tres diferentes tipos de sales: acetilacetonato de hierro (III), cloruro férrico y sulfato ferroso.

Primero, la sal se diluye en etanol en el caso de la sal orgánica y en agua destilada en el caso de las sales inorgánicas. La mezcla se deja en agitación por media hora.

Se agrega la matriz de óxido de silicio y se deja en agitación por 24 horas (se utilizan 200 ml de disolvente por cada gramo de soporte a impregnar).

El disolvente utilizado en la impregnación debe ser elegido tomando en cuenta la inestabilidad de la estructura de sílice en presencia de soluciones básicas [72].

El hierro fue cargado en el soporte a temperatura ambiente. Por cada gramo de soporte, fueron usadas diferentes cantidades de la sal de hierro. Las concentración de hierro en la solución varió de 0.05 a 5.0 M dependiendo de la carga de hierro deseada.

El pH al que se realiza la impregnación fue el natural, es decir; el resultante de disolver la sal y dispersar el soporte. Los pH fueron,

aproximadamente, 6.0, 2.7 y 3.8 para la sal orgánica, FeCl_3 y FeSO_4 , respectivamente.

El pH del medio juega un papel muy importante ya que las partículas sólidas dispersas en un medio líquido que contiene un electrolito sufren la adsorción de H^+ y OH^- en su superficie, en cantidades que dependen del pH del medio. El soporte y el semiconductor están caracterizados por un pH particular al cual las partículas no están cargadas (punto de carga cero) [73]. El punto isoeléctrico de la sílice es ~ 2 y el de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 5.4. En este caso, a pH 3, habría una interacción electrostática entre las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cargadas positivamente y el soporte SiO_2 cargado negativamente.

El producto sólido fue recobrado por filtración y secado en un horno a 95 C por 8 horas. La transformación de las sales de hierro adsorbidas a partículas oxidadas fue realizada por calcinación en aire a 823 K por 6 horas, con una velocidad de calentamiento de 1 K/min.

Los materiales se identificaron de la siguiente manera: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ en caso de emplear el soporte MCM-41 o el SBA-15, respectivamente. Además, se especificó la sal utilizada en la impregnación: Fe(III)AcAc (acetilacetato de hierro (III)), FeCl_3 (cloruro férrico) o FeSO_4 (sulfato ferroso).

En la figura 3.2 se muestran diversas maneras de modificar a los soportes mesoporosos. Además se presentan las sales de hierro que se emplearon para impregnarlos.

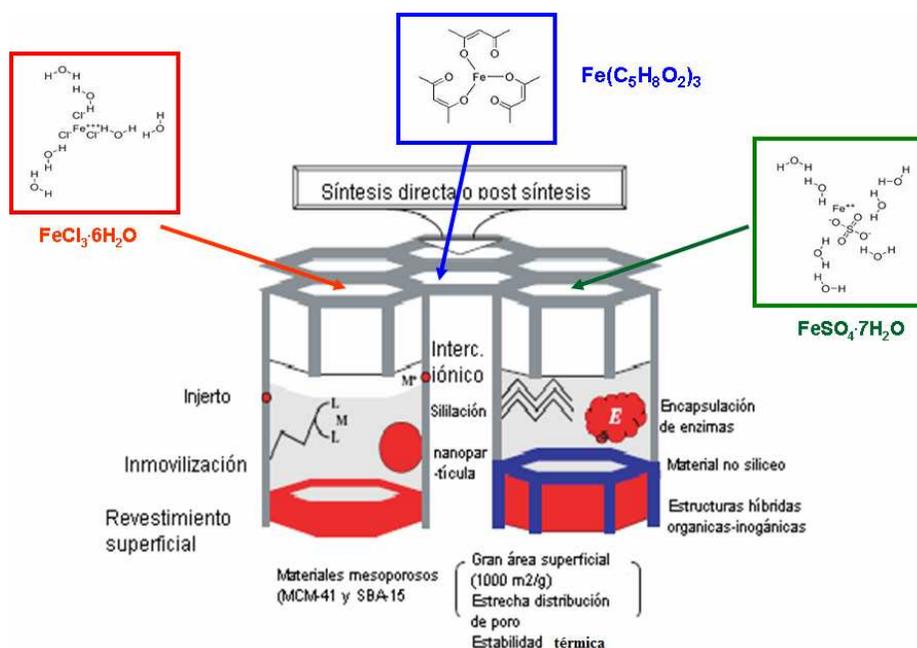


Figura 3.2. Diversas formas de modificación del soporte mesoporoso y las sales de hierro que se utilizaron como precursoras de las nanopartículas de óxido de hierro [102].

En este trabajo, la incorporación de hierro en los soportes MCM-41 y SBA-15 se realizó mediante injerto químico.

3.3. Caracterización de materiales

A continuación se describen las técnicas empleadas para determinar las propiedades texturales, estructurales y fisicoquímicas de los soportes y catalizadores sintetizados.

3.3.1. Técnicas de caracterización de materiales

Difracción de Rayos X (DRX)

Los sólidos se analizaron por Difracción de Rayos X (DRX) con el propósito de observar las fases cristalinas presentes en la muestra.

Antes de realizar la prueba de DRX, la muestra fue pulverizada en un mortero de ágata. Los patrones de difracción de rayos X a ángulos pequeños fueron obtenidos a $0.5/2\theta$ usando un aparato Siemens D-500 con radiación $\text{CuK}\alpha$ (longitud de onda $\lambda = 1.5428 \text{ \AA}$) sobre un intervalo de barrido $2\theta = 0.05 - 10^\circ$ a un voltaje de 40 kV y 300 mA, para corroborar la estructura de los soportes. Los difractogramas a ángulos grandes fueron realizados en un aparato Rigaku DMAX 2200 en un intervalo de $2\theta = 3 - 80^\circ$ a un voltaje de 40kV y 200 mA, para detectar los picos asignados al óxido de hierro en los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Soporte}$. La identificación de las fases se realizó comparando los resultados con la literatura.

El tamaño de cristal de la hematita fue calculado del pico de difracción (104) usando la ecuación de Scherrer [74].

Fisorción de Nitrógeno

Las isothermas de fisorción de nitrógeno fueron determinadas a la temperatura del nitrógeno líquido (76 K) mediante un aparato volumétrico automático marca Quantachrome modelo NOVA 2000, las muestras fueron previamente desgasificadas a 200 °C durante 16 horas mediante un vacío superior a 1×10^{-6} Torr.

Los sólidos se caracterizaron mediante fisorción de N_2 para determinar su área específica (método Brunauer-Emmett-Teller, BET) tomando un valor de 0.162 nm^2 para la sección transversal de la molécula de nitrógeno adsorbida. El área BET fue evaluada usando los datos de adsorción en un intervalo de presión relativa de 0.05 a 0.3.

El volumen total de poro fue determinado de la cantidad adsorbida a una presión relativa de 0.99, aproximadamente.

La distribución de tamaño de mesoporo (PSD) fue calculada sobre la base de las ramas de desorción de las isothermas de nitrógeno usando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Esta técnica de análisis permite obtener imágenes directas de la superficie del catalizador, las cuales sirven para observar directamente la morfología del material y estimar el diámetro promedio de partícula a partir de una distribución de tamaños de partícula.

El análisis se llevó a cabo en un microscopio electrónico JEM-2200FS, con una resolución de 1.9 Å operando a 200 kV.

La preparación de las muestras (soporte con o sin nanopartículas de Fe_2O_3) consiste en moler la muestra en un mortero de ágata y posteriormente suspender el polvo en alcohol isopropílico. La suspensión se dispersa con ayuda de un equipo de ultrasonido y se agrega una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre revestida de carbono. Finalmente se deja secar la rejilla con la gota en una lámpara de luz blanca.

HRTEM, bajo condiciones óptimas, es capaz de localizar e identificar cluster de metal en soportes micro o mesoporosos cuando sus diámetros son mayores de 10 – 15 Å [75].

Fluorescencia de rayos X

Se utilizó un equipo de fluorescencia de rayos X Philips MagiX PRO con un ánodo de Rh para determinar la concentración de hierro en el soporte. Los espectros de FRX fueron realizados usando un cristal de LiF (200), ($2d=0.403$ nm) para una línea de fluorescencia Fe- $K_{\alpha 1,2}$ ($2\theta = 57.479$).

Para medir la FRX se prepararon estándares moliendo el soporte respectivo y la cantidad necesaria de FeCl_3 para tener concentraciones de 0, 1, 3, 8, 12 y 17% de hierro. Estas muestras fueron calcinadas y se utilizaron como referencia para saber la cantidad de hierro en cada catalizador.

Reflectancia difusa (Uv-Vis DRS)

Los espectros de reflectancia, en el intervalo de 220 - 2600 nm, fueron obtenidos con un espectrofotómetro Shimadzu UV3101 PC equipado con una esfera de integración, usando como referencia BaSO_4 . La absorbancia óptica fue estimada mediante la función Kubelka-Munk, $F(R)$. De estos espectros, se determinaron los valores de la brecha de banda de los diferentes materiales.

3.4. Pruebas catalíticas

Para todos los catalizadores, la actividad catalítica fue investigada. El procedimiento para las pruebas fotocatalíticas fue el siguiente:

En un fotorreactor tipo batch con forma cilíndrica de 600 ml de capacidad se dispersa el catalizador en 400 ml de agua destilada. Se agita durante 10 minutos a fin de que se tenga una mezcla uniforme.

Posteriormente se agrega el peróxido de hidrógeno diluido (**X** ml de H₂O₂ en **75-X** ml de H₂O). La variable **X** asume valores de 0.25 a 2.0 ml de peróxido de hidrógeno, al 30%. Se ajusta el pH a 3.0 con HCl diluido.

La mezcla acuosa fue agitada magnéticamente en oscuridad para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción antes de la fotorreacción.

La lámpara fue inmersa en la mezcla y encendida durante 15 minutos antes de adicionar el contaminante, para evitar el tiempo inherente de inducción y para estabilizar la energía de su espectro de emisión.

Se utilizó como fuente de radiación una lámpara residencial 15 W Cool Daylight Phillips 110-127 V, 50-60 Hz. La luz UV cercana y la visible hasta 560 nm es efectiva en la fotoexcitación de los semiconductores activos empleados en este estudio. La distancia entre la lámpara y la orilla del reactor fue de 5 cm, aproximadamente.

Varios autores reportaron un pH óptimo para la degradación de monoclorofenoles entre 2 y 4. El pH usado en todos los experimentos presentados en este estudio fue de 3., esto con la finalidad de obtener información del comportamiento de los sistemas fotocatalíticos heterogéneos y compararlos con el proceso foto-Fenton.

Por último se agregan 25 ml de una solución acuosa altamente concentrada de contaminante. La concentración de contaminante en el reactor fue de 100 mg/l.

La temperatura no fue regulada pero fue estrechamente monitoreada.

Un agitador magnético colocado al fondo del recipiente garantizó una suspensión satisfactoria del fotocatalizador y la uniformidad de la mezcla de reacción.

Se colocó una placa de vidrio, en la parte superior del reactor, para prevenir olores y minimizar las pérdidas por evaporación.

El proceso de degradación se monitorea durante 5 horas. Alícuotas de 8 -10 ml fueron tomadas cada 10 minutos durante la primera hora de reacción y posteriormente cada media hora para determinar diferentes parámetros.

Las muestras tomadas fueron centrifugadas para separar las partículas de catalizador de la solución.

Todos los experimentos fotocatalíticos fueron realizados por triplicado.

3.4.1. Determinación de parámetros óptimos

3.4.1.1. Determinación de la cantidad óptima de catalizador

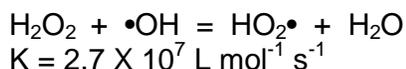
Siguiendo el proceso fotocatalítico anterior, se determinó la concentración más favorable de catalizador utilizando muestras sintéticas de 4-clorofenol (4-ClF) para ello se mantuvieron fijas las concentraciones iniciales del contaminante y del peróxido de hidrógeno 100 mg/l (56 mg/l C) y 1360 mg/l, respectivamente.

Se emplearon concentraciones de 100 a 700 mg/l de catalizador, con incrementos de 100 mg/l entre cada conjunto de experimentos.

3.4.1.2. Determinación de la cantidad óptima de peróxido de hidrógeno

Para determinar la cantidad más favorable de H₂O₂, se utilizaron concentraciones de peróxido de hidrógeno de 170 a 1360 mg/l con incrementos de 170 mg/l entre cada prueba, manteniéndose constante la concentración de catalizador (100 mg/l) y la concentración de contaminante (100 mg/l).

Un exceso de H₂O₂ podría ser perjudicial ya que éste puede reaccionar con algunos de los intermediarios, tales como el radical •OH, responsables de la oxidación directa de la carga orgánica [22, 76].



3.4.2. Pruebas para monitorear la reacción fotocatalítica

El proceso de fotodegradación del compuesto orgánico fue monitoreado por espectroscopia UV-Vis. Los espectros UV-vis fueron realizados en un espectrofotómetro Hach DR-5000 a temperatura ambiente en un intervalo de longitud de onda de 190 nm a 700 nm.

Las longitudes de onda de máxima absorción del *o*-clorofenol, *m*-clorofenol y *p*-clorofenol fueron establecidas a 263, 264 y 270 nm, respectivamente.

La remoción del contaminante fue monitoreada mediante el método de la 4-aminoantipirina.

La velocidad inicial de degradación del contaminante fue determinada como una velocidad promedio de la disminución de la concentración durante los primeros 10 – 15 minutos del proceso fotocatalítico.

El contenido de carbono orgánico total residual (COT) en las soluciones, después de 5 horas de reacción, fue analizado usando un método colorimétrico.

Estos análisis permitieron determinar la cantidad de carbono orgánico mineralizado a CO₂ durante la reacción.

La concentración de peróxido de hidrógeno fue medida de acuerdo al método de valoración de permanganato con un límite de detección de 1X10⁻⁴ M de H₂O₂.

Las mediciones espectrofotométricas para obtener la concentración de los compuestos monoclorados (técnica de la 4-aminoantipirina), la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT) también fueron realizadas en el espectrofotómetro Hach DR-5000.

4. RESULTADOS

4.1 Soporte MCM-41

Para la caracterización de estos materiales se utilizaron las siguientes tres técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopia de transmisión de electrones (MTE) y análisis de adsorción.

El soporte MCM-41 es separado fácilmente de las síntesis hidrotérmicas mediante filtración y lavado con agua. Después de lavar exhaustivamente con agua, estos materiales contienen generalmente grandes cantidades de surfactante y para eliminarlo es necesario realizar un proceso de calcinación a una temperatura de 823 K.

4.1.1. Difracción de rayos X a ángulos bajos de la MCM-41

El difractograma de rayos X para una muestra de MCM-41, calcinada, es mostrado en la figura 4.1. El patrón de DRX confirma que la MCM-41 es la única fase formada. El difractograma es típico de una simetría hexagonal P6mm y los resultados obtenidos son similares a los que obtuvieron Beck J. S. et al, Vartuli J. C. et al, Liu J. et al, Carvalho W. A. et al y Grun M. et al [65, 77 – 80]. Para este tipo de estructura usualmente se pueden observar de 3 a 5 picos de Bragg a lo largo del intervalo 2θ de $2 - 6^\circ$. Las reflexiones son debidas a los arreglos hexagonales de tubos de sílice paralelos y pueden ser indexadas asumiendo una celda unitaria hexagonal como (100), (110), (200), (210) y (300).

La presencia de varios picos bien definidos se considera como una prueba del orden de largo alcance de los poros. Es necesario destacar que no se observan reflexiones a ángulos más grandes, debido a que los materiales no son cristalinos a nivel atómico.

El material MCM-41, calcinado, exhibe un pico (100) más intenso que el de la muestra sin calcinar. El incremento en la intensidad del pico, después de la calcinación, se debe a un mayor contraste de dispersión entre la pared y el mesoporo y a una menor absorbancia después de la remoción del surfactante [82]. El incremento en el ancho de este pico y la pérdida de reflexiones indicarían una disminución del orden del material.

El desplazamiento gradual del pico (100) a ángulos más bajos, es indicio de un agrandamiento de la celda unitaria. La expansión de la celda unitaria puede resultar en la pérdida de ordenamiento estructural, lo cual se manifestaría con el debilitamiento del pico (100) y con el ensanchamiento y desaparición de las reflexiones (110) y (200) [66].

En la figura 4.1 se observa una reflexión de gran intensidad, para el plano (100), con un espaciamiento d de aproximadamente 42 Å. En esta misma figura se presentan los valores de espaciamiento d_{hkl} para cada uno de los picos. La distancia entre los centros de dos poros, a_0 , calculada mediante $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ resultó ser de 48.15 Å.

Cai *et al.* reportaron que la relación de las intensidades de las líneas d_{200} y d_{110} representa la relación proporcional entre las dos direcciones de crecimiento de MCM-41. Valores diferentes a la unidad en estas relaciones indicarían que el material se ha desarrollado en distinta medida sobre alguno de los ejes de crecimiento. El cálculo de esta relación da un valor de 0.87. El valor cercano a uno de este parámetro sugiere que el material posee un crecimiento similar en ambas direcciones, lo que implica la ausencia de anisotropía estructural.

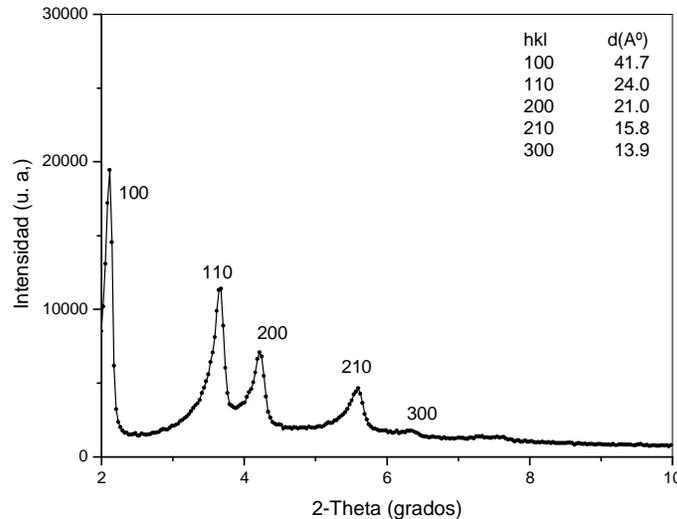


Figura 4.1. Resultados de DRX del soporte MCM-41.

4.1.2. Fisisorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción-desorción a 77 K, para la MCM-41 calcinada, se muestra en la figura 4.2. La isoterma es del tipo IV, según la clasificación de la IUPAC [83].

La gran cantidad de nitrógeno admitida a bajas presiones parciales se debe a la adsorción de monocapas de N_2 sobre las paredes de los mesoporos. La rama de adsorción presenta un incremento gradual de la cantidad de nitrógeno adsorbida con el incremento de la presión relativa, lo cual se debe a la adsorción en multicapas. Posteriormente, exhibe un aumento en el volumen de adsorbato para presiones relativas de 0.32 – 0.48 debido a la condensación capilar de nitrógeno dentro de los mesoporos primarios. El ascenso inclinado en la rama de adsorción se atribuye a una pequeña variedad en el tamaño de poro de la muestra. La curvatura de los canales, que se observa en la micrografía de transmisión de electrones, también podría estar influyendo en este comportamiento. La pendiente después de una presión relativa de 0.52 indica que el área de la superficie externa del MCM-41 es muy pequeña una vez que los mesoporos ya están llenos. A valores de P/P_0 cercanos a 1 se adsorbe una pequeña cantidad de nitrógeno, esto puede asignarse a la condensación de éste dentro de los huecos intersticiales entre las partículas de la MCM-41.

En la figura 4.2 se aprecia en la muestra un ciclo de histéresis tipo H1 ya que las ramas de adsorción y desorción son casi verticales y paralelas en un considerable intervalo de presiones relativas. Este ciclo de histéresis es muy angosto lo que da una idea de la uniformidad de los poros.

La presencia y el tamaño de la histéresis dependen del adsorbato utilizado, del tamaño del poro y de la temperatura. La histéresis tipo H1 es exhibida generalmente por materiales porosos que consisten de aglomerados o empaquetamientos compactos de microesferas, casi uniformes, ordenadas regularmente [84]. Sin embargo, este tipo de histéresis también se atribuye a poros cilíndricos abiertos por ambos lados.

Estos materiales exhiben paredes más gruesas y debido a que no presentan microporosidad, los ciclos de histéresis se pueden deber a una significativa variación de los diámetros de poro a lo largo de sus canales unidimensionales [66].

El área específica fue calculada por el método BET, dentro del intervalo de presión relativa 0.05 – 0.3, ya que la gráfica BET muestra un comportamiento lineal en ese intervalo. El área específica, para esta muestra de MCM-41, calculada por el método BET es de $1006 \text{ m}^2/\text{g}$. El volumen total de poro a $P/P_0 = 0.99$ fue de $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$.

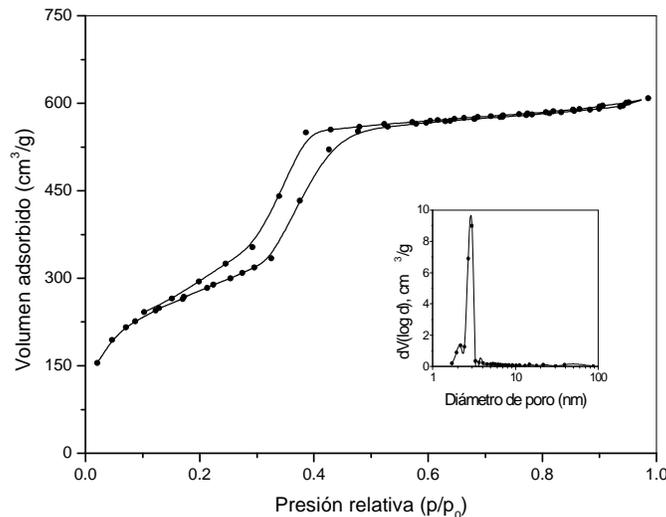


Figura 4.2. Isothermas de adsorción y diámetros de poro del material MCM-41 calcinado.

Las distribuciones de tamaño de poro fueron calculadas de las ramas de desorción de nitrógeno usando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

En el inserto de la figura 4.2 se muestra la distribución del tamaño de poro del material MCM-41 calcinado. El material sintetizado tiene una distribución estrecha de mesoporos con un diámetro promedio de 2.97 nm.

El espesor de la pared puede ser calculado mediante la diferencia entre la distancia entre los centros de los poros adyacentes a ($a = 2d_{(100)}/\sqrt{3}$) que se

determina por difracción de rayos X y el tamaño de poro obtenido por análisis de adsorción de nitrógeno. Por lo tanto, el espesor de la pared de la MCM-41 calculado con los datos obtenidos es de 1.85 nm. Evidentemente, con este método de síntesis el espesor de la pared de la MCM-41 engrosó comparada con el espesor de la MCM-41 sintetizada originalmente, que era de alrededor de 1 nm [65].

El espesor de pared está directamente relacionado con la estabilidad hidrotérmica ya que a menor espesor menor estabilidad hidrotérmica. Esto se debe a que las moléculas de agua son capaces de hidrolizar los enlaces Si-O-Si presentes en las paredes de la MCM-41.

4.1.3. Microscopia de transmisión de electrones

Para investigar la estructura del poro se realizaron análisis de TEM a las muestras calcinadas.

Las micrografías muestran el arreglo hexagonal de canales uniformes, los cuales revelan poros cilíndricos alineados en una estructura hexagonal como panal de abejas, figura 4.3. En la estructura hexagonal cada poro está rodeado por seis poros vecinos.

La microscopia de transmisión de electrones sugiere que las paredes de los poros tienen un espesor aproximado de 1.4 nm.

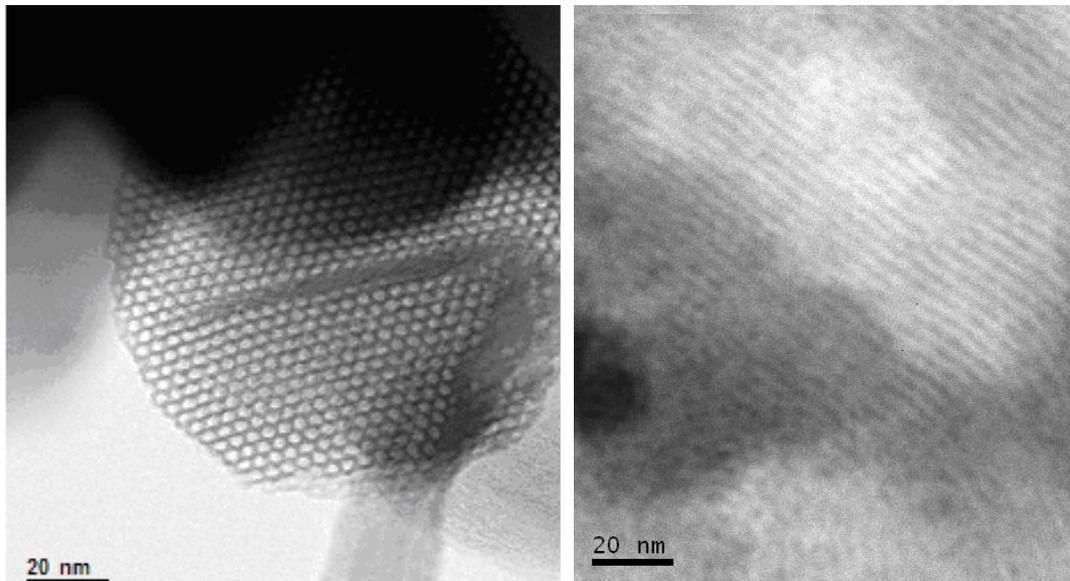


Figura 4.3. Micrografía de la MCM-41 calcinada, de izquierda a derecha, vista transversal y longitudinal.

4.2. Catalizadores Fe₂O₃/MCM-41

En los materiales mesoporosos de óxido de silicio se pueden distinguir tres diferentes grupos de silanoles: simple, ligado a hidrógeno y geminal, figura 4.4.

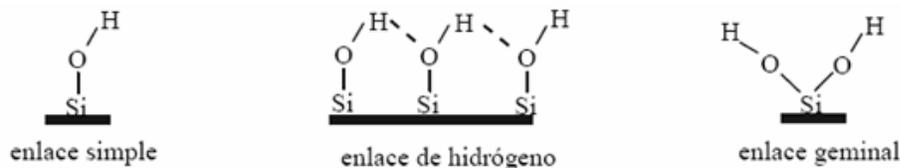


Figura 4.4. Representación de enlaces: individual, de hidrógeno y geminal.

La presencia de estos grupos es importante ya que mediante ellos se realizan modificaciones superficiales, como la sililación que se lleva a cabo para obtener una superficie hidrofóbica.

Estudios realizados sobre la naturaleza del interior de estos poros o canales han revelado la existencia de dos grupos principales. Dependiendo en gran medida de las condiciones de síntesis se pueden encontrar en distintas proporciones grupos silanoles: Si-OH y puentes siloxano: Si-O-Si, siendo estos últimos consecuencia de la condensación de dos silanoles vecinos [70].

La presencia de una gran cantidad de grupos SiOH superficiales, una acidez considerablemente débil y la capacidad de intercambio iónico son propiedades prometedoras para introducir varias especies químicas dentro de los poros de la MCM-41 [7, 72, 85]. En específico, la incorporación de iones de metal origina sitios catalíticos discretos y uniformes sobre las paredes internas de estos sistemas porosos [7, 81].

Además del intercambio iónico, existen diferentes formas de modificar al soporte poroso: injerto, sililación, impregnación, etc. En esta tesis se ha utilizado el método de impregnación dado que esta técnica puede llevarse a cabo con facilidad y reporta los mejores resultados.

En la realización de este trabajo se emplearon sales de hierro para modificar los soportes mesoporosos. La sal de hierro más comúnmente usada es el nitrato férrico. Sin embargo, con la finalidad de ajustar las propiedades catalíticas de la MCM-41, se realizó la impregnación de ésta con tres diferentes sales de hierro: Fe(III)AcAc, FeCl₃ y FeSO₄.

Al efectuar la impregnación de la MCM-41 con Fe(III)AcAc, siguiendo el procedimiento indicado en la metodología, no se observó a simple vista una disminución en la intensidad del color de la mezcla sal-etanol después de agregar la MCM-41. Por el contrario, cuando se utilizó el FeCl₃ se observó una disminución considerable de color, de la mezcla sal-agua, después de agregar el soporte. En ambos casos, en los materiales calcinados se observó una coloración café en ellos, lo que sugirió la formación del óxido de hierro. En el caso del FeSO₄ se observó que el color característico de esta sal diluida en agua desaparecía completamente al agregar el soporte MCM-41. Después de

calcinar a 823 K, el material impregnado con FeSO_4 mostraba un color blanco similar al del soporte.

4.2.1 Fluorescencia de rayos X: determinación del porcentaje de hierro incorporado

El porcentaje de hierro incorporado en el soporte con cada una de las sales fue determinado por fluorescencia de rayos X. La carga de hierro fue de 0.95, 1.78 y 0.12% con las sales Fe(III)AcAc , FeCl_3 y FeSO_4 , respectivamente.

El pobre porcentaje de hierro incorporado en los soportes podría deberse al pH al que se efectuó la impregnación. Los pH a los que se efectuó la impregnación fueron 5.83, 2.62 y 3.94 para Fe(III)AcAc , FeCl_3 y FeSO_4 , respectivamente.

Algunos investigadores recomiendan que el pH de la solución sea controlado por debajo de 2 para evitar la polimerización de la especie $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{+3}$, proceso que impediría la incorporación del Fe dentro de los canales del soporte. Además es necesario controlar el pH de la solución impregnante para evitar la destrucción de la matriz mesoporosa de la MCM-41 por hidrólisis de uniones Si-O-Si.

Se debe resaltar que en el caso del FeSO_4 , la desaparición total del color de la mezcla sal-agua al agregar la MCM-41 sugería una mayor incorporación de hierro en ésta, sin embargo, esta ausencia de color podría atribuirse a una variación en la concentración de los iones hidratados de hierro(II). Además del pH, el mayor tamaño del ión Fe^{2+} podría estar dificultando la incorporación de hierro en la MCM-41.

La concentración de las sales al realizar la impregnación fue de aproximadamente 2.70×10^{-3} M. En algunos artículos donde se utiliza el nitrato férrico se recomienda que la concentración de la solución de esta sal debe ser controlada y no superar el valor de 0.01M ya que la utilización de soluciones con mayores concentraciones genera que los iones de hierro comiencen a depositarse fuera de los canales perdiendo así la capacidad de controlar el crecimiento de los cristales de óxido de hierro.

4.2.2. Difracción de rayos X a ángulos bajos

La incorporación del hierro en la MCM-41 dio como resultado el ensanchamiento y el desplazamiento del pico (110). Este pico se localizó a valores 2θ de 3.72, 3.70, 3.78 y 3.78 para los materiales MCM-41, Fe(III)AcAc , FeCl_3 , y FeSO_4 , como se puede apreciar en la figura 4.5.

La intensidad de los picos de difracción del $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ disminuyó con el incremento de la carga de Fe_2O_3 . Lo anterior se puede atribuir a dos razones: al llenado del poro del soporte, lo cual reduce la diferencia de dispersión entre las paredes y los poros. La otra razón es que la disminución de la intensidad del pico, con la sucesiva carga de metal, puede ser atribuida al deterioro estructural del soporte.

En los patrones de DRX de los materiales Fe₂O₃/MCM-41 se advierte que la posición de los picos (110), (200) y (210) se ha modificado con respecto a la posición de los picos de la MCM-41. En el caso del precursor Fe(III)AcAc el desplazamiento de los picos de difracción, a ángulos menores, sugiere que los parámetros de red de la MCM-41 han incrementado, posiblemente por el deterioro estructural del material. Por el contrario, al utilizar los precursores inorgánicos los picos se desplazaron a ángulos más grandes. Esto ocasionaría la disminución de los parámetros d_{100} y a_0 posiblemente por la presencia, en su superficie y en sus poros, de nanopartículas de Fe₂O₃. La disminución de d_{100} y a_0 también podría deberse a la contracción de la estructura de silicato lo cual, a su vez, es ocasionada por la condensación de los grupos silanol, los cuales forman enlaces siloxano durante el tratamiento térmico del material.

Los valores d_{200}/d_{110} (en promedio 0.87) son similares para estos sólidos, esto indicaría que el crecimiento del material se produjo de igual manera en las muestras analizadas.

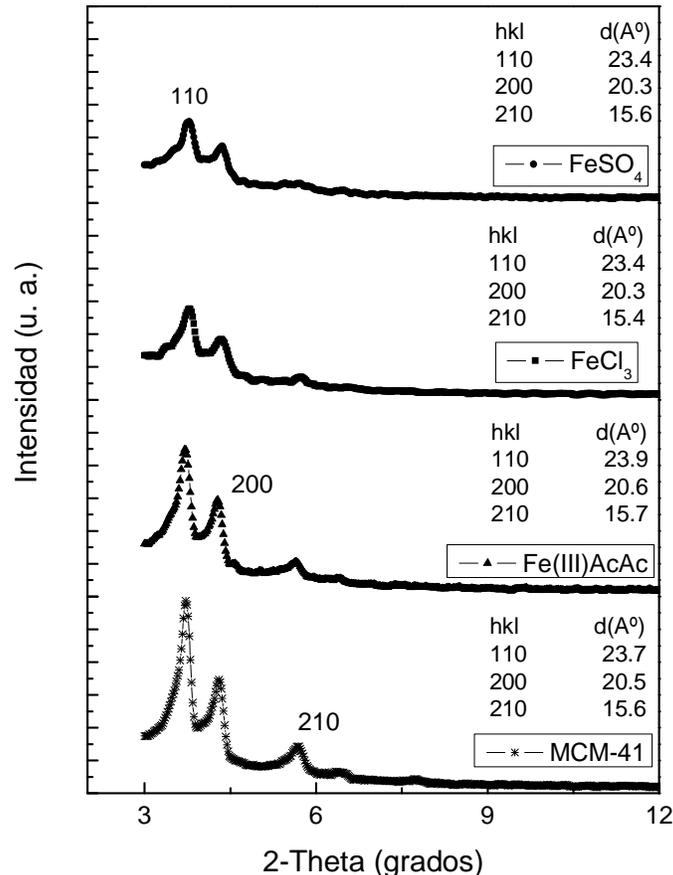


Figura 4.5. Resultados de DRX del soporte MCM-41 y materiales modificados mediante impregnación con diferentes precursores de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl₃) y 0.12% (FeSO₄).

La distancia entre centros de dos poros adyacentes fue estimada del espaciamiento interplanar (200), d_{200} , de acuerdo a la fórmula $a_0 = 4 \cdot 3^{-1/2} \cdot d_{200}$.

Las distancias a_0 para estos materiales fueron 47.65, 46.99, 46.77 y 47.43 Å para la MCM-41 impregnada con Fe(III)AcAc, FeCl₃, FeSO₄ y MCM-41 sin impregnar respectivamente.

Para los catalizadores los parámetros d_{100} y a_0 , mostrados en la tabla 4.1, se mantienen prácticamente sin variación con respecto al soporte. Esto indica que el hierro incorporado a través del proceso de impregnación y la posterior calcinación para transformarlo en óxido no provoca modificaciones estructurales. De manera que puede descartarse la sustitución isomórfica de átomos de hierro en la red silíceo de las paredes de la MCM-41 ya que cuando el hierro se incorpora a las paredes del soporte mediante la sustitución de átomos de silicio, se generan cambios en los parámetros d_{100} y a_0 debido a los distintos radios iónicos del hierro trivalente y el silicio tetravalente, 0.63 y 0.40 Å respectivamente. Por otro lado, a medida que los átomos de Si⁴⁺ fueran sustituidos por átomos de Fe³⁺ se observaría un aumento de d_{100} y de a_0 .

En la tabla 4.1 el espaciamiento interplanar d_{100} fue estimado del espaciamiento interplanar d_{200} , $d_{100} = 2d_{200}$.

Tabla 4.1. Valores d_{100} y a_0 del soporte y de los materiales obtenidos por impregnación con diferentes precursores de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl₃) y 0.12% (FeSO₄).

Muestra	d_{100} (nm)	a_0 (nm)
MCM-41	4.11	4.74
Fe(III)AcAc	4.13	4.77
FeCl ₃	4.07	4.70
FeSO ₄	4.05	4.68

4.2.3. Fisisorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de la MCM-41 y de los materiales Fe₂O₃/MCM-41, obtenidos con diferentes precursores de hierro, son mostradas en la figura 4.6. Los resultados obtenidos indican que las isothermas de adsorción-desorción de N₂ son del tipo IV de acuerdo a la IUPAC. Además, presentan un ciclo de histéresis tipo H1.

Al comparar a detalle la isoterma del soporte con las isothermas de cada uno de los materiales impregnados se tiene que:

Los materiales impregnados con Fe(III)AcAc presentan un comportamiento muy similar: la rama de adsorción se comporta prácticamente igual que la del soporte. Este material adsorbe una cantidad notable de N₂ a valores P/P₀ comprendidos entre 0.32 y 0.47. En cuanto a la rama de desorción se presenta una ligera diferencia en el intervalo de P/P₀ comprendido entre 0.25 y 0.35. En esta región, la desorción de N₂ es menor. El ciclo de histéresis es tan estrecho e intenso como el del material sin impregnar.

El material impregnado con FeCl₃ muestra un comportamiento similar en la cantidad de N₂ adsorbido a presiones parciales menores que 0.43. A partir de este punto, la cantidad de nitrógeno adsorbido es 7% menor que la del

soporte. En el material se observa un incremento notable en la cantidad de nitrógeno adsorbida a P/P_0 entre 0.32 y 0.42. En la región comprendida entre 0.93 y 0.99, el material adsorbe una cantidad significativa de N_2 . La rama de desorción, como era de esperarse, no coincide con la del soporte. Este material presenta una desorción considerable en el intervalo 0.24 – 0.33. El ciclo de histéresis es más ancho pero menos intenso que el del soporte.

El soporte impregnado con $FeSO_4$ presenta menores adsorciones de nitrógeno a $P/P_0 > 0.42$. En esta región se calculó una diferencia del 27% entre ambas adsorciones. En este material se observa un consumo notable de nitrógeno a P/P_0 entre 0.32 y 0.42. La rama de desorción de este material no coincide con la rama de desorción de la MCM-41 a $P/P_0 > 0.29$. El material presenta una desorción notable a presiones comprendidas entre 0.29 y 0.38. El ciclo de histéresis es menos intenso pero casi igual de estrecho que el del soporte, sin embargo, ambas ramas están menos inclinadas (región situada entre 0.30 y 0.42).

Al comparar entre sí las muestras impregnadas con las sales inorgánicas, se observa un comportamiento similar en sus isotermas. Sin embargo, el ciclo de histéresis del soporte impregnado con $FeCl_3$ es ligeramente más ancho e intenso. Además muestra una diferencia significativa en la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones comprendidas entre 0.94 y 0.99. Esto último sugiere que el material impregnado con $FeCl_3$ presenta una mayor cantidad de NPs de Fe_2O_3 , sobre la superficie externa del soporte, que el material impregnado con $FeSO_4$. Las isotermas sugieren que las nanopartículas obtenidas con el precursor $FeSO_4$ son de mayor tamaño que las NPs obtenidas con el precursor $FeCl_3$ y que podrían estar bloqueando algunos poros del material.

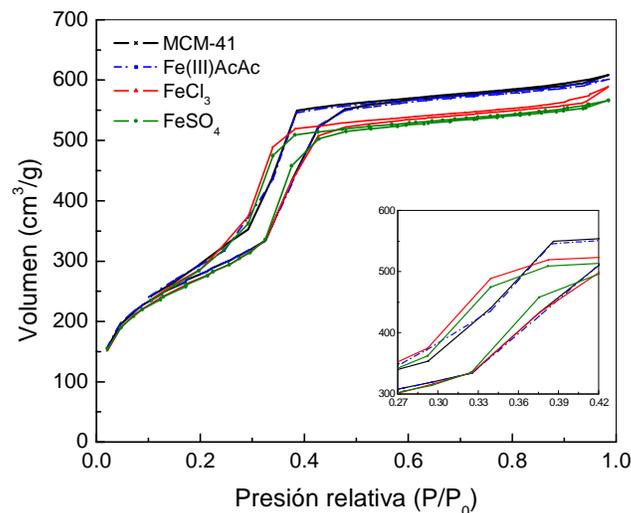


Figura 4.6. Isotermas de fisiorción de N_2 del material MCM-41 e impregnaciones, con hierro proveniente de diferentes sales. Carga de hierro en el material: 0.95% ($Fe(III)AcAc$), 1.78% ($FeCl_3$) y 0.12% ($FeSO_4$). Inserto: isotermas en la región P/P_0 de 0.27 – 0.42.

En las distribuciones de poro, adquiridas de la rama de desorción por el método BJH, que se muestran en la figura 4.7 se tienen dispersiones estrechas de poro para cada uno de los materiales presentados. Se puede observar que la mayor cantidad de poros se localiza, principalmente, entre 1.94 y 3.28 nm.

Sin embargo, al comparar detalladamente los materiales impregnados con el soporte se tiene:

Al impregnar con Fe(III)AcAc , los poros situados entre 1.9 y 2.2 nm disminuyeron. Sin embargo, aumentaron los de diámetro entre 2.2 y 2.4. El diámetro promedio de poro (2.967 nm) permaneció igual que el del soporte (2.971 nm) pero incrementó el número de ellos. La cantidad de poros con diámetro mayor a 15 nm disminuyó de manera insignificante.

El uso de la sal FeCl_3 provocó que los poros menores de 2.0 nm disminuyeran pero incrementaron los situados entre 2.2 y 2.7 nm. El número de poros con diámetro mayor a 21 nm incrementó de manera notable. El diámetro promedio disminuyó a 2.68 nm. La distribución de poro se hizo más estrecha.

La impregnación con FeSO_4 ocasionó que aumentaran los poros con diámetro entre 2.2 y 2.7 nm. Los poros con diámetros mayores a 15 nm disminuyeron de manera notable. El diámetro promedio de este material fue de 2.68 nm. La distribución de poro se desplazó a menores valores de diámetro.

Los materiales impregnados con FeCl_3 y FeSO_4 redujeron sus diámetros de poro en un 10%.

Los resultados sugieren que las nanopartículas de óxido de hierro obtenidas con la sal Fe(III)AcAc son muy pequeñas y que se distribuyen de manera uniforme por todo el soporte (en el interior de los poros y en la superficie externa).

Las nanopartículas de Fe_2O_3 obtenidas con FeCl_3 tendrían una gran variedad de tamaños y podrían no estar distribuidas de manera uniforme en el soporte. El aumento de los poros mayores a 20 nm probablemente se deba al colapso de algunos poros de menor tamaño.

Las nanopartículas formadas al calcinar el material impregnado con FeSO_4 podrían estar bloqueando algunos pequeños mesoporos.

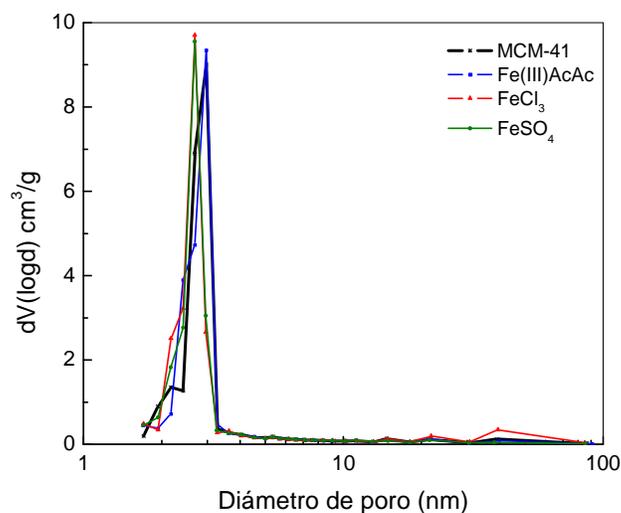


Figura 4.7. Distribuciones de poro para el soporte MCM-41 e impregnaciones, con diferentes sales, de este material. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl₃) y 0.12% (FeSO₄).

El volumen total de poro obtenido a $P/P_0 \sim 0.99$ son 0.941, 0.931, 0.911 y 0.876 cm^3/g para el soporte y los materiales impregnados con Fe(III)AcAc, FeCl₃ y FeSO₄, respectivamente. La reducción del volumen total de poro de la MCM-41 sugiere la incorporación de sustancias químicas, producto de la descomposición de las sales empleadas, en los canales del soporte.

En el caso de materiales mesoporosos ordenados, es conveniente distinguir entre el volumen atribuido a la estructura mesoporosa ordenada (mesoporos primarios) y a otros poros presentes, por ejemplo porosidad interpartícula (referidos como mesoporos secundarios).

Al comparar los volúmenes de los poros, primarios y secundarios, antes y después de impregnar con el Fe(III)AcAc se advierte que no hay una diferencia significativa entre estos valores. Al emplear el precursor FeCl₃, el volumen de los mesoporos primarios, de la MCM-41, disminuye en un 6% y el volumen de los poros secundarios aumenta en un 12%. Cuando se utiliza la sal FeSO₄ para impregnar la MCM-41, se observa que el volumen de los mesoporos primarios del soporte disminuyó en aproximadamente 8% mientras que el volumen de los poros secundarios permanece sin cambio.

El área superficial total (que en el caso de los materiales MCM-41 coincide con el área superficial BET) fue obtenida por el método BET. La caracterización de estos catalizadores revela que el área superficial total permaneció prácticamente igual cuando se utiliza la sal Fe(III)AcAc. Sin embargo, ésta disminuye cuando se utilizan los precursores inorgánicos, lo cual puede estar asociado con la penetración del precursor en los mesoporos de la MCM-41. Cuando se utiliza la sal FeCl₃, la disminución del área atribuida a los mesoporos primarios indicaría que las sustancias de hierro se incorporan en el interior de los mesoporos. Sin embargo, algunos clústers podrían ser lo

suficientemente grandes para causar múltiples obstrucciones en los canales unidimensionales de la MCM-41 [87] y debido a ello no habría una distribución uniforme de Fe_2O_3 sobre la superficie del catalizador. La disminución del área externa parece sugerir que las sustancias de hierro también se depositan en el exterior de los poros. En el caso del FeSO_4 , el descenso en el valor del área superficial podría ser atribuido, en mayor medida, al bloqueo de algunos mesoporos por sustancias químicas producidas por la descomposición de esta sal.

En cuanto al espesor de pared (e), cuando se utiliza la sal Fe(III)AcAc éste no varía con respecto al de la MCM-41. En los materiales impregnados con FeCl_3 o FeSO_4 , este parámetro se incrementó en 7% (a pesar de que tienen distintas cargas de hierro). En el caso de la sal FeCl_3 , se deduce que el incremento en el espesor se debe al crecimiento de las nanopartículas de Fe_2O_3 , lo cual depende a su vez de la cantidad de Fe^{3+} adsorbido. Una posible explicación para lo observado con el FeSO_4 podría estar relacionado con el bloqueo de poros lo que ocasionaría que el diámetro promedio de poro fuera subestimado y, como consecuencia, que el espesor de pared sea sobreestimado.

Los valores del parámetro C del BET (constante vinculada con el calor de adsorción) son representativos de la interacción entre la molécula de nitrógeno adsorbida y la superficie del material. La gran cantidad de grupos OH presentes sobre la superficie de la MCM-41 hace que se comporte como un material hidrofílico por lo que el valor de C de este material estaría relacionado con una superficie hidrofílica [6]. Una disminución en el valor de C sugeriría una interacción más débil entre las moléculas del adsorbato y la superficie del sólido adsorbente y se vincularía con una superficie menos hidrofílica [72].

De acuerdo a lo anterior, la superficie del material impregnado con el Fe(III)AcAc tendría una superficie más hidrofílica que la superficie del soporte. Este hecho podría estar relacionado con la reacción del etanol (solvente de la sal orgánica) con la MCM-41, lo que crearía más grupos hidroxilos aislados sobre el soporte [88]. Por el contrario, los materiales impregnados con FeCl_3 y FeSO_4 poseerían superficies menos hidrofílicas que la superficie del soporte.

En la tabla 4.2 se resumen algunos aspectos texturales de estos catalizadores. El área superficial externa (S_{EXT}) y el volumen de mesoporo primario (V_p) fueron evaluados usando el método α_s -plot. El volumen de mesoporo primario y el área superficial externa fueron estimados en el intervalo α_s de 1.1 a 1.4 (intervalo de presión relativa de 0.58 a 0.73). En este análisis se usó la sílice gel LiChrospher Si-1000 ($25 \text{ m}^2/\text{g}$), como sólido de referencia.

Tabla 4.2. Aspectos texturales del soporte MCM-41 y de los materiales obtenidos por impregnación de éste con diferentes precursores de hierro.

Parámetro	MCM-41	Fe(III)AcAc	FeCl ₃	FeSO ₄
Carga Fe(%)	0	0.95	1.78	0.12
Valor C	90.18	95.47	77.75	77.27
V _T (cm ³ g ⁻¹)	0.941	0.931	0.911	0.876
V _P (cm ³ g ⁻¹)	0.787	0.782	0.738	0.724
V _S (cm ³ g ⁻¹)	0.154	0.149	0.173	0.152
S _{BET} (m ² g ⁻¹)	1006.16	1005.01	993.60	990.21
S _P (m ² g ⁻¹)	875.69	874.05	865.56	859.92
S _{EXT} (m ² g ⁻¹)	130.47	130.96	128.04	130.29
e (nm)	1.87	1.80	2.02	2.00
Dp (nm)	2.971	2.967	2.68	2.68

4.2.4. Microscopia de transmisión de electrones

La figura 4.8 exhibe las micrografías de TEM del soporte MCM-41 y de las muestras obtenidas por impregnación con una sal precursora de hierro.

En las micrografías, del soporte y de los catalizadores, tomadas con la dirección del haz paralelo a la dirección del poro, se puede distinguir que exhiben una estructura hexagonal ordenada. La identificación de partículas de óxido de hierro dentro de los canales de la MCM-41 se dificulta debido al débil contraste entre éstas y la estructura de sílice.

Las micrografías tomadas con la dirección del haz perpendicular a las superficies internas de los poros muestran canales curvados. Las muestras impregnadas con FeCl₃ y FeSO₄ exhiben algunas manchas oscuras que podrían ser atribuidas a una distribución irregular del óxido de hierro.

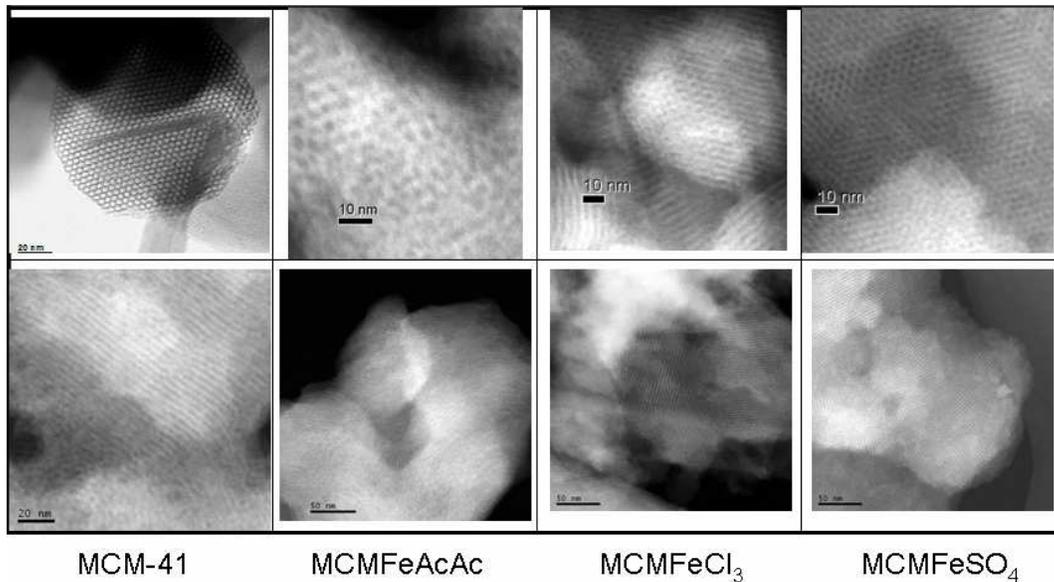


Figura 4.8. Micrografías, vista transversal y longitudinal, de la MCM-41 y de los materiales impregnados con diferentes precursores de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl₃) y 0.12% (FeSO₄).

4.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenidos con diferentes sales de hierro, son mostrados en la figura 4.9. En estas muestras se estudió el efecto que tienen las NPs de Fe_2O_3 , provenientes de diferentes precursores, sobre las propiedades ópticas de la matriz mesoporosa MCM-41.

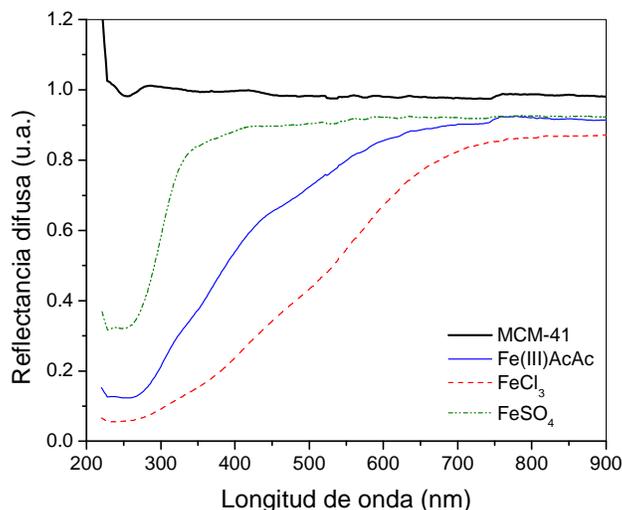


Figura 4.9. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales obtenidos mediante la impregnación de la MCM-41 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl₃) y 0.12% (FeSO₄).

Las brechas de banda de estas muestras han sido calculadas a partir de su reflectancia difusa (medida con una esfera integradora) usando la función Kubelka-Munk para aproximar la absorbancia óptica.

$$\text{Función Kubelka-Munk: } F(R'_{\infty}) = (1 - R'_{\infty})^2 / 2 R'_{\infty}$$

donde $R'_{\infty} = (R_{\infty} \text{ de la muestra}) / (R_{\infty} \text{ del estándar})$

$R_{\infty} = (I/I_0)$ es la reflectancia difusa, a una longitud de onda dada, de una capa de espesor infinito ($> 2 \text{ mm}$) de material no transparente y $0 < R_{\infty} < 1$.

En la figura 4.10 se muestran las absorciones de los materiales $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, estimadas usando la función Kubelka-Munk.

En los espectros la intensidad de la señal es proporcional a la carga de hierro en los materiales. Se observa, también, un desplazamiento a menores longitudes de onda a menores cargas de hierro en el soporte.

Cuando se utiliza el Fe(III)AcAc, la banda de absorción a longitudes de onda menores a 300 nm podría atribuirse a iones Fe^{3+} en coordinación tetraédrica (aislados) mientras que la absorción entre 300 y 500 nm

probablemente sea ocasionada por pequeñas cantidades de NPs de óxido de hierro.

En los materiales impregnados con FeCl_3 , además de lo anterior, la cantidad de hierro incorporada en la MCM-41 provoca una mayor absorción en el intervalo de 400 a 600 nm, la cual podría ser causada por la presencia de clústers de óxido de hierro [55, 58, 89].

En el caso del material impregnado con FeSO_4 no se observa absorción a longitudes de onda mayores a 300 nm por lo que el material estaría compuesto, principalmente, por iones Fe^{3+} en coordinación tetraédrica (aislados).

Los espectros no presentan bandas de absorción a longitudes de onda mayores a 320 nm debido al bajo contenido y a la alta dispersión de los óxidos de hierro en el soporte.

Li Y. *et al.* reportaron, previamente, resultados similares. Ellos encontraron que muestras con contenidos molares $\text{Fe}/\text{Si} < 0.10$ únicamente presentaban bandas de absorción a longitudes de onda entre 210 – 250 nm mientras que con $\text{Fe}/\text{Si} > 0.15$ se observaron bandas centradas a 320 nm y 500 nm. La banda, a bajas cargas de hierro, fue asignada al Fe^{3+} en $[\text{FeO}_4]^-$. Las bandas, a mayores cargas de hierro, fueron atribuidas a oligómeros de hierro y a agregados de óxido de hierro, respectivamente.

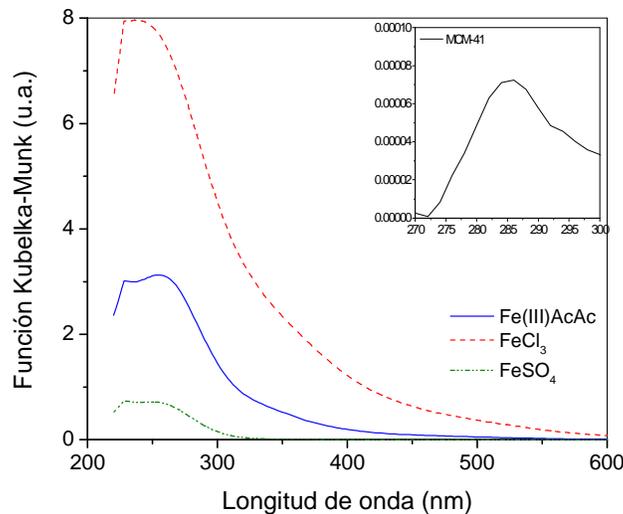


Figura 4.10. Absorbancia óptica, estimada mediante la función Kubelka-Munk, de los materiales obtenidos por impregnación de la MCM-41 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl_3) y 0.12% (FeSO_4).

Del análisis del espectro de absorción de un material es posible precisar el tipo de transición electrónica, es decir, si se trata de un semiconductor directo o indirecto porque cerca del borde de absorción óptica el coeficiente de absorción se relaciona con la energía de la luz incidente por:

$$\alpha \approx (h\nu - E_g)^m$$

donde **h** es la constante de Planck, **v** la frecuencia de la radiación, y las cantidades **E_g**, y **m** son, respectivamente, la energía y el exponente que caracteriza la naturaleza de la transición óptica con el coeficiente de absorción α .

Dependiendo de la naturaleza de la transición, los exponentes **m** pueden adquirir los valores 1/2, 3/2, 2 ó 3, el cual corresponde a las transiciones permitida directa, prohibida directa, permitida indirecta y prohibida indirecta, respectivamente.

Para determinar si la transición es directa o indirecta, los espectros fueron transformados en las coordenadas $(\alpha h\nu)^m$ versus $h\nu$ ($m = 1/2$ ó 2) como se advierte en la figura 4.11.

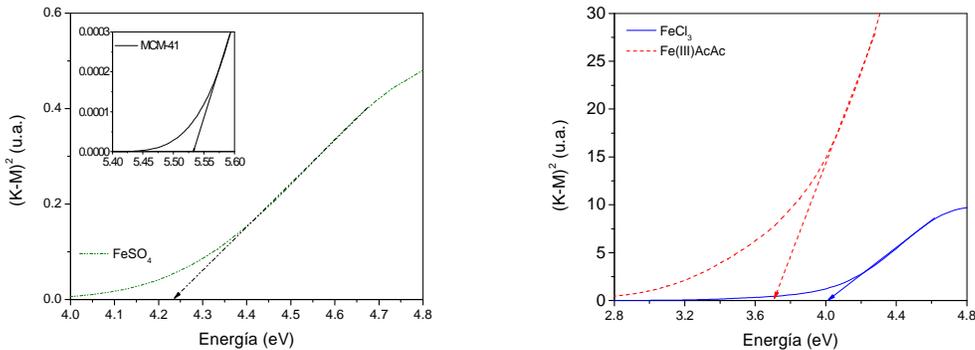


Figura 4.11. Coeficiente de absorción, estimado mediante la función Kubelka-Munk, de los materiales obtenidos por impregnación de la MCM-41 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl₃) y 0.12% (FeSO₄).

De la figura 4.11 se pueden obtener valores más exactos de las energías de transición **E_g**, éstos se reportan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Energía de borde de los soportes MCM-41 modificados por impregnación con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl₃) y 0.12% (FeSO₄).

Sal precursora	Brecha de la banda prohibida (E _g), eV
MCM-41	5.54
Fe(III)AcAc	4.00
FeCl ₃	3.70
FeSO ₄	4.24

La amplia brecha de energía que presentan estos materiales es producto del traslape entre la absorción de radiación atribuida al soporte y la absorción de radiación del hierro incorporado.

Los valores de energía de la brecha de banda (E_g) indican que a mayor carga de Fe menor brecha de banda, lo cual se debe a que aumenta la absorción de radiación atribuida al hierro incorporado en el soporte.

En el caso de las sales Fe(III)AcAc y FeCl₃, los enlaces Fe-O-Fe aumentan, debido a la mayor concentración de hierro, lo que ocasiona que la brecha de energía disminuya. La brecha de banda de la sal orgánica se atribuye a la presencia de agregados oligoméricos de hierro (Fe_xO_y) o a pequeñas nanopartículas de óxido de hierro. El valor de E_g , para el material impregnado con FeCl₃, se supone se debe a la existencia de nanopartículas más grandes de Fe₂O₃.

Resultados similares fueron observados para TiO₂ soportado en materiales de sílice. Las grandes brechas de banda, en ese estudio, fueron atribuidas a la existencia de efectos cuánticos [6] debido al tamaño nanométrico de las partículas del semiconductor, los cuales incrementan la distancia entre el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) de la banda de conducción y el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de la banda de valencia [25].

El mayor valor en la brecha de energía del material impregnado con FeSO₄ se debe a la fuerte interacción Fe-O-Si. En este material, debido al bajo contenido de hierro, los sitios activos están principalmente aislados [FeO₄]⁻.

4.3. Soporte SBA-15

4.3.1. Difracción de rayos X a ángulos bajos

En el difractograma, que se exhibe en la figura 4.12, se observa un patrón bien resuelto con un pico importante a 2θ de 0.97°, acompañado por dos picos débiles a 1.66 y 1.87°, indexados como reflexiones (100), (110) y (200), que corresponden a una estructura hexagonal ordenada con simetría P6mm [90, 91]. El pico intenso (100) refleja un espaciamiento d_{100} de 91.4 Å que corresponde a un parámetro de celda ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$) de 105.54 Å.

Las intensidades relativas de la reflexiones (110) y (200) contienen información sobre las paredes del poro. Las intensidades de estos picos son afectadas por el espesor y por la rugosidad de las paredes de sílice. Las muestras con paredes de poro más gruesas exhiben mayores intensidades relativas del pico (200) al pico (110) [92]. La rugosidad puede ser debido a la gran cantidad de microporos cerca de la superficie de la pared. Una mayor microporosidad dará como consecuencia menores intensidades de los picos [93].

Los restos de surfactante en el soporte también pueden contribuir en la disminución de la intensidad de las reflexiones (110) y (200) debido al pobre contraste de difracción [94].

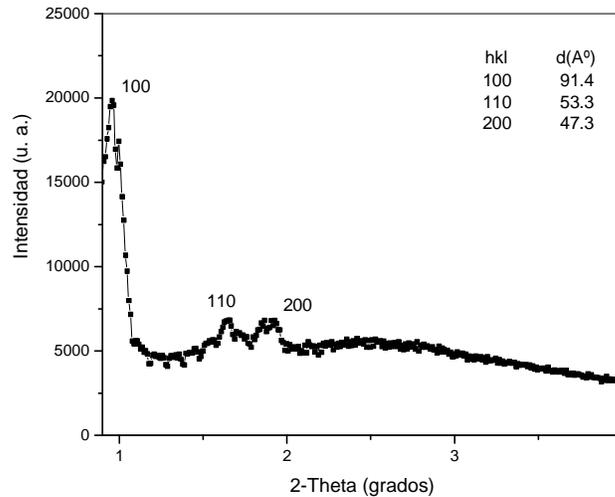


Figura 4.12. Resultados de DRX del soporte SBA-15.

4.3.2. Fisisorción de nitrógeno

La isoterma de fisisorción de N_2 , que se muestra en la figura 4.13, presenta las características esperadas en los materiales del tipo SBA-15. Se observa que la isoterma de adsorción es del tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC. Además la rama de adsorción muestra un punto de inflexión alrededor del valor de presión relativa de 0.73.

Tres regiones bien diferenciadas de la isoterma de adsorción son evidentes: (i) adsorción monocapa-multicapa, (ii) condensación capilar y (iii) adsorción multicapa sobre la superficie externa de la SBA-15.

La isoterma de la muestra de SBA-15 presenta un ciclo de histéresis con ramas de adsorción y desorción intensas. La intensidad de la rama de adsorción sugiere una estrecha distribución del tamaño de mesoporo. A P/P_0 comprendidas entre 0.7 y 0.8, la muestra presenta una región de condensación capilar.

La SBA-15 muestra una fuerte desorción lo que indica la existencia de un sistema de poro abierto.

Se observa una histéresis tipo H1 que cierra en un límite más bajo de P/P_0 . Esta forma del ciclo de histéresis sugiere la presencia de constricciones o estrangulamientos en la estructura mesoporosa [95].

En el inserto de la figura 4.13 se observa que la muestra exhibe una distribución estrecha de tamaño de poro. Esta distribución exhibe un máximo para un tamaño de poro de 6.17 nm. Este tamaño promedio calculado mediante el método Barrett-Joyner-Halenda es significativamente más pequeño que la distancia a_0 determinada por DRX. El espesor de la pared del poro se

estima que es de aproximadamente 4.38 nm. Estos espesores son mayores que los de la MCM-41 (1.8 nm).

Generalmente los diámetros de poro, obtenidos de las ramas de desorción usando el método BJH, son subestimados lo que implica que el espesor de la pared sería menor que 4.38 nm [94].

Vale la pena notar que la muestra tiene un área superficial relativamente pequeña ($612.42 \text{ m}^2/\text{g}$); esto puede ser debido a la falta de microporos en las paredes y/o al mayor espesor de éstas [96]. No obstante, la presencia de microporos fue evidente en los análisis realizados mediante el método α_s . El volumen de microporo, estimado mediante este método, fue de $0.025 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

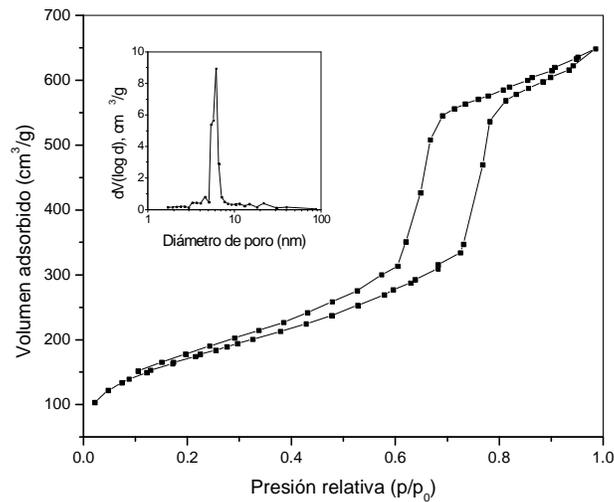


Figura 4.13. Isotermas de adsorción y diámetros de poro del material SBA-15 calcinado.

4.3.3. Microscopia de transmisión de electrones

Las imágenes de TEM en diferentes orientaciones, figura 4.14, confirman que la SBA-15 tiene una estructura hexagonal P6mm, con un arreglo hexagonal bien ordenado y estructura de canal unidimensional. La distancia promedio entre mesoporos es aproximadamente 11 nm, lo que concuerda con la distancia determinada con los datos de DRX.

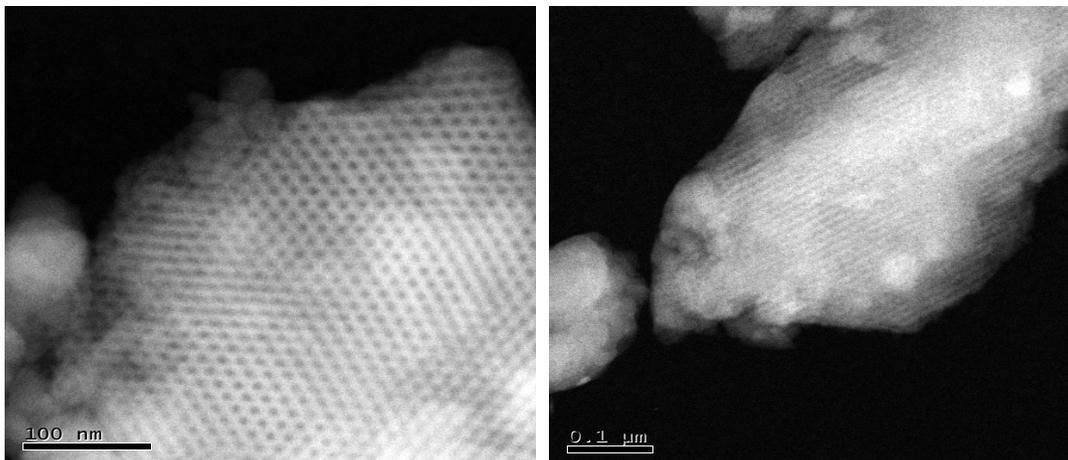


Figura 4.14. Micrografía de la SBA-15 calcinada, de izquierda a derecha, vista transversal y longitudinal.

4.4. Catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$

A fin de comparar las propiedades del sistema catalítico $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ con las del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, se realizó la impregnación de la SBA-15 con los mismos precursores de hierro utilizados anteriormente: Fe(III)AcAc , FeCl_3 y FeSO_4 . Cuando se utilizó el Fe(III)AcAc no se observó, a simple vista, una disminución en la intensidad del color de la mezcla etanol- Fe(III)AcAc . En el caso del FeCl_3 , después de agregar la SBA-15 se observó una disminución considerable de color de la mezcla sal-agua. En ambos casos, en los materiales calcinados se observó una coloración café en ellos, lo que sugirió la formación del óxido de hierro. Se observó que con el FeSO_4 el color característico de la sal en solución acuosa desapareció completamente al agregar el soporte SBA-15. Después de calcinarse, el material permaneció del mismo color que el soporte (blanco). El comportamiento al impregnar con las distintas sales fue similar al observado durante la impregnación de la MCM-41.

El hierro se dispersa fácilmente (en lugar de agregarse o cristalizarse) sobre la sílice, debido a la fuerte interacción soporte-fase activa. Se sabe que los cationes Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} y Zr^{4+} reaccionan de forma más adecuada con los grupos silanol superficiales de la SBA-15 resultando, después de la calcinación, en una alta dispersión de sus óxidos. Por su parte, los cationes Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cr^{3+} tienden a condensar en especies M-O-M y en clústers de óxidos durante la calcinación. Por el contrario, los aniones tienen un menor impacto sobre la dispersión de la sal precursora y la conversión a óxido [90].

4.4.1. Fluorescencia de rayos X: determinación del porcentaje de hierro incorporado

La cantidad de hierro que se incorpora en el soporte SBA-15 con cada uno de los precursores de hierro fue valorada por fluorescencia de rayos X. La carga de hierro con las sales Fe(III)AcAc , FeCl_3 y FeSO_4 fue de 0.55, 1.09 y 0.14%, respectivamente.

Los pH a los que se efectuó la impregnación fueron 6.11, 2.70 y 3.62 para la sal orgánica, FeCl_3 y FeSO_4 , respectivamente. De acuerdo con resultados reportados en la literatura, la cantidad de Fe incorporada en la estructura está relacionada al valor de pH. Por esta razón, incrementando el pH se podría lograr una mayor proporción de Fe/Si pero disminuiría el ordenamiento de la mesoestructura [96].

El pH al que se efectuó la impregnación así como la menor cantidad de grupos silanoles superficiales en la SBA-15, con respecto a la MCM-41, pudieran ser las causas de la menor incorporación de hierro en este material.

Al impregnar con FeSO_4 , la desaparición total del color al agregar el soporte a la mezcla sal-agua y el bajo porcentaje de hierro en la SBA-15 se pueden explicar de manera similar a lo indicado para la MCM-41.

4.4.2. Difracción de rayos X a ángulos bajos

Los patrones de DRX a ángulo bajo de la figura 4.15, de la SBA-15 y del $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ modificado con Fe(III)AcAc , son similares. Sin embargo, la disminución de la intensidad del difractograma del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, en comparación a la SBA-15, puede ser atribuida a la aparición de óxidos de metal en la superficie interna de los canales mesoporosos. En el patrón de DRX del $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ se observa que la posición original de los picos (100), (110) y (200) se ha modificado. El desplazamiento de los tres picos de difracción, a ángulos menores, sugiere que los parámetros de red de la SBA-15 han incrementado, posiblemente por el deterioro estructural del soporte.

Los resultados presentados en la figura 4.15 permitieron determinar los valores de la distancia interplanar d_{100} (9.70 nm) y del parámetro a_0 (11.20 nm) relacionados con el material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$.

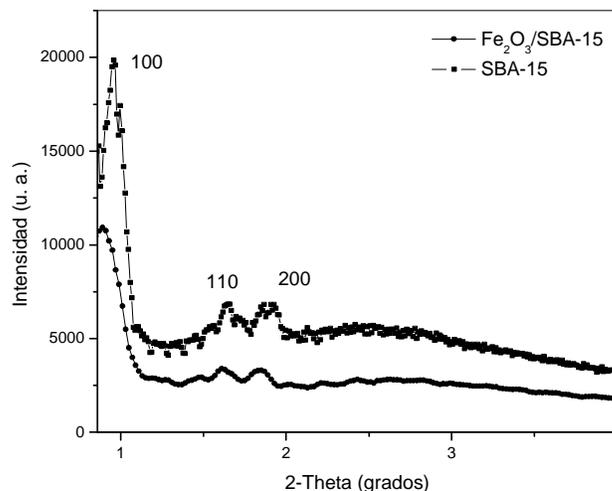


Figura 4.15. Resultados de DRX del soporte SBA-15 y del material modificado por impregnación con acetilacetonato de hierro(III). Carga de hierro en el material: 0.55%.

Los materiales fueron calcinados en aire a 823 K por 6 horas, con una velocidad de calentamiento de 1 K/min. Las muestras fueron sometidas a este tratamiento térmico porque previamente se habían realizado pruebas, bajo estas condiciones, con las sales de hierro. El análisis de DRX de las sales calcinadas señaló la aparición de α - Fe_2O_3 .

En la figura 4.16, los análisis de difracción a ángulos grandes no muestran señales de la presencia de alguna fase de Fe_2O_3 . Al mismo tiempo, indican que las paredes de los canales son esencialmente amorfas. La ausencia de picos de α - Fe_2O_3 podría deberse a que el tamaño de las nanopartículas no puede ser detectado por medio de esta técnica. Además, el óxido estaría muy disperso en el soporte.

Estudios realizados por Hsien *et al.* [6] indican que los picos de óxido de hierro aparecen solamente como pequeñas protuberancias, incluso con una carga de 30% de Fe_2O_3 .

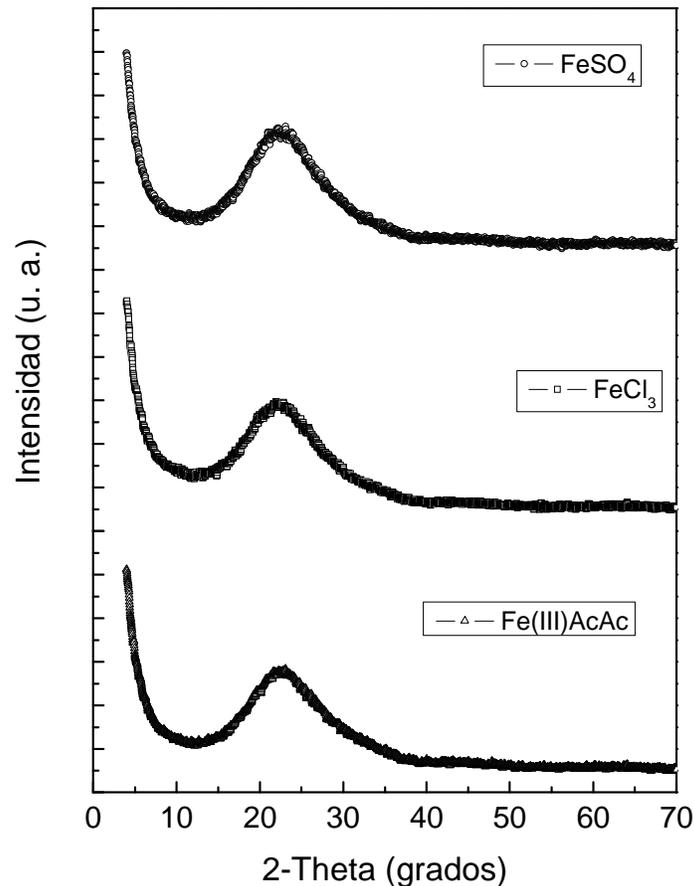


Figura 4.16. Resultados de DRX de materiales SBA-15 modificados mediante impregnación con diferentes precursores de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl_3) y 0.14% (FeSO_4).

4.4.3. Fisisorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción de N_2 de los materiales SBA-15 impregnados con diferentes tipos de sales son mostradas en la figura 4.17. Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 , a 77 K, son del tipo IV con una clara histéresis tipo H1 a altas presiones relativas, muy similares a aquella de la SBA-15 sin modificar.

Al efectuar la comparación entre el soporte SBA-15 sin modificar con la SBA-15 impregnada con las sales de hierro se tiene:

El comportamiento de la isoterma del material impregnado con Fe(III)AcAc es muy similar a la del soporte. En la rama de adsorción a presiones parciales comprendidas entre 0.63 y 0.78 se aprecia una ligera diferencia en relación a la misma rama de la SBA-15. A $P/P_0 > 0.93$ se observa un incremento del 214% en la cantidad de N_2 adsorbido por el material impregnado. La rama de desorción presenta pequeñas diferencias en el intervalo de presiones comprendidas entre 0.52 y 0.65. El ciclo de histéresis es tan amplio e intenso como el del soporte.

Basados en estos resultados, se asume que las nanopartículas de óxido de hierro están localizadas en el interior de los poros y sobre el área superficial externa del material SBA-15.

Al impregnar con $FeCl_3$, la rama de adsorción del material modificado presenta pequeñas diferencias en la cantidad de N_2 adsorbido a $P/P_0 < 0.73$. La diferencia es un poco mayor a presiones comprendidas entre 0.78 y 0.99. La rama de desorción no coincide con la de la SBA-15. El ciclo de histéresis es más estrecho y menos intenso que el de la SBA-15.

Estos resultados indican que las nanopartículas de óxido de hierro se localizan tanto en el interior de los poros (microporos y mesoporos) como en la superficie externa del soporte. La isoterma sugiere que las NPs incorporadas en los poros son de mayor tamaño que las nanopartículas obtenidas con Fe(III)AcAc (o que son de menor tamaño pero se encuentran en mayor número dentro de ellos).

Por otro lado, el material modificado con $FeSO_4$ presenta una isoterma muy similar a la del soporte. El ciclo de histéresis es tan amplio e intenso como el del material sin modificar. La isoterma sugiere muy poca incorporación de hierro en el soporte. Las nanopartículas se incorporan en microporos, pequeños mesoporos y en la superficie externa del soporte.

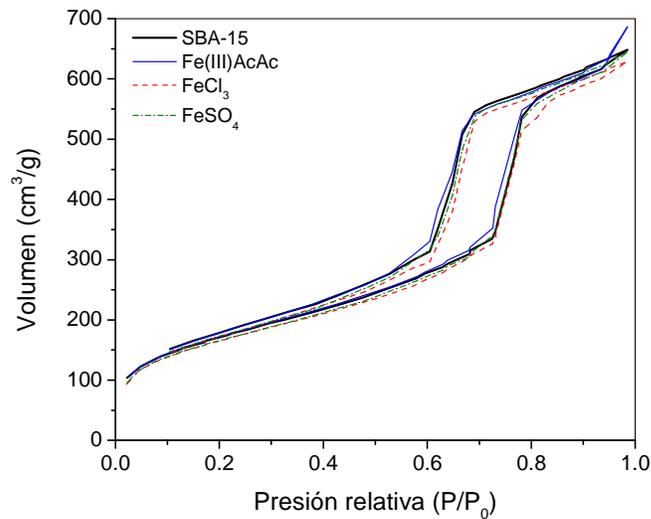


Figura 4.17. Isotermas de fisiorción de N₂ del material SBA-15 e impregnaciones, con hierro proveniente de diferentes sales. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl₃) y 0.14% (FeSO₄).

La distribución del tamaño de poro fue evaluada de la rama de desorción mediante el método BJH, figura 4.18. Al comparar estas distribuciones con la del soporte se tiene:

Al impregnar con el Fe(III)AcAc, los poros entre 2.90 y 3.70 disminuyeron mientras que la cantidad de poros entre 4.10 y 5.40 nm incrementó. Además aparecieron poros con diámetros mayores a 30 nm debido quizás a los poros formados entre las partículas depositadas sobre la superficie externa del soporte. La distribución de poro casi fue bimodal, con diámetros promedio de poro de 5.40 y 6.16 nm. De lo anterior y de la isoterma de este material, se deduce que las NPs de Fe₂O₃ presentan diversos tamaños y que no se distribuyen de manera uniforme en los poros de la SBA-15, pudiendo incluso depositarse en la superficie externa del material. El espesor de pared (5.80 nm) fue obtenido restando D_p (5.40 nm) de a_0 (11.20 nm). El espesor resultó 32% mayor que el de la SBA-15 sin modificar.

Al utilizar el FeCl₃, los poros comprendidos entre 3.65 y 6.17 nm disminuyeron. Al igual que con la sal orgánica, los poros con diámetro mayor a 30 nm incrementaron de forma significativa, sin embargo, en este caso esto se atribuye al colapso de poros de menor tamaño. El tamaño promedio de poro fue 6.17 nm. En este caso se puede deducir que las nanopartículas de óxido de hierro son de diversos tamaños y que se depositan de manera irregular en el interior de los canales.

La distribución de poros, cuando se utilizó la sal FeSO₄, fue muy similar a la del soporte. Se observaron disminuciones en los poros menores a 2.67 nm y en los situados entre 5.40 y 6.17 nm. Por el contrario, se observó un incremento en los poros con diámetro entre 3.28 y 4.58 nm. Los poros con tamaño mayor a 30 nm incrementaron en menor grado que con las sales

Fe(II)AcAc y FeCl₃, al igual que en el caso del FeCl₃ este aumento probablemente se debe al colapso de poros de menor tamaño. El diámetro promedio fue de 6.17 nm. En este caso sustancias químicas, producto de la descomposición del FeSO₄, podrían estar bloqueando a algunos microporos y pequeños mesoporos.

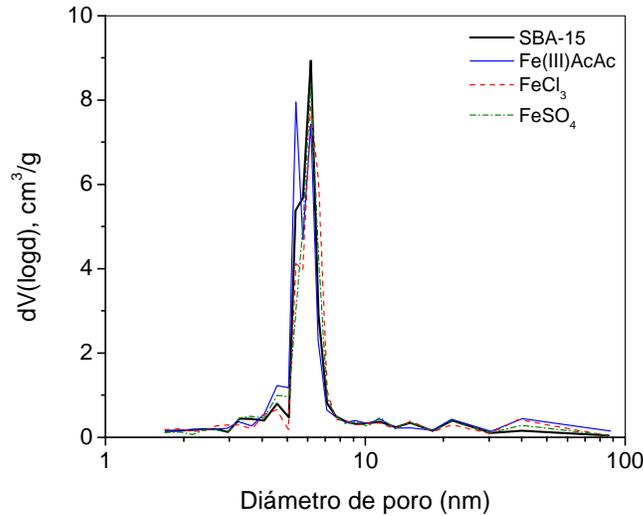


Figura 4.18. Distribuciones de poro para el soporte SBA-15 e impregnaciones, con diferentes sales, de este material. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl₃) y 0.14% (FeSO₄).

Las características porosas de los materiales son resumidos en la tabla 4.4. El área superficial externa S_{EXT} , el volumen de mesoporo primario V_p y el volumen de microporo V_μ fueron evaluados usando el método α_s -plot. El volumen de microporo fue calculado usando la adsorción reducida estándar α_s en el intervalo de 0.9 a 1.2 (intervalo de presión relativa de 0.3 a 0.58). El volumen de mesoporo primario fue estimado como la diferencia entre el volumen de poro (obtenido en el intervalo α_s de 1.8 a 2.5) y el volumen de microporo. El área superficial externa fue evaluada usando el intervalo α_s de 1.8 a 2.5. En este análisis se usó la sílice gel LiChrospher Si-1000 (25 m²/g), como sólido de referencia.

Tabla 4.4. Aspectos texturales del soporte e impregnaciones, con diferentes sales de hierro, del material SBA-15.

Parámetro	SBA-15	Fe(III)AcAc	FeCl ₃	FeSO ₄
Carga Fe(%)	0	0.55	1.09	0.14
Valor C	106.55	108.43	106.39	107.71
V_T (cm ³ g ⁻¹)	1.003	1.062	0.973	0.996
V_P (cm ³ g ⁻¹)	0.790	0.800	0.778	0.779
V_μ (cm ³ g ⁻¹)	0.025	0.019	0.020	0.015
S_{BET} (m ² g ⁻¹)	612.42	615.26	590.87	592.24
S_P (m ² g ⁻¹)	457.50	481.26	451.64	451.48
S_μ (m ² g ⁻¹)	65.99	51.07	55.69	41.97
S_{EXT} (m ² g ⁻¹)	88.93	82.93	83.54	98.79
D_p (nm)	6.170	5.402	6.170	6.169

El valor C del soporte se mantiene prácticamente sin cambio en los materiales obtenidos por impregnación. Por lo tanto, se esperaría que la superficie de estos materiales se comporte de manera semejante.

Al comparar los volúmenes de los materiales impregnados contra el volumen del soporte se tiene que:

Los volúmenes, total y de mesoporo primario, presentaron variaciones menores al 6% para los tres materiales. Los volúmenes atribuidos a los microporos presentan valores relativamente bajos, sin embargo, las diferencias son mayores al 15%. Esto es de relevancia ya que su disminución, atribuida al bloqueo de los microporos, se espera que provoque disminuciones significativas en el área superficial debido a que estos poros tienen una proporción área/volumen relativamente alta.

El área BET entre los materiales impregnados y el soporte presenta variaciones menores al 4% sin embargo, cuando se analiza a detalle se observa que el área de los microporos disminuye en 22.6, 15.6 y 36.4% para los materiales impregnados con Fe(III)AcAc, FeCl₃ y FeSO₄, respectivamente.

Dado que la SBA-15 tiene mayor diámetro, y volumen total de poro, que la MCM-41 se esperaría que hubiera sido más fácil depositar partículas de óxido de hierro dentro de los poros de la SBA-15 que en los de la MCM-41.

La microporosidad que presenta la SBA-15 sería una ventaja muy importante ya que se espera que mejore la estabilidad hidrotérmica del material [96].

4.4.4. Microscopia de transmisión de electrones

La figura 4.19 presenta micrografías de TEM de las muestras obtenidas de óxido de silicio mesoporoso puro e impregnadas con una sal precursora de hierro y después calcinada a 823 K.

El análisis de TEM hecho en la sección longitudinal de la SBA-15 impregnada con Fe(III)AcAc revela claramente una gran cantidad de nanopartículas brillantes de óxido de hierro distribuidas irregularmente sobre la superficie externa de los canales del soporte. De acuerdo a los datos de TEM, el tamaño promedio de las NPs de óxido de hierro es de 28 nm. Este cálculo fue realizado tomando en consideración 10 nanopartículas a las cuales se les determinó su área, se estimó el diámetro de una partícula redonda que equivalía a esa área y por último se sacó el promedio de estas mediciones.

En las micrografías, del soporte y del material impregnado con FeCl₃, tomadas con la dirección del haz paralelo a la dirección del poro, se puede distinguir su estructura hexagonal ordenada. La identificación de partículas de óxido de hierro dentro de los canales de la SBA-15 se dificulta debido al débil contraste entre éstas y la estructura de sílice. Sin embargo, en algunas partes de la superficie externa de la SBA-15 se pueden distinguir algunas NPs de óxido de hierro.

Respecto a la muestra de SBA-15 impregnada con FeSO_4 , las micrografías tomadas con la dirección del haz perpendicular a las superficies internas de los poros de la SBA-15 muestran canales curvos, los cuales son claramente visibles.

Se efectuaron análisis de EDX para estimar la composición local de las muestras, en los cuáles la señal de hierro se puede observar claramente.

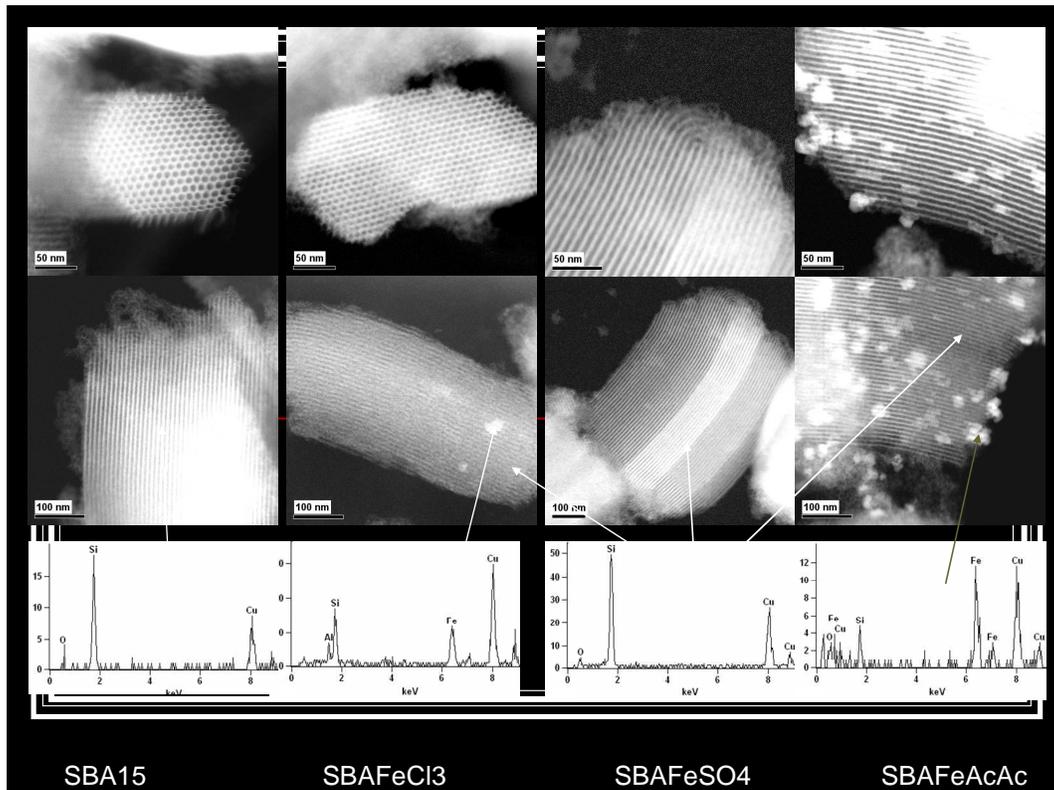


Figura 4.19. Micrografías de la SBA-15 y de los materiales impregnados con diferentes precursores de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl_3) y 0.14% (FeSO_4).

La presencia de partículas, relativamente grandes sobre la superficie de la SBA-15, que no fueron detectadas por DRX hace suponer que se trata de fases desordenadas de óxido de hierro.

Según estudios realizados por Martínez F. *et al.* a pH neutro se forma principalmente la hematita regular mientras que a pH moderadamente ácido se producen fases de óxido de hierro más desordenadas [13].

4.4.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

La figura 4.20 muestra gráficas de la reflectancia versus longitud de onda (λ) para varias muestras $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ impregnadas con diferentes precursores de hierro.

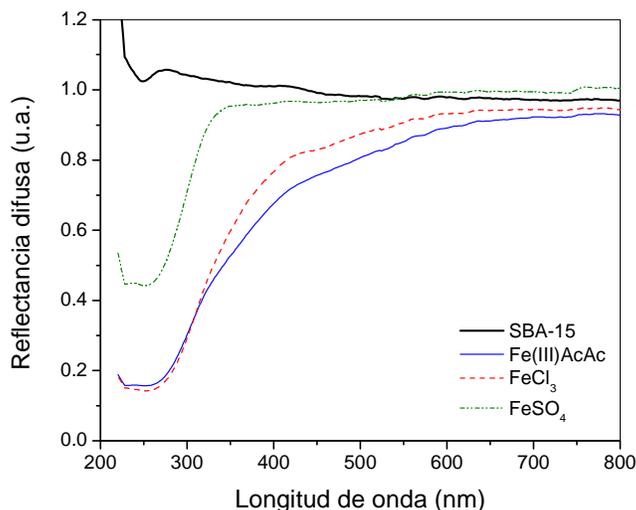


Figura 4.20. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales obtenidos mediante la impregnación de la SBA-15 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl₃) y 0.14% (FeSO₄).

Con los datos de reflectancia difusa versus longitud de onda, se calculó la función Kubelka-Munk (K-M), representada en función de la longitud de onda en la figura 4.21.

En la figura 4.21, la máxima banda de absorción se observa a 252 nm (4.92 eV). Este máximo incrementa su intensidad a mayor contenido de hierro [97]. Las bandas de absorción a longitudes de onda menores a 300 nm se atribuyen a iones Fe^{3+} en coordinación tetraédrica (aislados). La absorción a longitudes entre 300 nm y 400 nm, presentada por los materiales impregnados con Fe(III)AcAc y FeCl₃ sugieren la presencia de nanopartículas de óxido de hierro.

En el caso del precursor FeSO₄, la ausencia de absorción a longitudes de onda mayores a 300 nm indica que este material contiene principalmente iones aislados de Fe^{3+} .

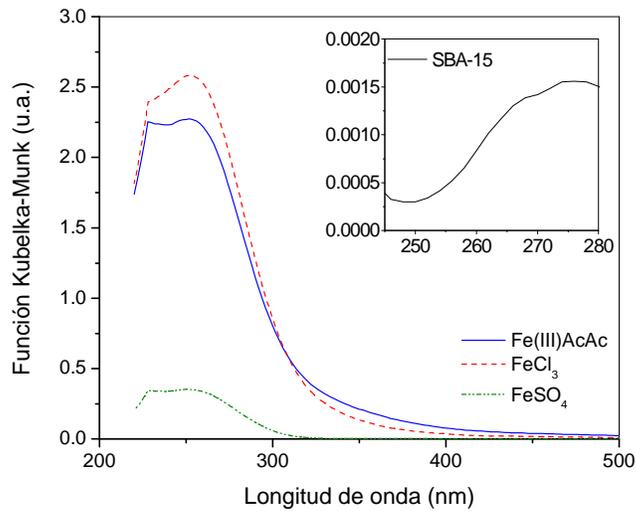


Figura 4.21. Absorbancia óptica, estimada mediante la función Kubelka-Munk, de los materiales SBA-15 (inserto) e impregnados con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl₃) y 0.14% (FeSO₄).

Asumiendo que la transición óptica es indirecta ($m = 2$), una gráfica de la función Kubelka – Munk modificada $[F(K-M)^2]$ contra la energía de la luz absorbida, figura 4.22, proporciona las energías de la brecha de banda reportadas en la tabla 4.5 [98].

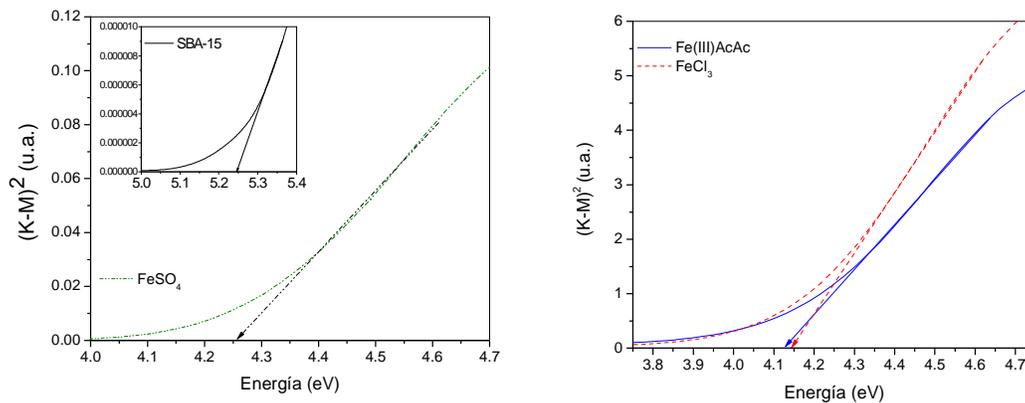


Figura 4.22. Coeficiente de absorción, estimado mediante la función Kubelka-Munk, de los materiales obtenidos por impregnación de la SBA-15 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl₃) y 0.14% (FeSO₄).

El ancho de la banda prohibida E_g se obtiene extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función $(K-M)^2$ al eje de las abscisas, como se puede observar en la figura 4.22. Los valores de las energías de transición E_g son presentados en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Energía de borde de los soportes SBA-15 modificados por impregnación con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl₃) y 0.14% (FeSO₄).

Sal precursora	Brecha de la banda prohibida (E_g), eV
SBA-15	5.23
Fe(III)AcAc	4.12
FeCl ₃	4.15
FeSO ₄	4.25

El traslape de la absorción de radiación atribuida al soporte y la absorción de radiación del hierro incorporado provoca que los valores de E_g sean muy grandes.

La brecha de banda de los materiales obtenidos con los precursores Fe(III)AcAc y FeCl₃ son muy parecidas a pesar de tener diferente contenido de hierro. Esto último sugiere una mejor dispersión de la fase activa cuando se utiliza el precursor FeCl₃. En el caso de las sales Fe(III)AcAc y FeCl₃, la mayor carga de hierro en el soporte permitiría la presencia de agregados oligoméricos de hierro, e incluso NPs de óxido de hierro, lo que provocaría que sus brechas de energía disminuyan. La menor E_g del material impregnado con Fe(III)AcAc sugiere oligómeros y/o nanopartículas de Fe₂O₃ más grandes, a su vez, consecuencia de la menor dispersión de la sal. El valor de la brecha de energía del material impregnado con FeSO₄ se atribuye, principalmente, a una menor cantidad de hierro en el soporte. En este material los sitios de hierro están principalmente aislados.

Los valores E_g de los materiales SBA-15 impregnados son mayores que los valores E_g observados en la MCM-41 impregnada con la misma sal. Lo anterior sugiere una mejor dispersión del óxido de hierro en el soporte SBA-15.

4.5. Degradación de contaminantes mediante fotocatalisis

4.5.1. Caracterización de la lámpara utilizada en el proceso fotocatalítico

Esta lámpara tiene aproximadamente 2.64% de fotones emitidos a longitudes de onda entre 300 y 400 nm y 77.68% entre 400 y 560 nm, como se puede ver en la figura 4.23. Cabe señalar que el espectro de emisión entre 400 y 800 nm comprende el espectro solar [30, 99].

Tomando en cuenta que la adsorción del fotón es un proceso limitado y que el espectro de emisión de la lámpara está centrado alrededor de 493 nm (equivalente a 2.5 eV), la influencia en la actividad del material sería mayor cuando se obtienen valores de E_g que corresponden a un mejor traslape entre el espectro de absorción de los catalizadores y el espectro de emisión de la lámpara [25].

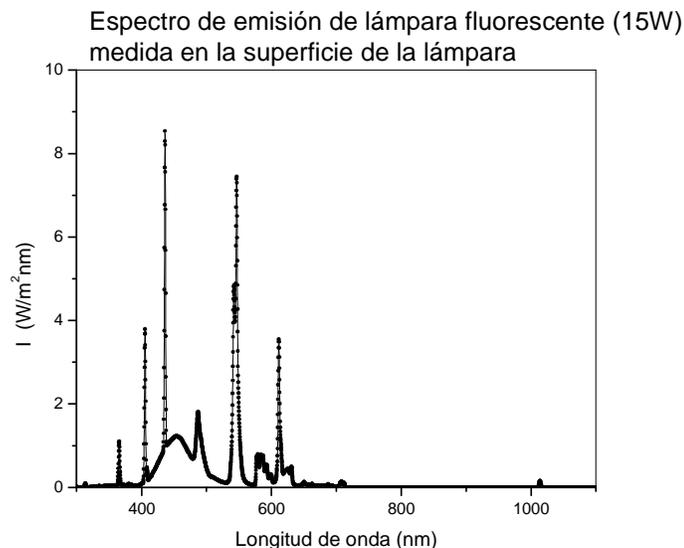


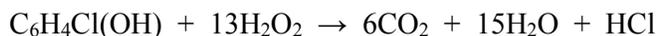
Figura 4.23. Espectro de emisión de la lámpara utilizada en el proceso fotocatalítico.

4.5.2. Determinación de parámetros óptimos

Se efectuaron varias corridas experimentales con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenido con el precursor FeCl_3 , con la finalidad de determinar las concentraciones óptimas de éste y de peróxido de hidrógeno que maximizan la mineralización del contaminante 4-CIF.

En la figura 4.24 se advierte que a una concentración de 400 mg/l de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ se logra la mayor mineralización del 4-CIF. A esta concentración se alcanza la saturación de la absorción de la luz por lo que un incremento en la cantidad de catalizador ya no mejoraría considerablemente la velocidad de fotocátalisis.

La ecuación estequiométrica para la oxidación completa de un fenol monoclorado indica que la proporción molar 1:13 (contaminante a peróxido de hidrógeno) sería la más conveniente para producir la oxidación total del contaminante.



Según la estequiometría, para la oxidación total de 100 mg/l de 4-CIF se requieren 344 mg/l de H_2O_2 . Los resultados de la mineralización del contaminante, en función de la concentración de H_2O_2 , indican una oxidación máxima del 4-CIF con 680 mg/l de H_2O_2 , casi lo doble de lo indicado por la ecuación estequiométrica. Además, en la figura 4.24 se aprecia que el grado de mineralización se estabiliza a un valor aproximado de 900 mg/l de peróxido de hidrógeno.

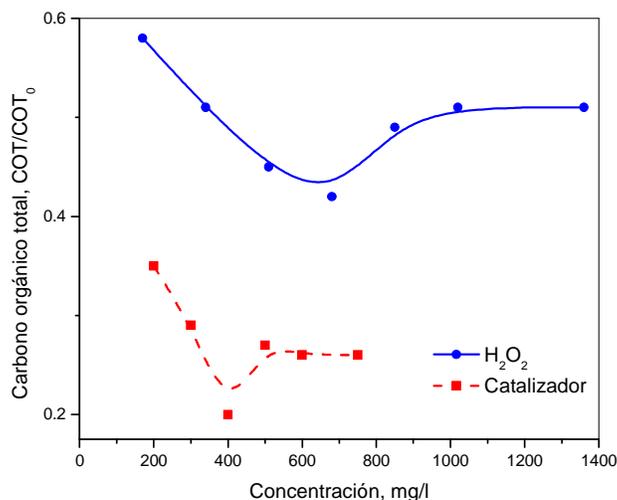


Figura 4.24. Determinación de parámetros óptimos en la mineralización del 4-CIF, utilizando el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ obtenido con la sal FeCl_3 .

Antes de investigar la efectividad en la degradación fotocatalítica del 4-CIF de los distintos catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenidos por impregnación con diferentes sales de hierro, se realizaron una serie de experimentos de referencia bajo diferentes condiciones:

- (i) 4-CIF sin catalizador y sin H_2O_2
- (ii) 4-CIF y H_2O_2 (proporción molar 1:13) sin catalizador.
- (iii) 4-CIF con el soporte como catalizador (400 mg/l), y
- (iv) 4-CIF y H_2O_2 (proporción molar 1:13) con el soporte como catalizador (400 mg/l).

No se registran conversiones apreciables de 4-CIF en (i) y (iii) mientras que se observa una muy baja conversión en (ii) y (iv). Es claro que el material mesoporoso SBA-15 no es un buen catalizador y por lo tanto no podría efectuar la descomposición del 4-CIF. La pequeña cantidad de descomposición observada en (ii) y (iv) fue debido a algunos radicales producidos a partir del peróxido de hidrógeno. En ausencia de las nanopartículas de óxido de hierro, la concentración del contaminante permaneció casi constante a irradiación prolongada.

4.5.3. Desempeño de los catalizadores en la degradación fotocatalítica del 4-CIF.

Se sabe que la superficie química de los óxidos de metal está caracterizada por su acidez y basicidad las cuales son del tipo Brønsted y Lewis y por sus propiedades de intercambio iónico. Las propiedades de intercambio iónico son determinadas por el pH_{pzc} donde las partículas tienen una carga de cero. El pH_{pzc} depende de como fue fabricado el óxido de metal y el método por el cual el pH_{pzc} fue determinado. Como regla general, arriba del

pH_{pzc} el óxido de metal se comporta como un intercambiador de cationes, abajo del pH_{pzc} el óxido de metal ejerce propiedades de intercambiador aniónico [80].

El 4-CIF se ha aceptado como un contaminante estándar para la fotocatalisis heterogénea [32]. El 4-CIF es un compuesto que contiene un grupo donador y un grupo aceptor de electrones, el cloro es el grupo aceptor de electrones. Además, este compuesto es no polar y poco soluble en agua.

4.5.3.1. Degradación de 4-clorofenol con $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ obtenido con diferentes precursores de hierro

En el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenido con la sal orgánica, se incorporó un 0.95% de hierro. De acuerdo con la constante BET relacionada con el calor de adsorción (C), la impregnación con Fe(III)AcAc aumentó la hidrofiliidad superficial de este material.

La figura 4.25 muestra los espectros de absorción para diferentes tiempos de reacción. En los primeros 90 minutos se observa el incremento en la absorbancia en todo el intervalo de longitud de ondas mostrado. También se observa que a los 90 minutos se alcanza un máximo de absorbancia a 240 nm, aproximadamente. Después de 300 minutos de reacción solamente quedan algunos subproductos que absorben muy poco en el intervalo de 250 a 370 nm.

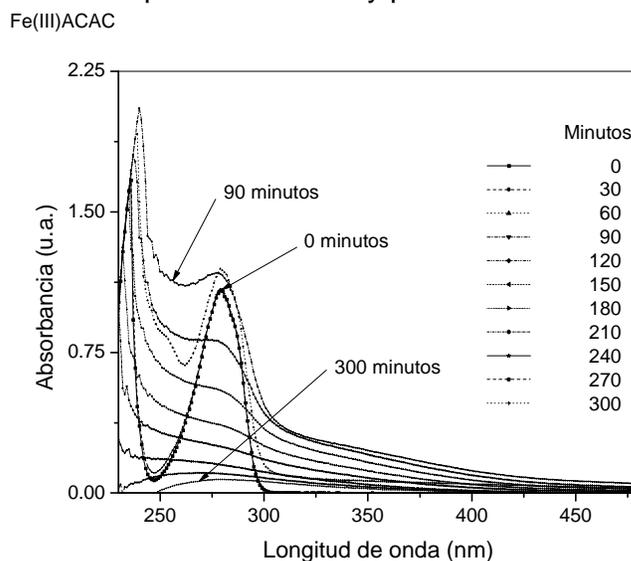


Figura 4.25. Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenido con la sal Fe(III)AcAc . Carga de hierro en el material: 0.95%.

En la figura 4.26 se observa que cuando se utiliza el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenido con el precursor FeCl_3 (1.78% Fe), los productos intermedios tienen un máximo de absorbancia a 240 nm, de mayor intensidad que con el catalizador previo, después de 60 minutos de reacción. Posteriormente, la absorción de los subproductos disminuye de manera casi constante, en todo el intervalo de longitud de onda mostrado. Los productos

remanentes, después de 300 minutos de reacción, absorben en un intervalo de 266 a 350 nm.

El catalizador utilizado en estas pruebas tiene 1.9 veces el contenido de hierro que el catalizador anterior. La incorporación de hierro con este precursor disminuyó la hidrofiliidad superficial del catalizador con respecto a la del soporte, según lo estimado por la constante BET relacionada con el calor de adsorción (C).

El Fe_2O_3 que se deposita en las paredes internas de los mesoporos incrementa el espesor de sus paredes esto impide que todo el óxido de hierro participe en la degradación fotocatalítica del contaminante.

El diámetro reducido de este catalizador podría también provocar problemas de difusión de contaminante y de los productos de reacción.

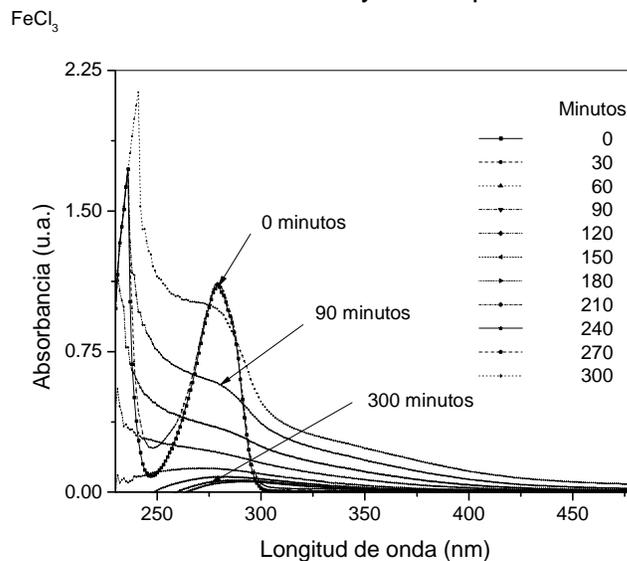


Figura 4.26. Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenido con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: 1.78%.

En el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenido con el precursor FeSO_4 , se incorporó la menor cantidad de hierro (0.12%). En la figura 4.27 se muestran los espectros de absorción adquiridos durante la degradación del 4-CIF. La reducida cantidad de hierro en el catalizador es la causa de que el contaminante sólo sufra una transformación a otros compuestos intermedios (la absorbancia aumenta durante el tiempo de reacción monitoreado), los cuales podrían ser mucho más nocivos que el propio 4-CIF.

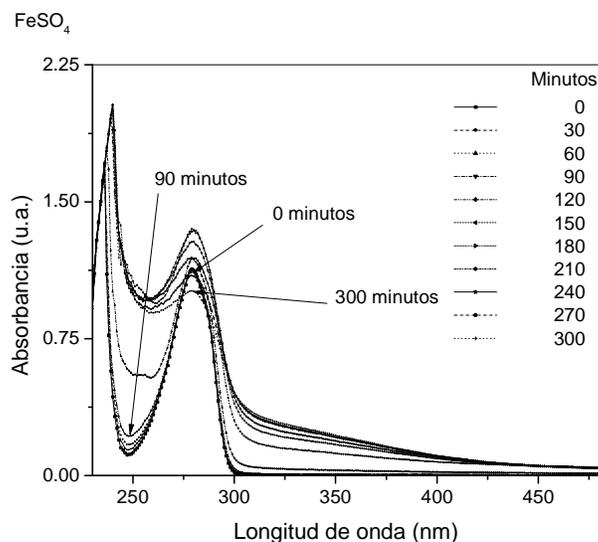


Figura 4.27. Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-ClF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenido con la sal FeSO_4 . Carga de hierro en el material: 0.12%.

Stafford *et al.* han demostrado que el 4-clorocatecol y la hidroquinona son los intermediarios predominantes cuando el 4-ClF se degradó en condiciones que favorecen el ataque $\bullet\text{OH}$ [32].

Las velocidades relativas de formación de productos intermediarios son muy sensibles a la existencia de problemas difusionales y, en consecuencia, al diámetro de los poros. Los poros grandes permiten una mejor difusión de los reactivos y a la inversa la rápida difusión de los productos, minimizando reacciones consecutivas no deseadas y el decaimiento del catalizador por las moléculas adsorbidas.

En la figura 4.28 se puede apreciar que con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenido con el precursor Fe(III)AcAc , la absorbancia monitoreada a 279 nm incrementa en los primeros 60 minutos de reacción. El pico de máxima absorbancia, a los 60 minutos, se atribuye a que en este tiempo la mezcla en el reactor se tornó de un color café intenso. A los 300 minutos de reacción, la absorción de radiación a 279 nm disminuyó 92% respecto a su intensidad inicial. Por otro lado, después de 300 minutos de reacción, al utilizar el catalizador con NPs de óxido de hierro preparadas con el precursor FeCl_3 , los resultados fueron similares al caso previo. Al utilizar el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenido con el precursor FeSO_4 , se observa que la absorbancia incrementa hasta los 150 minutos de reacción y a los 300 minutos su valor disminuyó 12% de la absorbancia inicial. Este comportamiento se atribuye a que el 4-ClF y/o sus compuestos intermediarios persisten después de 300 minutos de reacción. Bajo condiciones similares de reacción, la remoción de contaminantes que absorben a una longitud de onda de 279 nm sigue el siguiente orden $\text{FeCl}_3 > \text{Fe(III)AcAc} > \text{FeSO}_4$. Se esperaba que la cantidad de compuestos intermediarios removida por fotodegradación aumentara, en proporción directa, con el incremento en el contenido de hierro. En el caso del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ obtenido con FeCl_3 , la cantidad de óxido de hierro

depositado no sería completamente accesible a las moléculas de contaminante por lo que la proporción de remoción, con respecto al obtenido mediante la sal orgánica, no corresponde a la proporción de su contenido de hierro. Además, la diferencia en la ubicación de las nanopartículas estaría influyendo en la actividad catalítica de los materiales formados.

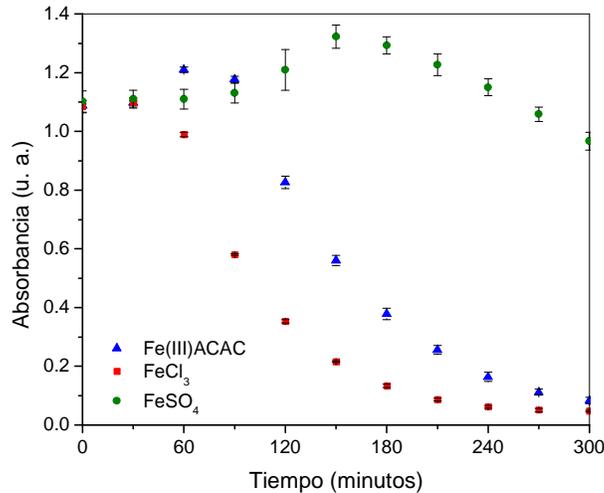


Figura 4.28. Monitoreo de contaminantes que absorben a 279 nm durante la fotocatalisis del 4-CIF con catalizadores Fe₂O₃/MCM-41, obtenidos con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl₃) y 0.12% (FeSO₄).

En la figura 4.29, se muestra la remoción del 4-CIF monitoreada mediante la técnica de la 4-aminoantipirina. La concentración de 4-CIF disminuyó 24, 97 y 1% en 60 minutos de reacción, cuando se utilizan los precursores Fe(III)AcAc, FeCl₃ y FeSO₄, respectivamente.

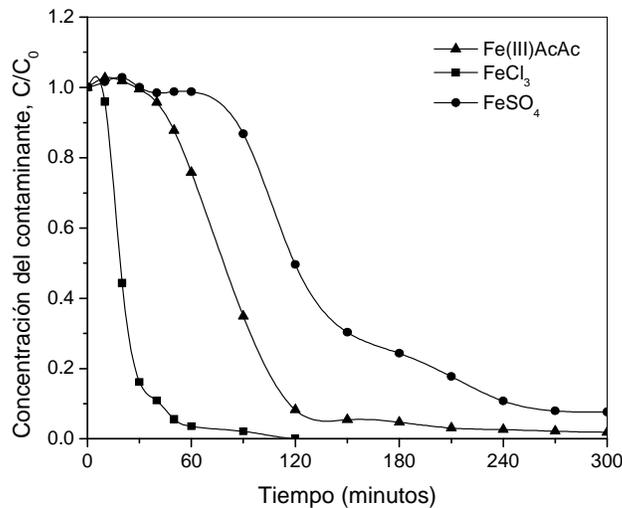


Figura 4.29. Monitoreo de la concentración del 4-CIF, mediante la técnica de la 4-aminoantipirina, durante el proceso fotocatalítico con los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 obtenidos con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl₃) y 0.12% (FeSO₄).

Al efectuar la comparación, tomando en consideración la carga de hierro, se observa en la figura 4.30 que la conversión del contaminante es lenta en los primeros 60 minutos y mejora de manera significativa hasta los 120 minutos cuando se impregna a la MCM-41 con Fe(III)AcAc. Además se advierte que el catalizador obtenido con el precursor FeCl₃ mostró las mejores remociones de 4-CIF en los primeros 60 minutos de reacción. Después de una hora de reacción, la remoción del contaminante por mg de Fe es notablemente superior en los materiales impregnados con FeSO₄. Sin embargo, estos últimos catalizadores sólo transforman el 4-CIF en otros compuestos intermedios como se aprecia en la figura 4.27.

Las actividades máximas en mmol 4-CIF (mgFe x min)⁻¹, como se observa en la figura 4.30, fueron de 0.006 a los 120 minutos, 0.0107 a los 30 minutos y 0.025 a los 150 minutos para los materiales impregnados con Fe(III)AcAc, FeCl₃ y FeSO₄, respectivamente. A pesar de que la actividad es mayor con los materiales obtenidos con FeSO₄ sólo se consideró el desempeño de los otros catalizadores porque éste no elimina los subproductos de la reacción. La actividad de los catalizadores preparados con FeCl₃ fue 1.78 veces mayor que la del Fe(III)AcAc.

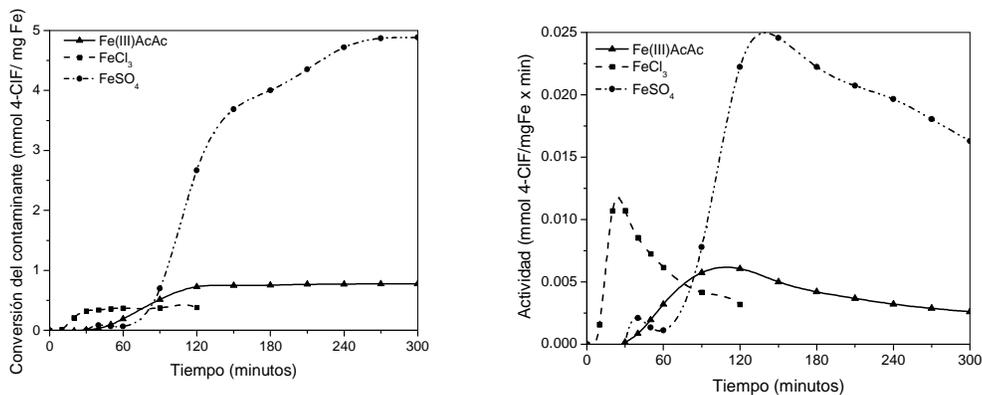


Figura 4.30. Conversión y actividad por miligramo de fase activa de los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41, obtenidos con diferentes sales de hierro, durante el proceso fotocatalítico del 4-CIF.

Las velocidades iniciales de desaparición del contaminante con cada uno de los catalizadores se muestran en la tabla 4.6. Se observa que la velocidad de remoción es dos órdenes de magnitud mayor con el precursor FeCl₃ respecto al Fe(III)AcAc. Durante los primeros treinta minutos de reacción, la concentración del contaminante permaneció sin cambio cuando se utilizó el material impregnado con FeSO₄.

Tabla 4.6. Valores de las velocidades iniciales, M (mgFe min^{-1}), de degradación del 4-CIF con catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, obtenido con diferentes precursores de hierro.

Precursor	Catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$
Fe(III)AcAc	2.80×10^{-7}
FeCl_3	2.15×10^{-5}
FeSO_4	0

Además de las mediciones anteriores, se determinó el carbono orgánico total (COT) al inicio y final de la reacción en cada uno de los sistemas.

Después de 300 minutos de tratamiento, se obtuvieron mineralizaciones del 52.8, 71.7 y 23.5% cuando se utilizaron los catalizadores obtenidos con los precursores Fe(III)AcAc , FeCl_3 y FeSO_4 respectivamente.

La mejor interacción catalizador-contaminante (hidrofobicidad) y la accesibilidad de las nanopartículas (dentro y fuera de los mesoporos) fueron factores que determinaron el mejor desempeño fotocatalítico del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ obtenido con el precursor FeCl_3 .

4.5.3.2. Degradación de 4-clorofenol con $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ obtenido con diferentes precursores de hierro

Las nanopartículas de Fe_2O_3 , que se localizan dentro de los canales de la SBA-15, son muy pequeñas como para causar problemas en la difusión de las moléculas de contaminante.

Por otro lado, en estas nanopartículas los pares electrón-hueco pueden alcanzar la superficie más fácilmente y a su vez, estas características pueden conducir a un incremento en la actividad catalítica.

En la figura 4.31 se puede observar que cuando se utiliza el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenido con el precursor Fe(III)AcAc , el espectro de absorción correspondiente a los 60 minutos de reacción presenta máximos de absorción a 241 y 269 nm.

Después de este tiempo, la absorbancia a 269 nm disminuye de manera irregular mientras que los valores de absorbancia a longitudes menores a 240 nm disminuyen a un ritmo menor.

A los 300 minutos de reacción se aprecia que los compuestos remanentes absorben ligeramente la radiación del intervalo 230 - 380 nm.

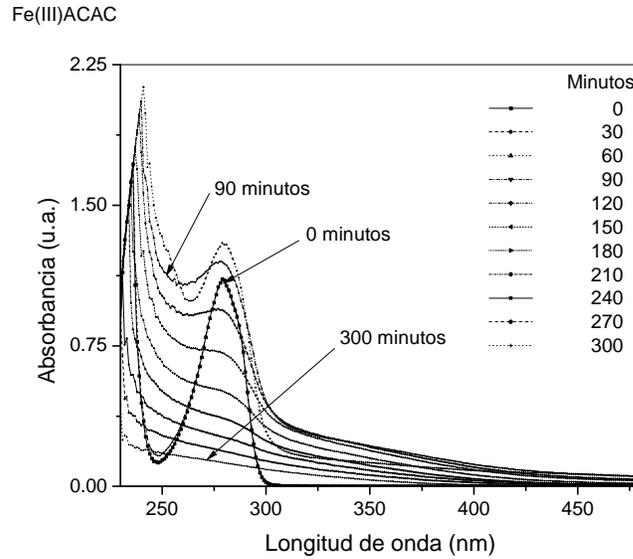


Figura 4.31. Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenido con la sal Fe(III)AcAc . Carga de hierro en el material: 0.55%.

En la figura 4.32 se advierte que los espectros de absorción del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, cuando el precursor del Fe_2O_3 es FeCl_3 , indican la aparición de compuestos intermediarios que absorben más que el propio 4-CIF. La reacción muestra a los 60 minutos un color café intenso que se traduce en absorciones máximas a 242 y 279 nm. Los compuestos que quedan al final de la reacción absorben en el intervalo 240 – 350 nm, el cual es más estrecho y menos intenso que el del catalizador utilizado previamente.

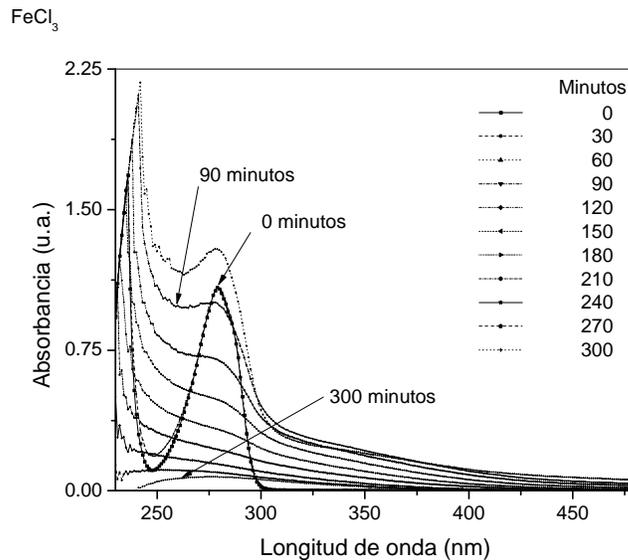


Figura 4.32. Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenido con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: 1.09%.

En la figura 4.33 se muestran los espectros de absorción adquiridos durante la eliminación del compuesto 4-CIF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenido con el precursor FeSO_4 . En esta figura no se observa una variación significativa en la absorbancia a longitudes de onda menores a 240 nm. Sin embargo en el tiempo comprendido entre los 120 y 150 minutos, se advierte que la absorbancia incrementa bruscamente en el intervalo 240 - 279 nm. Además, se advierte un máximo a 279 nm a los 150 minutos de reacción, durante este tiempo la mezcla reaccionante adquiere un color café intenso. Por otro lado, la absorbancia en el intervalo 300 - 400 nm, también se incrementa desde los 120 minutos y hasta el tiempo en que fue monitoreada la reacción. Estas mediciones parecen indicar que el 4-CIF únicamente se transformó en otros compuestos (intermediarios).

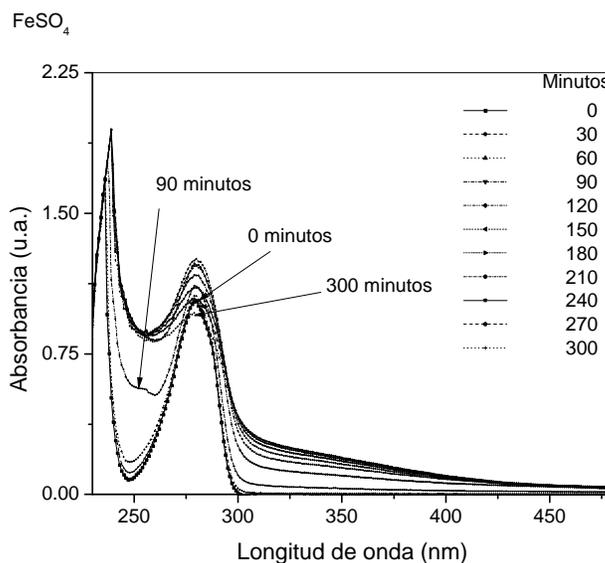


Figura 4.33. Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenido con la sal FeSO_4 . Carga de hierro en el material: 0.14%.

Al monitorear la absorción del sistema a 279 nm, se observa en la figura 4.34 que el comportamiento es similar cuando las nanopartículas de óxido de hierro se obtienen de los precursores Fe(III)AcAc y FeCl_3 . Es decir, hay un incremento en la absorbancia del sistema, hasta los 60 minutos, debido a las propiedades ópticas de los productos de la degradación del 4-CF. Además se aprecia que la disminución en la absorción de radiación es ligeramente mayor cuando se emplea el FeCl_3 como precursor de las NPs de Fe_2O_3 pero ésta no corresponde con el contenido de hierro el cual es aproximadamente 2 veces mayor para este catalizador. Para el caso del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, donde el precursor de las NPs de óxido de hierro es la sal FeSO_4 , la absorción de radiación tiende a aumentar hasta los 150 minutos de reacción. Posteriormente, ésta disminuye hasta alcanzar un valor similar al que se tenía al inicio del tratamiento. Este comportamiento podría ser atribuido a que contiene una menor carga de hierro pues cabe recordar que solamente presenta un 0.14% de Fe y por lo tanto el sistema catalizador es bloqueado por

los primeros productos de la reacción que impiden después su total eliminación.

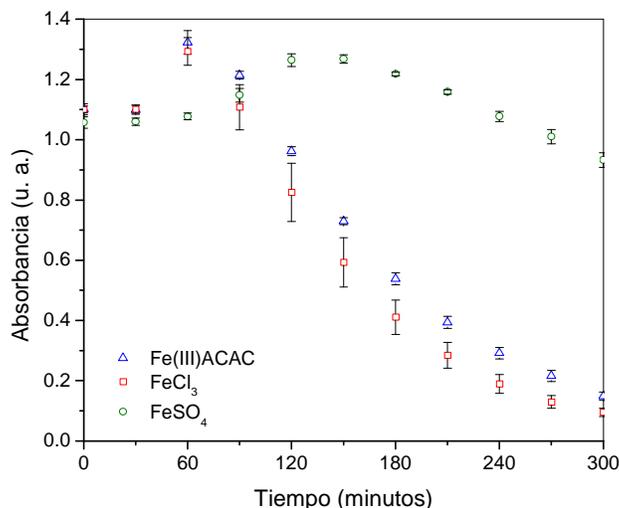


Figura 4.34. Monitoreo de contaminantes que absorben a 279 nm durante la fotocatalisis del 4-CIF con catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenidos con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl_3) y 0.14% (FeSO_4).

En la figura 4.35 se muestra la remoción del 4-CIF con los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, en los cuales el óxido de metal fue obtenido con las sales de hierro mencionadas anteriormente.

La eliminación del compuesto aromático sigue el comportamiento que se observó con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, es decir, a mayor carga de hierro mayor desaparición del contaminante. Sin embargo, no se aprecia mucha diferencia entre los catalizadores impregnados con el Fe(III)AcAc y con el FeCl_3 . Esto podría deberse a que las nanopartículas de óxido de hierro, obtenidas con la sal orgánica, se ubican en la superficie externa del soporte, lo que las hace más accesibles al contaminante.

Además, la interacción $\text{SBA-15-Fe(III)AcAc}$ podría estar fomentando la formación de fases de óxido de hierro que presenten mayor actividad catalítica que las fases formadas por la interacción SBA-15-FeCl_3 . Al utilizar el FeSO_4 se aprecia que el contaminante desaparece muy lentamente y después de 300 minutos de tratamiento todavía permanecen en solución 13 mg/l de 4-CIF, ya que la mayoría del contaminante restante se ha transformado en otros compuestos intermediarios y solamente una pequeña cantidad se ha convertido en CO_2 .

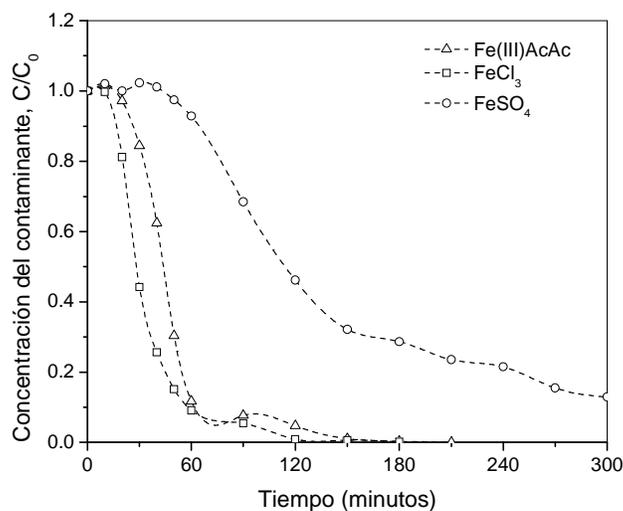


Figura 4.35. Monitoreo de la concentración del 4-CIF, mediante la técnica de la 4-aminoantipirina, durante el proceso fotocatalítico con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ obtenidos con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl_3) y 0.14% (FeSO_4).

Al efectuar la comparación considerando la carga de hierro, figura 4.36, se observó que la conversión de 4-CIF por mg de hierro en los primeros 30 minutos de reacción fue mayor con los catalizadores obtenidos con la sal FeCl_3 . En los siguientes 30 minutos, el catalizador obtenido con el precursor Fe(III)AcAc muestra un mejor desempeño que los otros dos catalizadores. A partir de los 90 minutos, el catalizador impregnado con FeSO_4 mostró la mayor conversión de 4-CIF por masa de hierro.

Las actividades máximas en $\text{mmol 4-CIF (mgFe} \times \text{min)}^{-1}$, figura 4.36, fueron de 0.019 a los 60 minutos, 0.012 a los 30 minutos y 0.023 a los 150 minutos de reacción para los materiales impregnados con Fe(III)AcAc , FeCl_3 y FeSO_4 , respectivamente. A pesar de que con el FeSO_4 se obtuvieron los mejores resultados de conversión del contaminante, este material no fue considerado debido a que sólo transforma el contaminante como se observa en la figura 4.33.

Contrario a los resultados obtenidos con el soporte MCM-41, los catalizadores obtenidos con Fe(III)AcAc fueron 1.58 veces más activos que los obtenidos con FeCl_3 .

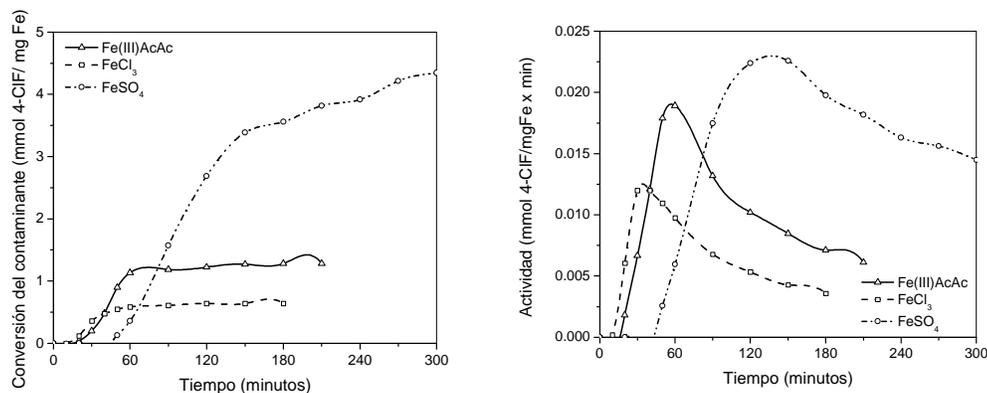


Figura 4.36. Conversión y actividad por miligramo de fase activa de los catalizadores Fe₂O₃/SBA-15, obtenidos con diferentes sales de hierro, durante el proceso fotocatalítico del 4-CIF.

A fin de tener una idea más clara del desempeño de estos catalizadores, se calculó la velocidad inicial de remoción del 4-CIF con cada uno de ellos. Los resultados indican que cuando se impregna con FeCl₃, el catalizador es 1.8 veces más activo en comparación con el precursor Fe(III)AcAc. Las velocidades iniciales para cada uno de los sistemas probados se reportan en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Valores de las velocidades iniciales, M (mgFe min)⁻¹, de la degradación del 4-CIF con catalizadores Fe₂O₃/SBA-15, obtenidos con diferentes precursores de hierro.

Precurzor	Catalizador Fe ₂ O ₃ /SBA-15
Fe(III)AcAc	1.33 X 10 ⁻⁵
FeCl ₃	2.40 X 10 ⁻⁵
FeSO ₄	7.63 X 10 ⁻⁶

Para estos catalizadores también se determinó el COT al inicio y al final de la reacción. El grado de mineralización del 4-CIF fue del 64.15, 62.96 y 13.21% cuando los óxidos de hierro se obtuvieron con las sales FeCl₃, Fe(III)AcAc, y FeSO₄, respectivamente.

La ubicación de las nanopartículas influye enormemente en la actividad fotocatalítica [15]. La localización de las nanopartículas de óxido de hierro (dentro o fuera de los canales mesoporosos) podría ser controlada variando las condiciones de síntesis y/o la cantidad del precursor de hierro.

Las nanopartículas de óxido de hierro que se depositan en el espacio entre las partículas de la SBA-15 son bastante accesibles al contaminante lo que origina un incremento de la actividad fotocatalítica. Sin embargo, el aumento en la cantidad de partículas sobre la superficie externa impediría el acceso de las moléculas de contaminante a algunas de ellas [15].

Los óxidos de hierro obtenidos impregnando el material SBA-15 con Fe(III)AcAc o FeCl₃ se incorporaron tanto en los poros como en la superficie

externa del soporte. Estos materiales, con diferente carga de hierro, mostraron desempeños fotocatalíticos similares. Esto podría deberse a que en el catalizador impregnado con Fe(III)AcAc una gran cantidad de partículas de óxido de hierro se encuentran sobre su superficie externa, lo que las hace más accesibles al contaminante. En el caso del FeCl₃, la incorporación de los óxidos podría no estarse efectuando de manera uniforme ya que algunos poros podrían tener una gran cantidad de nanopartículas y otros podrían carecer de ellas. Además, la interacción de la SBA-15 con cada sal precursora podría estar formando una relación diferente de fases de óxido de hierro. Estas situaciones dificultarían una adecuada reacción con las moléculas de contaminante, lo que a su vez afectaría el desempeño fotocatalítico de estos catalizadores.

Debido a que los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 y Fe₂O₃/SBA-15 obtenidos con el precursor FeCl₃ mostraron desempeños aceptables en la eliminación del 4-CIF éstos fueron estudiados con mayor profundidad mediante la degradación de diferentes fenoles monoclorados.

4.5.4. Degradación de fenoles monoclorados

Los resultados de las corridas fotocatalíticas realizadas con los sustratos aromáticos han destacado la existencia desde el inicio de la reacción de al menos dos principales vías de competencia: (i) la fotodegradación con producción de CO₂ y (ii) la formación de especies mono-hidroxiladas liberadas en el volumen de la solución, a su vez también transformadas en compuestos dihidroxilados, especies de anillo abierto y eventualmente en CO₂. Es obvio que la evolución a CO₂ no es un proceso de un paso: ocurre mediante varios pasos de oxidación involucrando compuestos intermediarios desconocidos cuya principal característica es que son adsorbidas fuertemente sobre la superficie irradiada del Fe₂O₃.

La naturaleza del sustituyente influye fuertemente en la adsorción del sustrato aromático sobre la superficie del catalizador y en la posición del grupo hidroxilo que ingresa en el anillo aromático, dando lugar a una regioselectividad en los productos de reacción mono-hidroxilados.

4.5.4.1 Degradación de fenoles monoclorados con Fe₂O₃/MCM-41 ó Fe₂O₃/SBA-15, obtenido con el precursor FeCl₃

Efecto del pH

Es bien conocido que el intervalo óptimo de pH para los procesos Fenton homogéneos es alrededor de 2.5 – 3.5. Por lo tanto, este tipo de procesos requiere la acidificación de la solución inicial. El diseño de catalizadores heterogéneos capaces de trabajar en un amplio intervalo de pH es actualmente un reto importante.

El pH del medio tiene una influencia importante sobre la destrucción de los clorofenoles. Por ejemplo, la adsorción de sustancias aromáticas en la oscuridad disminuye con el incremento del pH [35].

Por otro lado, también hay reportes contradictorios sobre el efecto del pH en el proceso fotocatalítico. Doong *et al.* mostraron que la fotodegradación del 2-CIF se ve favorecida a pH básicos [7].

La disminución de la velocidad de degradación con el incremento del pH indica que es el fenol molecular, y no el anión fenolato, el que se adsorbe sobre el óxido de metal. Por lo tanto, el punto de carga cero del semiconductor es de poca relevancia en la degradación de fenoles; solamente la adsorción de los aniones se ve afectada por el pH_{zpc} del Fe_2O_3 [26].

Es probable que el efecto del pH esté determinado por varios factores: el reactivo, el catalizador, el mecanismo de oxidación y el ambiente general en el cual se efectúa la reacción.

En este estudio, se utilizó un pH inicial de 3.0 para degradar cada uno de los fenoles monoclorados. El pH_{zpc} del $\alpha-Fe_2O_3$ se estimó en 5.4, se sabe que a un $pH < pH_{zpc}$ la carga superficial del semiconductor es predominantemente positiva, por el contrario, a un $pH > pH_{zpc}$ la superficie se encontraría cargada negativamente. A pH 3, la carga superficial positiva del material no afectaría la adsorción de los compuestos aromáticos hidroxilados generados durante la fotocatalisis ya que a este pH los compuestos hidroxilados estarían presentes, principalmente, como moléculas y no como aniones.

En la figura 4.37 se monitorea el pH durante el proceso fotocatalítico de los fenoles monoclorados empleando los catalizadores $Fe_2O_3/MCM-41$ y $Fe_2O_3/SBA-15$, obtenidos con el precursor $FeCl_3$. Se observa una ligera disminución del pH en los primeros minutos de la reacción. Este hecho se asocia con la generación de H_3O^+ debido a la producción de radicales hidroxilo y a la formación de ácidos carboxílicos como principales subproductos de la oxidación parcial de los compuestos fenólicos [13]. El pH final está por debajo de 3 en todos los casos.

En esta investigación no se monitoreó el hierro en solución después de efectuar la degradación fotocatalítica, sin embargo, algunos estudios afirman que un pH final más bajo podría estar asociado con un mayor grado de lixiviación. El control del pH podría prevenir la lixiviación de los iones u óxidos de hierro.

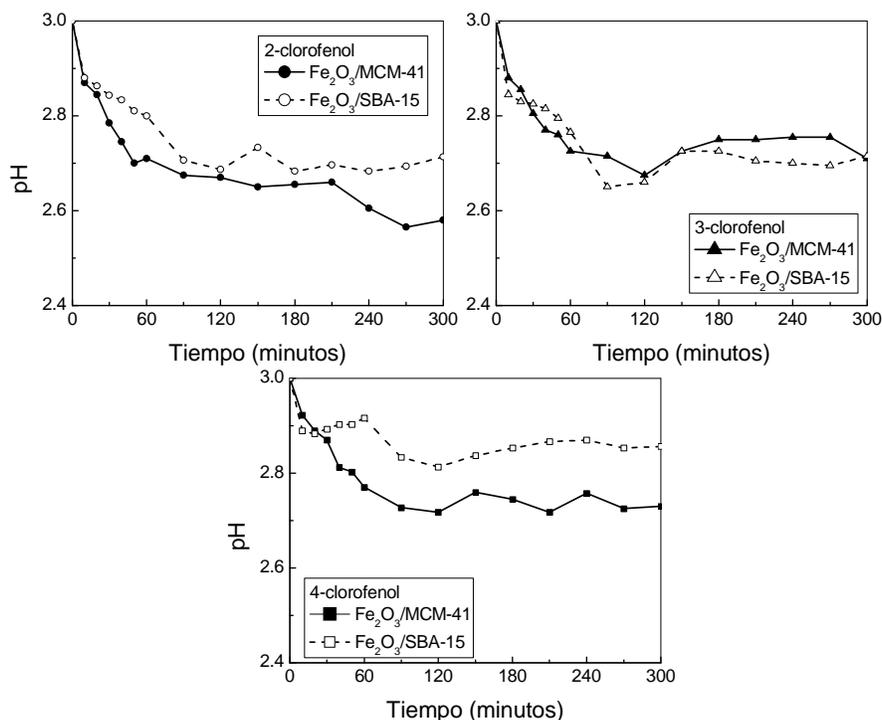


Figura 4.37. Monitoreo del pH durante el proceso fotocatalítico de los fenoles monoclorados empleando los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ obtenidos con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (1.78%) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (1.09%).

Efecto de la concentración y del tipo de reactivo

Se observó que la influencia de la concentración de clorofenol sobre el proceso fotocatalítico depende de la naturaleza del contaminante, del catalizador y de la concentración del oxidante [7].

A más alta concentración de contaminante, la luz absorbida por éste es mayor a la del catalizador. Sin embargo, la luz absorbida por el sustrato no es efectiva para llevar a cabo su fotodegradación. Otro efecto negativo sobre la remoción del contaminante como consecuencia del incremento de su concentración probablemente se debe a que más y más moléculas del reactivo, y/o productos de reacción, se acumulan en los sitios activos del fotocatalizador lo que provoca su desactivación [7].

Debido a los productos intermedios, el proceso de fotodegradación requiere un gran número de sitios de adsorción, no solamente para el contaminante inicial sino también para todos sus subproductos.

En principio, se espera que el grado de degradación fotocatalítica de los diferentes compuestos orgánicos dependa de su reactividad hacia el radical $\bullet\text{OH}$ fotogenerado. Las reacciones entre los compuestos aromáticos y los

radicales $\bullet\text{OH}$ corresponden a procesos de sustitución de hidrógeno, donde el primer paso es la complejación del $\bullet\text{OH}$ con el sistema π del anillo aromático, formando así un complejo π en el cual el grupo OH no tiene una posición específica en la molécula. El segundo paso corresponde a la formación de un complejo σ entre el átomo de carbono del anillo, donde ocurrirá la sustitución, y el radical $\bullet\text{OH}$. La formación del complejo σ es generalmente el paso determinante de la velocidad. La entrada de los radicales $\bullet\text{OH}$ ocurre en la posición *para* respecto al grupo $-\text{OH}$ del compuesto fenólico, ya que éste es un fuerte director *orto-para* en las sustituciones aromáticas electrofílicas. Además, la posición *para* exhibe un menor impedimento estérico que la posición *orto*.

Se debe señalar que además de la reacción con el radical $\bullet\text{OH}$, otros procesos como la reacción directa entre el sustrato orgánico y los huecos fotogenerados o los radicales $\text{O}_2\bullet$ también pueden tener lugar en la interfase semiconductor-electrolito.

Rao *et al.* estudiaron la degradación del 2-clorofenol y encontraron 2-clorohidroquinona como uno de los intermediarios, es decir, la hidroxilación tiene lugar en la posición *para* activada por el grupo $-\text{OH}$. También identificaron catecol y 1,2,4-trihidroxi benceno lo cual indica que el grupo $-\text{OH}$ puede reemplazar al $-\text{Cl}$ [35]. Además, durante la degradación fotocatalítica del 2-clorofenol, se observó en la solución una liberación gradual de iones Cl^- [18]. Los subproductos obtenidos en la degradación parcial de las muestras revelaron niveles de toxicidad similares a la del 2-clorofenol [22].

Guillard *et al.* investigaron la degradación del 4-CIF y detectaron 4-clorocatecol e hidroquinona, lo que confirma que la hidroxilación ocurre en la posición activada por el $-\text{OH}$ del fenol, cuya orientación prevalece sobre la de un aceptor como el $-\text{Cl}$ (los halógenos orientan a las posiciones *orto-* y *para-*) [35, 101].

La figura 4.38 muestra la fotodegradación de los fenoles monoclorados con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ a $\text{pH} = 3.0$. En este trabajo se utilizó, en cada una de las pruebas, una concentración inicial de 100 mg/l de contaminante. En las gráficas de esta figura se observa que, a excepción del 4-CIF, los compuestos intermediarios que se forman cuando se utiliza el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ disminuyen su absorción más lentamente que con el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$. Cabe aclarar que la absorbancia se monitoreo a la longitud de onda en la que cada contaminante tiene su máxima absorbancia.

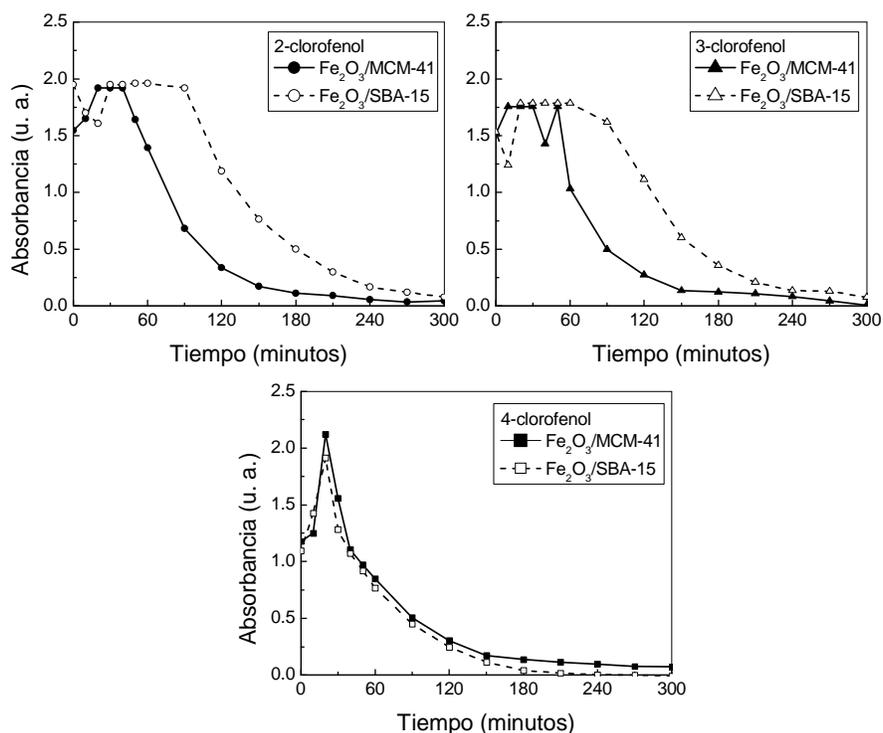


Figura 4.38. Monitoreo de la absorción durante la fotocatalisis de los fenoles monoclorados empleando los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 y Fe₂O₃/SBA-15 obtenidos con la sal FeCl₃. Carga de hierro en el material: Fe₂O₃/MCM-41 (1.78%) y Fe₂O₃/SBA-15 (1.09%).

En la figura 4.39 se grafican las concentraciones de los diferentes contaminantes, obtenidas mediante la técnica de la 4-aminoantipirina, versus el tiempo de reacción. La concentración de los tres clorofenoles disminuyó durante el tiempo monitoreado. La mayor remoción de los contaminantes con los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 se debe principalmente a que éstos tienen un mayor contenido de hierro, a que sus NPs de Fe₂O₃ son de mayor tamaño y quizás a que la interacción MCM-41-FeCl₃ provoca una mayor proporción de fases catalíticamente activas de óxido de hierro en comparación con el catalizador Fe₂O₃/SBA-15.

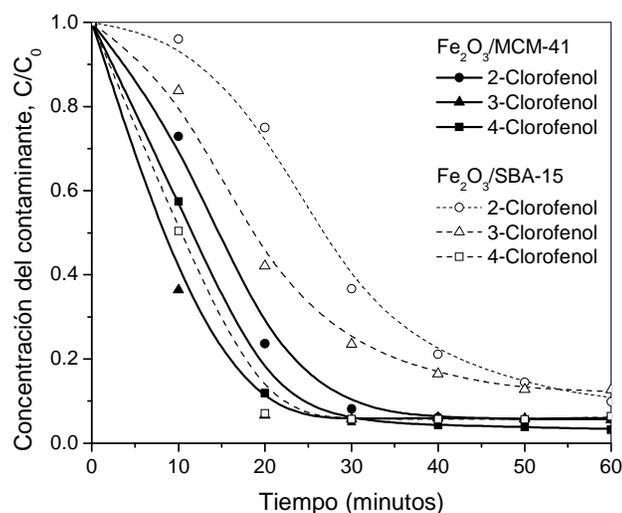


Figura 4.39. Monitoreo de la concentración del contaminante, mediante la técnica de la 4-aminoantipirina durante el proceso fotocatalítico efectuado con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenidos con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (1.78%) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (1.09%).

Al evaluar el desempeño por miligramo de hierro incorporado, figura 4.40, se observa que, a excepción del 4-CIF, los catalizadores soportados en MCM-41 presentan una mejor remoción de los contaminantes en los primeros 20 minutos de reacción. La remoción mostró la secuencia 3-CIF > 4-CIF > 2-CIF para los materiales $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ mientras que el orden fue 4-CIF > 3-CIF > 2-CIF para los óxidos soportados en SBA-15. A pH ácido, con ambos catalizadores, el 2-clorofenol es más difícil de remover que los otros contaminantes.

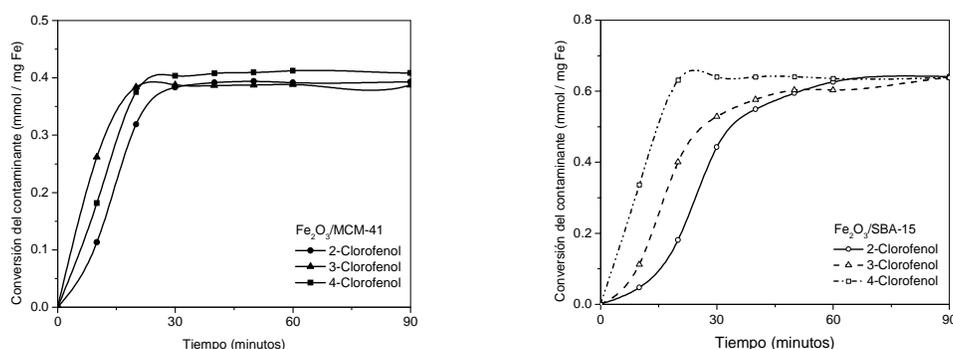


Figura 4.40. Conversión por miligramo de fase activa con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.

La actividad por miligramo de hierro se muestra en la figura 4.41. Las actividades máximas en $\text{mmol contaminante} (\text{mgFe} \times \text{min})^{-1}$ de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ fueron 0.016 a los 20 minutos, 0.026 y 0.018, estas últimas a los 10 minutos, para los contaminantes 2-CIF, 3-CIF y 4-CIF,

respectivamente. Por su parte, las actividades máximas en $\text{mmol contaminante (mgFe} \times \text{min)}^{-1}$ de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ fueron 0.015 a los 30 minutos, 0.020 a los 20 minutos y 0.034 a los 10 minutos para los contaminantes 2-CIF, 3-CIF y 4-CIF, respectivamente.

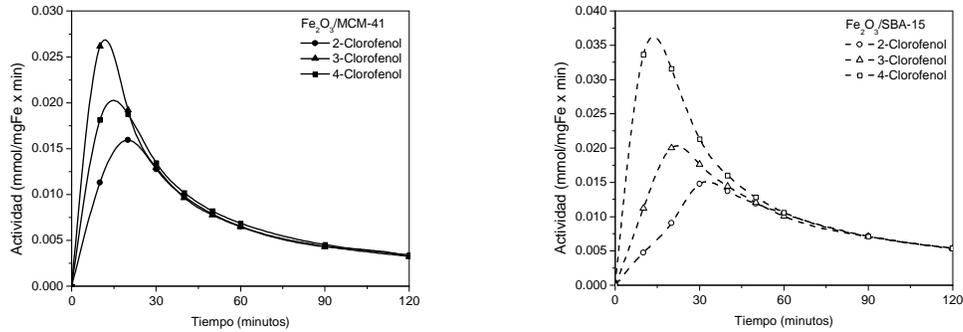


Figura 4.41. Actividad por miligramo de fase activa con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.

Pera-Titus et al reportaron una cinética de primer orden para la oxidación del clorofenol con el reactivo Fenton [7]. Sin embargo, los valores que se obtuvieron durante las corridas experimentales realizadas con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ no se ajustaron a una cinética de primer orden ni a otra de mayor orden. Debido a lo anterior y para poder comparar el desempeño de cada catalizador, se calcularon las velocidades iniciales de remoción de los contaminantes. Estas velocidades se resumen en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Valores de las velocidades iniciales, $M \text{ (mgFe min)}^{-1}$, de la remoción de fenoles monoclorados durante el tratamiento catalítico realizado con diferentes catalizadores.

Reactivo	Catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$	Catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$
2-CIF	$2.21 \times 10^{-5} \pm 7.99 \times 10^{-6}$	$4.02 \times 10^{-6} \pm 2.31 \times 10^{-6}$
3-CIF	$5.25 \times 10^{-5} \pm 9.99 \times 10^{-7}$	$2.26 \times 10^{-5} \pm 1.14 \times 10^{-5}$
4-CIF	$3.63 \times 10^{-5} \pm 1.02 \times 10^{-5}$	$8.50 \times 10^{-5} \pm 2.53 \times 10^{-5}$

Al comparar las velocidades iniciales se determinó que los contaminantes 2-CIF y 3-CIF se remueven 5.5 y 2.3 veces más rápido cuando se utiliza el óxido de hierro soportado en la MCM-41. El aumento en la velocidad de remoción de estos contaminantes con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ probablemente se debe a la remoción preferencial del contaminante principal (anteponiéndose a la de los compuestos intermediarios), a la mayor proporción de fases activas de óxido de hierro y/o al tamaño de sus nanopartículas de Fe_2O_3 . En el caso del 4-CIF, la actividad catalítica del $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ es 2.3 veces mayor que la del $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$. Esto podría ser consecuencia de una mejor interacción del contaminante con la superficie del catalizador, debido a la posición del sustituyente, a la mayor remoción del 4-CIF que de sus intermediarios y/o a una mayor hidroxilación de este compuesto.

Además de comparar entre sí la actividad de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, se contrastó su desempeño con el del TiO_2 .

Por esta razón se tomó en consideración el artículo de Peiró A. M. *et al.* en el que se reporta la degradación fotocatalítica del 2-CIF bajo las siguientes condiciones: $\text{TiO}_2 = 1500 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 3$, $T = 298 \text{ K}$ e iluminación UV. El valor de la velocidad inicial para la degradación del 2-clorofenol, estimada de la ecuación $1/r_0 = 1/k + (1/kK)(1/C_0)$ con $k = 5.8 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $K = 0.017 \text{ L } \mu\text{mol}^{-1}$ y $C_0 = 777.9 \mu\text{mol L}^{-1}$, fue de $5.39 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ [18]. Al comparar los resultados de la tabla 4.8 (referentes al 2-CIF) y la masa de Fe incorporado en el soporte con los resultados del TiO_2 , se determinó que la actividad catalítica del $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ fue 3.7 veces mayor que la del TiO_2 mientras que el desempeño del $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ fue 2.5 veces menor con respecto a este último.

Con la finalidad de comparar la actividad de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, se monitoreó el proceso de degradación de cada uno de los fenoles monoclorados, mediante la DQO. En la figura 4.42 se puede observar que en los sistemas que utilizan el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ los productos remanentes demandan una menor cantidad de oxígeno en comparación con los sistemas que emplean $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$.

Durante la degradación de los monoclorofenoles, con un mismo tipo de catalizador, se advierte que los subproductos presentes en los sistemas después de la degradación del 2-CIF, 3-CIF y 4-CIF demandan cantidades similares de oxígeno. Después de 300 minutos de reacción con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, la demanda de oxígeno de los compuestos remanentes del tratamiento del 2-CIF y 3-CIF se redujo 85% mientras que la del 4-CIF disminuyó 79%. En el caso de los sistemas que emplean el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, la demanda disminuyó en un 55% para el 2-CIF y 4-CIF y 51% para el 3-CIF. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las muestras utilizadas para determinar la DQO contienen H_2O_2 , compuesto que se sabe provoca interferencias en la determinación de la DQO.

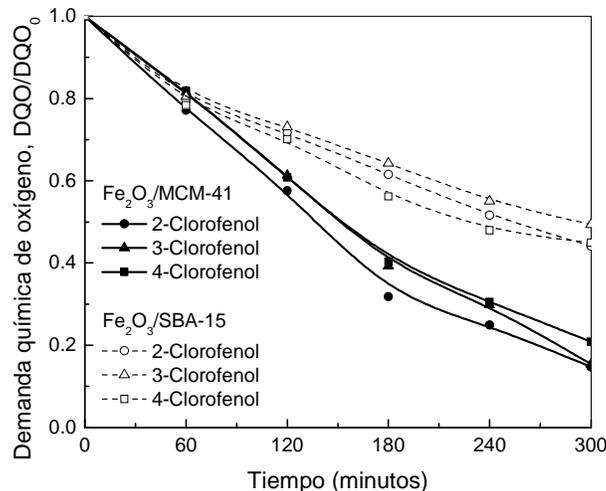


Figura 4.42. Monitoreo de la demanda química de oxígeno (DQO) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos monoclorados con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenidos con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (1.78%) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (1.09%).

Por lo tanto, la demanda química atribuida a los compuestos intermedios fue estimada sustrayendo la DQO del H_2O_2 de los valores presentados en la figura 4.42. La demanda de oxígeno resultante se muestra en la figura 4.43. La gráfica exhibe un comportamiento similar al de la figura anterior, es decir, la DQO disminuye a mayor velocidad cuando se emplean los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$. En estos catalizadores, después de 240 minutos de tratamiento, la demanda química de oxígeno disminuyó en más del 90%. Mientras que cuando se utilizan los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, la DQO descendió hasta un 87%.

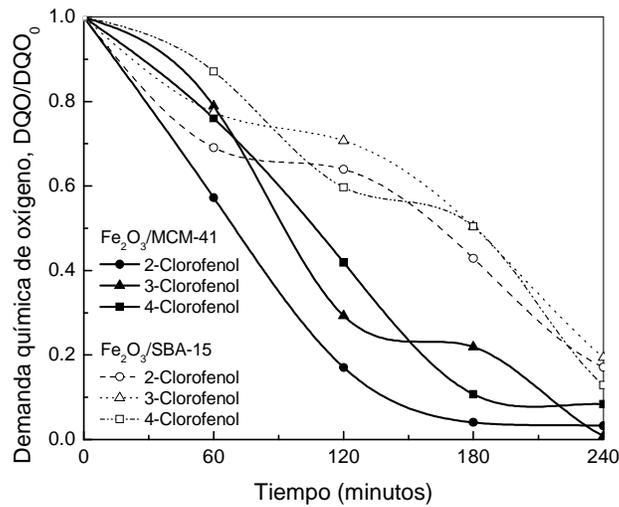


Figura 4.43. Demanda química de oxígeno (DQO) atribuida a los subproductos de reacción generados durante el proceso fotocatalítico de los compuestos monoclorados con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenidos con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (1.78%) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (1.09%).

En la figura 4.44 se muestra la remoción de DQO tomando en consideración el hierro incorporado. Se observa que, a excepción del 4-CIF, las remociones de DQO (mmol/mgFe) son mayores cuando se emplean los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$. La remoción de DQO, con ambos tipos de catalizadores, siguió el siguiente orden: 2-CIF > 4-CI > 3-CIF. La cantidad de DQO removida fue notablemente superior cuando se degradó el contaminante 2-clorofenol en presencia del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$.

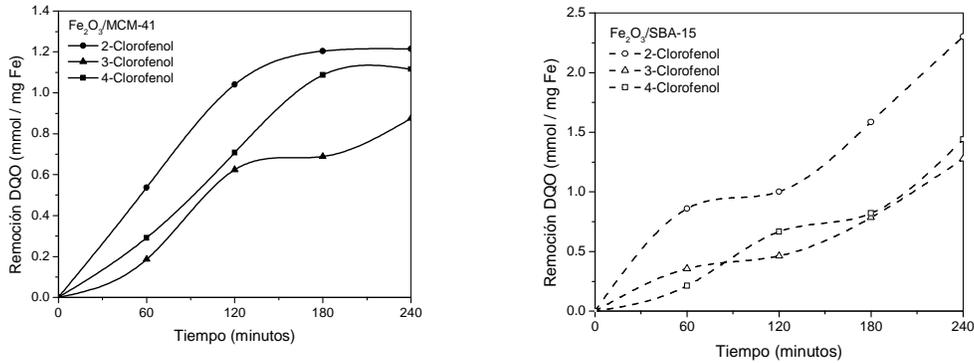


Figura 4.44. Remoción de DQO por miligramo de fase activa con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.

En la figura 4.45 se muestra la actividad que presentaron ambos catalizadores en la remoción de la DQO. Las actividades máximas en $\text{mmol} (\text{mgFe} \times \text{min})^{-1}$ presentadas durante la remoción de DQO con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ fueron 0.0089 a los 60 minutos, 0.0052 y 0.0059 estas últimas a los 120 minutos para la degradación del 2-CIF, 3-CIF y 4-CIF, respectivamente. Las actividades máximas en $\text{mmol} (\text{mgFe} \times \text{min})^{-1}$ con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ fueron 0.014 y 0.0059 a los 60 minutos y 0.0056 a los 120 minutos durante la degradación del 2-CIF, 3-CIF y 4-CIF, respectivamente. La remoción de DQO fue notable cuando se degradó el contaminante 2-CIF con ambos tipos de catalizadores.

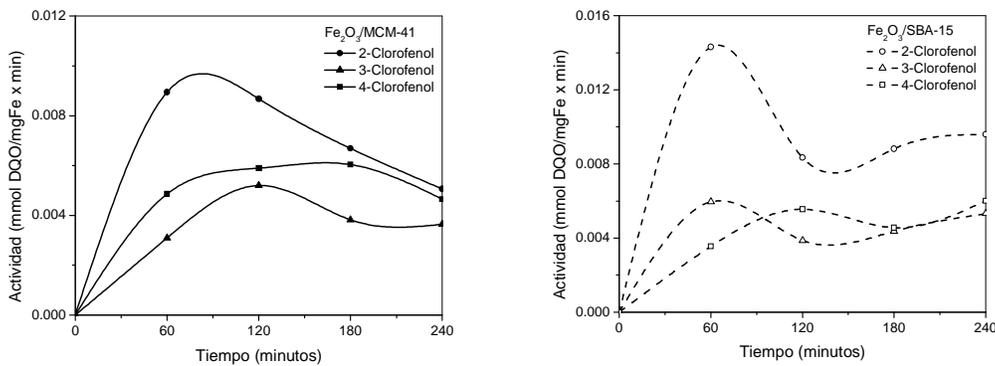


Figura 4.45. Actividad en la remoción de DQO por miligramo de fase activa con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.

Efecto de la concentración de H₂O₂

Un incremento en la concentración inicial de peróxido de hidrógeno resulta en dos efectos antagónicos. Por un lado, la mayor concentración de peróxido y sustrato orgánico llevaría a una mayor probabilidad de colisión entre las moléculas de estos reactivos. El efecto perjudicial se debería a la competencia del H₂O₂ y de la materia orgánica por los radicales •OH.

Estos experimentos fueron realizados con un exceso de H₂O₂, por lo tanto el inconveniente de la reacción de autodescomposición del peróxido de hidrógeno debe ser tomado en consideración.



En la figura 4.46 se muestra los valores de la concentración de H₂O₂ versus tiempo obtenidos durante la degradación fotocatalítica de los compuestos monoclorados utilizando los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 y Fe₂O₃/SBA-15. En esta gráfica se aprecia que durante los primeros 60 minutos de reacción el consumo de peróxido era muy similar entre los sistemas analizados. Sin embargo, al transcurrir la reacción el consumo de H₂O₂ fue mayor con el catalizador Fe₂O₃/MCM-41.

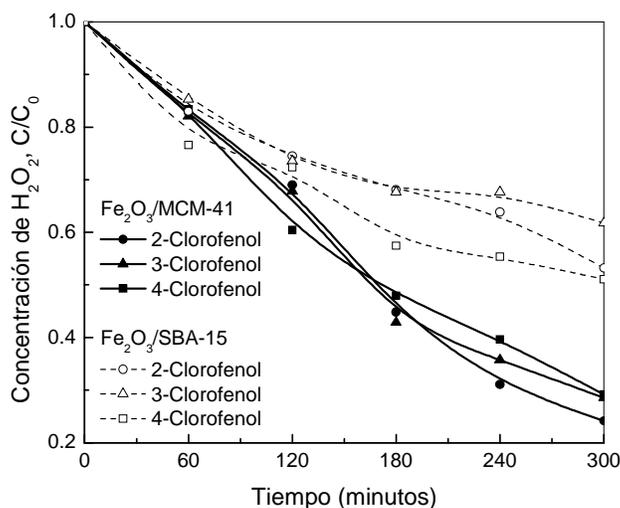


Figura 4.46. Monitoreo de la concentración de peróxido de hidrógeno durante el proceso fotocatalítico de los compuestos monoclorados con los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 y Fe₂O₃/SBA-15, obtenidos con la sal FeCl₃. Carga de hierro en el material: Fe₂O₃/MCM-41 (1.78%) y Fe₂O₃/SBA-15 (1.09%).

Al llevar a cabo la comparación por miligramo de fase activa, para un mismo contaminante, se observa en la figura 4.47 que la conversión de peróxido de hidrógeno es mayor, prácticamente durante toda la reacción, en los sistemas que emplean los catalizadores Fe₂O₃/SBA-15. El ordenamiento, para ambos catalizadores, según el consumo de oxidante durante la degradación del contaminante fue 4-CIF > 2-CIF ≥ 3-CIF.

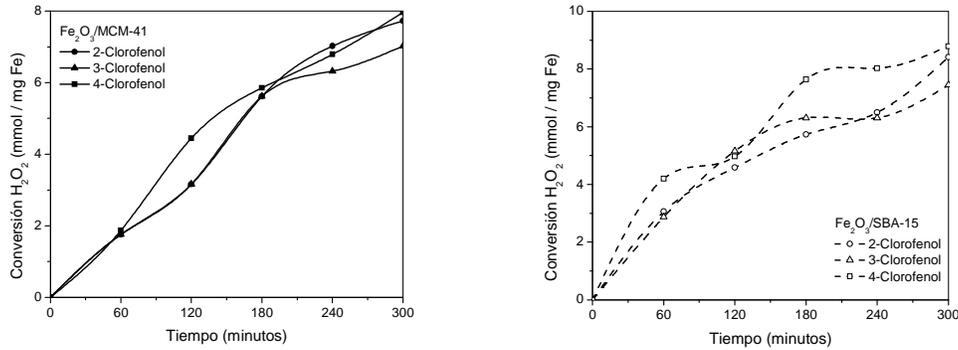


Figura 4.47. Conversión de H₂O₂ por miligramo de fase activa con los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 (izquierda) y Fe₂O₃/SBA-15 (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.

En la figura 4.48 se muestra la actividad que presentaron ambos catalizadores en la conversión de peróxido de hidrógeno. La actividad máxima en $\text{mmol} (\text{mgFe} \times \text{min})^{-1}$, cuando se utilizan los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41, fue de 0.031 a los 180 minutos en el caso de los contaminantes 2-CIF y 3-CIF y 0.037 a los 120 minutos de reacción cuando se degrada 4-CIF. La actividad máxima en $\text{mmol} (\text{mgFe} \times \text{min})^{-1}$ fue de 0.051, 0.048 y 0.070, a los 60 minutos de reacción, para los contaminantes 2-CIF, 3-CIF y 4-CIF, respectivamente. Los sistemas que emplean los catalizadores Fe₂O₃/SBA-15 mostraron actividades máximas de 1.55 a 1.89 veces mayor que la de los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 en la conversión de H₂O₂. La actividad máxima de conversión de peróxido de hidrógeno fue mayor cuando se degradó el contaminante 4-CIF utilizando Fe₂O₃/SBA-15.

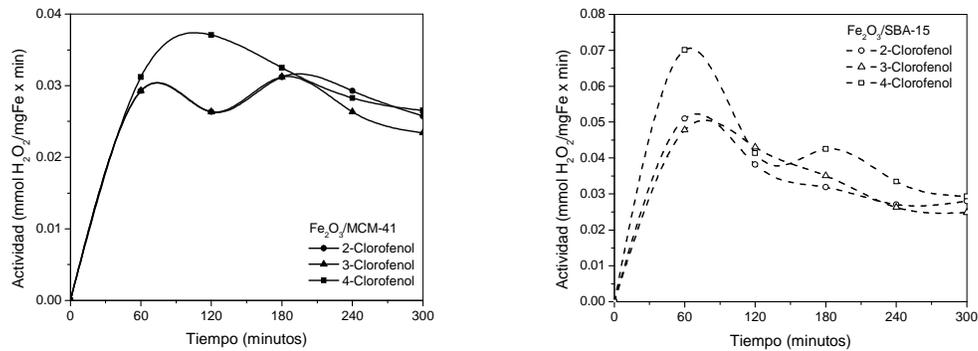


Figura 4.48. Actividad por miligramo de fase activa en la conversión de H₂O₂ con los catalizadores Fe₂O₃/MCM-41 (izquierda) y Fe₂O₃/SBA-15 (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.

Huang H.-H. *et al.* [76] reportaron cinéticas de primer orden para la descomposición de H₂O₂ sobre goetita, ferrihidrita y óxidos de hierro soportados. Estos experimentos fueron realizados utilizando 1000 mg/L de óxido de hierro, una concentración inicial de H₂O₂ de 5.88 mM y pH entre 5.9 y 8.4. La reacción se efectuó a 303 K. Estos autores obtuvieron una constante de

velocidad, k_{obs} , para la descomposición de peróxido de hidrógeno con ferrihidrita granular de $1.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Esta constante fue aproximadamente 2 y 3 órdenes de magnitud mayor que las de la goetita y hematita, respectivamente. La velocidad de descomposición de peróxido de hidrógeno bajo estas condiciones, a los 60 minutos de reacción, se estimó en $3.59 \times 10^{-5} \text{ M min}^{-1}$. Los mismos autores reportaron que la hematita tuvo una menor capacidad para descomponer al peróxido de hidrógeno pero que mostraba una mayor eficiencia en la descomposición catalítica de 2-CIF que la goetita y la ferrihidrita. Así, concluyeron que esto se debía a que la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presentaba una superficie menos hidrofílica lo que ocasionaba una mayor adsorción y oxidación del contaminante que del H_2O_2 .

Al graficar los datos $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]/ [\text{H}_2\text{O}_2]_0)$ versus tiempo, se observa que estos valores no se ajustan a una línea recta lo que indica que la descomposición del H_2O_2 , en presencia de los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, no sigue una cinética del tipo:

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k_{obs}[\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\ln([\text{H}_2\text{O}_2]/ [\text{H}_2\text{O}_2]_0) = -k_{obs}t$$

donde k_{obs} es la constante de velocidad de primer orden y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ son las concentraciones de peróxido de hidrógeno al tiempo t y al $t = 0$, respectivamente.

En este trabajo se determinó la velocidad de consumo de peróxido de hidrógeno en los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$) más contaminante, durante los primeros sesenta minutos de reacción. Estas velocidades se reportan en la tabla 4.9. La velocidad inicial de desaparición del H_2O_2 a $\text{pH} = 3.0$ fue de aproximadamente $3.9 \times 10^{-5} \text{ M min}^{-1}$ cuando se degrada el 2-CIF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ hasta $1.4 \times 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$ cuando se efectúa la fotocatalisis del 4-CIF con el material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$.

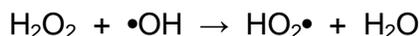
En la tabla 4.9 se advierte que la velocidad inicial de descomposición de peróxido de hidrógeno es inversamente proporcional al contenido de hierro en el soporte. Por lo tanto, se puede concluir que la dispersión del óxido de hierro es un factor importante en estas reacciones [76, 100]. Cabe mencionar que los radicales $\bullet\text{OH}$ no se producen por la disociación directa del H_2O_2 ya que éste no puede absorber luz visible [38].

Tabla 4.9. Valores de las velocidades iniciales M (mgFe min)^{-1} de consumo de peróxido de hidrógeno durante el tratamiento fotocatalítico, con diferentes catalizadores, de los compuestos fenólicos monoclorados.

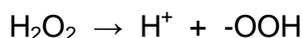
Reactivo	Catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$	Catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$
2-CIF	$3.90 \times 10^{-5} \pm 2.91 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-4} \pm 1.36 \times 10^{-5}$
3-CIF	$3.90 \times 10^{-5} \pm 2.78 \times 10^{-5}$	$6.37 \times 10^{-5} \pm 3.39 \times 10^{-5}$
4-CIF	$5.27 \times 10^{-5} \pm 1.75 \times 10^{-5}$	$1.40 \times 10^{-4} \pm 2.72 \times 10^{-5}$

El material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ muestra una mayor conversión inicial de peróxido de hidrógeno pero con una menor remoción de los compuestos 2-CIF y 3-CIF. Estos resultados indican un uso ineficiente del oxidante. Una posible

explicación podría estar relacionada al depósito del óxido en los microporos de la SBA-15. Este hecho permitiría un fácil acceso a las moléculas de oxidante y dificultaría la difusión de los clorofenoles. Debido a la cantidad de moléculas de peróxido de hidrógeno dentro de los poros, el radical ($\bullet\text{OH}$) reaccionaría con ellas según la siguiente ecuación química, que generalmente se emplea en sistemas catalíticos con exceso de oxidante:



El pH influye en la adsorción y la velocidad de fotodescomposición del H_2O_2 sobre la superficie de un óxido de metal. A mayor pH, la cantidad adsorbida y la velocidad de fotodescomposición aumentan [76]. A mayor adsorción de H_2O_2 , sobre la superficie del óxido, la transferencia de electrones ocurre con mayor facilidad. Pero a un pH demasiado alto, el H_2O_2 ($\text{pK}_a = 11.56$) se vuelve más inestable [38].



También está establecido que temperaturas mayores a 373 K provocan que el peróxido de hidrógeno se descomponga en agua y oxígeno, limitando la producción de radicales $\bullet\text{OH}$.

Los catalizadores soportados en materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15 poseen una gran densidad de grupos silanol superficiales. Carvalho *et al.* [79] demostraron, usando una serie de catalizadores mesoporosos M-MCM-41 (donde M = Fe, Ti, V, Cr, Mn o Co), que estos grupos silanol son responsables de la baja eficiencia del peróxido de hidrógeno en reacciones de oxidación. Además concluyeron que la gran hidrofiliidad de los materiales M-MCM-41 produce una mayor adsorción y descomposición del H_2O_2 [72, 79].

4.5.5. Mecanismo de reacción

Los siguientes mecanismos se sugieren basados en los productos de degradación reportados en la literatura y en los que probablemente se obtendrían basados en el conocimiento de los caminos de reacción de los clorofenoles.

La descomposición fotocatalítica de los clorofenoles podría proceder mediante radicales hidroxilos producidos por la descomposición del peróxido de hidrógeno.

En el 2-clorofenol, la adición del radical $\bullet\text{OH}$ al anillo aromático produciría la formación del radical clorodihidroxiciclo-hexadienil (CIDHCHD), el cual puede dar lugar a la clorohidroquinona si el radical se adiciona en la posición *para*, o al pirocatecol si lo hace en la posición *orto*. En la ruta alterna, el CIDHCHD puede ser transformado en 2-cloro-1,4-benzoquinona mediante la abstracción de H^+ y eliminación de agua.

En el caso del 4-CIF, éste primero es oxidado a hidroquinona y posteriormente a hidroxihidroquinona [34].

La posterior oxidación de los compuestos aromáticos intermediarios ocasiona la apertura del anillo y la formación de ácidos carboxílicos y ácidos carboxílicos hidroxilados.

El mecanismo sugerido ha sido respaldado porque se sabe que los radicales hidroxilo son capaces de romper los anillos aromáticos de la clorobenzoquinona y de otros productos hidroxilados, lo que resulta en la formación de ácidos maleicos, fumáricos y ácidos orgánicos más sencillos (mediante descarboxilación) que incluyen el ácido acético, fórmico, glioxílico y oxálico. Estos ácidos orgánicos de bajo peso molecular gradualmente se mineralizan a dióxido de carbono, el producto final de la descomposición de un compuesto orgánico.

5. CONCLUSIONES

Las pruebas realizadas confirman que los materiales preparados corresponden a la MCM-41 y a la SBA-15. La MCM-41 presenta una mayor área superficial pero menores volumen total de poro, tamaño de poro y espesor de pared que la SBA-15. El método de preparación de la SBA-15 es más sencillo que el de la MCM-41.

Al efectuar la impregnación, se incorporan mayores porcentajes de hierro en el soporte MCM-41. En relación al tipo de sal la incorporación de hierro siguió el siguiente orden: $\text{FeCl}_3 > \text{Fe(III)AcAc} > \text{FeSO}_4$.

La cantidad de hierro incorporada no provoca modificaciones estructurales de los materiales. Además, en ningún caso se detectó la aparición de fases cristalinas de óxido de hierro.

El bajo porcentaje de hierro incorporado en ambos soportes podría deberse a que la impregnación se efectuó a un $\text{pH} > 2$. Un pH menor evitaría la polimerización de la especie $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, proceso que impide la incorporación del Fe dentro de los canales del soporte. Además es necesario controlar el pH de la solución para evitar la destrucción de la matriz mesoporosa por la hidrólisis de las uniones Si-O-Si. Asimismo, la menor cantidad de grupos silanoles superficiales en la SBA-15, con respecto a la MCM-41, pudieran ser las causas de la menor incorporación de hierro en este soporte.

La impregnación del soporte MCM-41 con las sales inorgánicas provocó la disminución del diámetro de poro y el incremento del espesor de la pared de estos materiales. No se observaron cambios en estos valores cuando se utilizó como precursor el Fe(III)AcAc. El diámetro de poro de los materiales SBA-15 permanece sin cambio cuando se le modifica con estas sales.

Los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, impregnados con las diferentes sales, parecen modificar su polaridad de diferente manera: la sal Fe(III)AcAc aumenta la hidrofiliidad de la superficie de la MCM-41 mientras que las sales inorgánicas la disminuyen. Cuando se evalúan los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ se dificulta establecer el efecto que tiene cada sal sobre las propiedades superficiales de la SBA-15.

Las NPs de óxido de hierro, cuando los soportes se impregnan con los precursores Fe(III)AcAc y FeCl_3 , se incorporan tanto en el interior de los poros como en la superficie externa del soporte. Al impregnar con FeSO_4 , las partículas que se incorporan en el interior de los mesoporos (y/o microporos en el caso de la SBA-15) podrían estar bloqueando algunos de ellos.

En ambos soportes, cuando se impregna con FeSO_4 , el hierro se encuentra principalmente en forma de iones Fe^{3+} aislados en $[\text{FeO}_4]$.

La brecha de energía de la banda prohibida de los materiales $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ disminuye a mayor carga de hierro. En el caso del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, impregnado con Fe(III)AcAc, no se cumple esta relación ya que

tiene la menor brecha de energía aunque no presenta la mayor carga de hierro. Este resultado puede atribuirse a la presencia de partículas de óxido de hierro de mayor tamaño.

Al efectuar las pruebas fotocatalíticas con los seis diferentes catalizadores, se encontró que con el material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ modificado con la sal FeCl_3 se logran los mejores resultados. Al utilizar los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ la elección entre la sal orgánica y el FeCl_3 , no es tan evidente ya que los resultados fotocatalíticos son similares. Lo expuesto en este párrafo así como el menor costo del FeCl_3 influyeron en la selección de esta sal como precursora de las nanopartículas de óxido de hierro.

Los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, impregnados con la sal FeCl_3 , se emplearon para eliminar a cada uno de los fenoles monoclorados. La remoción de los contaminantes con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ siguió el siguiente orden: 3-CIF > 4-CIF > 2-CIF. El orden de degradación fue 4-CIF > 3-CIF > 2-CIF cuando se utilizó el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$. El óxido de hierro soportado en MCM-41 mostró menor actividad catalítica en la remoción de 4-CIF que el óxido soportado en SBA-15.

Tomando en consideración el hierro incorporado, la remoción de DQO con ambos tipos de catalizadores siguió el siguiente orden: 2-CIF > 4-CIF > 3-CIF. La remoción de DQO por mg de hierro fue notablemente superior cuando se degradó el contaminante 2-CIF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$.

Considerando el hierro incorporado, la conversión de peróxido de hidrógeno es mayor en los sistemas que emplean los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$. El orden según el consumo de oxidante, para ambos catalizadores, fue 4-CIF > 2-CIF > 3-CIF. El consumo de H_2O_2 fue notablemente superior cuando se degradó el contaminante 4-CIF con el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$.

Las velocidades iniciales de descomposición del peróxido de hidrógeno son mayores cuando se emplea el catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ pero el oxidante no se utiliza de manera eficiente ya que la cantidad consumida no corresponde con la cantidad eliminada de contaminante (y/o subproductos).

La interacción FeCl_3 -MCM-41 produjo NPs de Fe_2O_3 de mayor tamaño lo que provocó un mejor desempeño fotocatalítico. Por lo anterior, se afirma que el sistema de poro del soporte MCM-41 influyó en la actividad catalítica de estos materiales.

La posición del grupo sustituyente parece estar influyendo en la menor actividad catalítica del catalizador $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ durante la degradación del 4-CIF.

El contaminante 2-CIF fue más difícil de remover con ambos catalizadores. Esto quizá porque los compuestos intermediarios muestran una mayor competencia por los sitios activos.

GLOSARIO DE ABREVIACIONES

(PEO) _x (PPO) _y (PEO) _x	Copolímero de tres bloques de óxido de etileno y propileno
2-CIF	2-clorofenol
3-CIF	3-clorofenol
4-CC	4-clorocatecol
4-CIF	4-clorofenol
A	Moléculas aceptoras
a ₀	Distancia entre los centros de dos poros contiguos
ACAC	Acetilacetato de hierro(III)
AMS-n	Sílice mesoporosa ahormada con surfactante aniónico
BC	Banda de conducción
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
BQ	Benzoquinona
BV	Banda de valencia
C	Concentración del contaminante
CIDHCHD	Clorodihidroxiciclo-hexadienil
CLS	Cristal líquido silicotrópico
CLS	Cristal líquido silicotrópico
cmc	Concentración micelar crítica
CMK-n	Carbono mesoporoso ordenado
COT o TOC	Carbono orgánico total
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
D	Moléculas donadoras
d _{hkl}	Espaciado interplanar
D _p	Diámetro de poro
DQO	Demanda química de oxígeno
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
e	Espesor de pared
e ⁻	Electrones en la banda de conducción
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EDX	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
E _g	Ancho de banda óptico
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EPA	Agencia de protección ambiental
FDU	Material silíceo mesoporoso
FQE	Eficiencia cuántica formal
FSM-n	Material mesoporoso de láminas dobladas
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier
FWHM	Anchura a media altura
h	Constante de Planck
h ⁺	Huecos en la banda de valencia
HBQ	Hidroxibenzoquinona
HCHD	Hidroxiciclohexadienil
HHQ	Hidroxihidroquinona
HMS	Material mesoporoso hexagonal
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
HQ	Hidroquinona

HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
I ⁻	Anión silicato
I ⁺	Catión silicato
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
K	Constante de adsorción
k	Constante de velocidad de reacción
K _a	Constante de disociación ácida
KIT	Material con canales desordenados interconectados en una red tridimensional
K-M	Función Kubelka-Munk
k _{obs}	Constante de velocidad observada
K _{ow}	Coefficiente de partición octanol-agua
LC	Cristal líquido
LCT	Mecanismo de templado de cristal líquido
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
m	Tipo de transición óptica
M ⁺	Catión de metal
M41S	Tamices moleculares mesoporosos
MCM-41	Material mesoporoso con arreglo de poros hexagonal
MCM-48	Material mesoporoso con arreglo de poros cúbico
MCM-50	Material mesoporoso con arreglo de poros laminar
MSU	Material con mesoporos desordenados
NF	Nivel de Fermi
NPs	Nanopartículas
Ø _{global}	Rendimiento cuántico global
P. E.	Punto de ebullición
P. F.	Punto de fusión
P/P ₀	Presiones relativas
P123	Copolímero Pluronic 123
P6mm	Grupo de simetría hexagonal
PAO	Procesos avanzados de oxidación
pH _{pzc}	pH en el punto de carga cero
pK _a	Constante de acidez
PLS	Estructuras pilaradas
ppm	Partes por millón
PPO	Óxido de polipropileno
PSD	Distribución de tamaño de mesoporo
RMN	Resonancia magnética nuclear
S ⁻	Surfactante aniónico
S ⁺	Surfactante catiónico
SAXS	Dispersión de rayos X a bajo ángulo
SBA-15	Material mesoporoso con arreglo de poros hexagonal
SBA-16	Material mesoporoso con arreglo cúbico
S _{BET}	Área superficial BET
S _{EXT}	Área superficial externa
S _P	Área de mesoporos primarios
S _μ	Área de microporos
TEM o MET	Microscopia de transmisión de electrones
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TMS	Óxidos de metales de transición mesoporosos

USEPA	Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos
UV	Radiación ultravioleta
UVV	Ultravioleta de vacío
Vis	Radiación visible
V _P	Volumen de mesoporos primarios
V _S	Volumen de mesoporos secundarios
V _T	Volumen total de poros
V _μ	Volumen de microporo
XRF	Fluorescencia de rayos X
ξ	Eficiencia fotónica

LISTA DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Número	Título	
	INTRODUCCIÓN	
Figura 1.1	Disponibilidad promedio de agua en diversos países ($\text{m}^3/\text{hab}/\text{año}$)...	1
Figura 1.2	Evolución de la disponibilidad del agua en México ($\text{m}^3/\text{hab}/\text{año}$)....	2
Figura 1.3	Usos Consuntivos del agua en México.....	2
	ANTECEDENTES	
Figura 2.1	Nanopartículas de óxido de hierro soportadas en SiO_2 mesoporoso.	9
Figura 2.2	Esquema de los métodos de funcionalización de materiales mesoporosos.....	9
Figura 2.3	Compuestos fenólicos monoclorados.....	13
Figura 2.4	Tecnologías para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.....	24
Figura 2.5	Representación de los procesos fotoquímicos que ocurren en la partícula del catalizador.....	26
	METODOLOGÍA	
Figura 3.1	Síntesis del material SBA-15.....	40
Figura 3.2	Diversas formas de modificación del soporte mesoporoso y las sales de hierro que se utilizaron como precursoras de las nanopartículas de óxido de hierro.....	41
	RESULTADOS	
Figura 4.1	Resultados de DRX del soporte MCM-41.....	48
Figura 4.2	Isotermas de adsorción y diámetros de poro del material MCM-41 calcinado.....	49
Figura 4.3	Micrografía de la MCM-41 calcinada, de izquierda a derecha, vista transversal y longitudinal.....	50
Figura 4.4	Representación de enlaces: individual, de hidrógeno y geminal.....	51
Figura 4.5	Resultados de DRX del soporte MCM-41 y materiales modificados mediante impregnación con diferentes precursores de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl_3) y 0.12% (FeSO_4).....	53
Figura 4.6	Isotermas de fisisorción de N_2 del material MCM-41 e impregnaciones, con hierro proveniente de diferentes sales. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl_3) y 0.12% (FeSO_4). Inserto: isotermas en la región P/P_0 de 0.27 – 0.42..	55
Figura 4.7	Distribuciones de poro para el soporte MCM-41 e impregnaciones, con diferentes sales, de este material. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl_3) y 0.12% (FeSO_4).....	57
Figura 4.8	Micrografías, vista transversal y longitudinal, de la MCM-41 y de los materiales impregnados con diferentes precursores de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl_3) y 0.12% (FeSO_4).....	59
Figura 4.9	Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales obtenidos mediante la impregnación de la MCM-41 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78%	

	(FeCl ₃) y 0.12% (FeSO ₄).....	60
Figura 4.10	Absorbancia óptica, estimada mediante la función Kubelka-Munk, de los materiales obtenidos por impregnación de la MCM-41 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl ₃) y 0.12% (FeSO ₄).....	61
Figura 4.11	Coefficiente de absorción, estimado mediante la función Kubelka-Munk, de los materiales obtenidos por impregnación de la MCM-41 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl ₃) y 0.12% (FeSO ₄).....	62
Figura 4.12	Resultados de DRX del soporte SBA-15.....	64
Figura 4.13	Isotermas de adsorción y diámetros de poro del material SBA-15 calcinado.....	65
Figura 4.14	Micrografía de la SBA-15 calcinada, de izquierda a derecha, vista transversal y longitudinal.....	66
Figura 4.15	Resultados de DRX del soporte SBA-15 y del material modificado por impregnación con acetilacetato de hierro(III). Carga de hierro en el material: 0.55%.....	67
Figura 4.16	Resultados de DRX de materiales SBA-15 modificados mediante impregnación con diferentes precursores de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl ₃) y 0.14% (FeSO ₄).....	68
Figura 4.17	Isotermas de fisisorción de N ₂ del material SBA-15 e impregnaciones, con hierro proveniente de diferentes sales. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl ₃) y 0.14% (FeSO ₄).....	70
Figura 4.18	Distribuciones de poro para el soporte SBA-15 e impregnaciones, con diferentes sales, de este material. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl ₃) y 0.14% (FeSO ₄).....	71
Figura 4.19	Micrografías de la SBA-15 y de los materiales impregnados con diferentes precursores de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl ₃) y 0.14% (FeSO ₄).....	73
Figura 4.20	Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales obtenidos mediante la impregnación de la SBA-15 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl ₃) y 0.14% (FeSO ₄).....	74
Figura 4.21	Absorbancia óptica, estimada mediante la función Kubelka-Munk, de los materiales SBA-15 (inserto) e impregnados con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl ₃) y 0.14% (FeSO ₄).....	75
Figura 4.22	Coefficiente de absorción, estimado mediante la función Kubelka-Munk, de los materiales obtenidos por impregnación de la SBA-15 con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl ₃) y 0.14% (FeSO ₄).....	75
Figura 4.23	Espectro de emisión de la lámpara utilizada en el proceso fotocatalítico.....	77
Figura 4.24	Determinación de parámetros óptimos en la mineralización del 4-clorofenol, utilizando el catalizador Fe ₂ O ₃ /SBA-15 obtenido con la sal FeCl ₃	78
Figura 4.25	Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador Fe ₂ O ₃ /MCM-41, obtenido	

	con la sal Fe(III)AcAc. Carga de hierro en el material: 0.95%.....	79
Figura 4.26	Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador Fe ₂ O ₃ /MCM-41, obtenido con la sal FeCl ₃ . Carga de hierro en el material: 1.78%.....	80
Figura 4.27	Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador Fe ₂ O ₃ /MCM-41, obtenido con la sal FeSO ₄ . Carga de hierro en el material: 0.12%.....	81
Figura 4.28	Monitoreo de contaminantes que absorben a 279 nm durante la fotocatalisis del 4-CIF con catalizadores Fe ₂ O ₃ /MCM-41, obtenidos con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl ₃) y 0.12% (FeSO ₄).....	82
Figura 4.29	Monitoreo de la concentración del 4-CIF, mediante la técnica de la 4-aminoantipirina, durante el proceso fotocatalítico con los catalizadores Fe ₂ O ₃ /MCM-41 obtenidos con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.95% (Fe(III)AcAc), 1.78% (FeCl ₃) y 0.12% (FeSO ₄).....	82
Figura 4.30	Conversión y actividad por miligramo de fase activa de los catalizadores Fe ₂ O ₃ /MCM-41, obtenidos con diferentes sales de hierro, durante el proceso fotocatalítico del 4-CIF.....	83
Figura 4.31	Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador Fe ₂ O ₃ /SBA-15, obtenido con la sal Fe(III)AcAc. Carga de hierro en el material: 0.55%.....	85
Figura 4.32	Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador Fe ₂ O ₃ /SBA-15, obtenido con la sal FeCl ₃ . Carga de hierro en el material: 1.09%.....	85
Figura 4.33	Espectros de absorción adquiridos durante la degradación fotocatalítica del 4-CIF con el catalizador Fe ₂ O ₃ /SBA-15, obtenido con la sal FeSO ₄ . Carga de hierro en el material: 0.14%.....	86
Figura 4.34	Monitoreo de contaminantes que absorben a 279 nm durante la fotocatalisis del 4-CIF con catalizadores Fe ₂ O ₃ /SBA-15, obtenidos con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl ₃) y 0.14% (FeSO ₄).....	87
Figura 4.35	Monitoreo de la concentración del 4-CIF, mediante la técnica de la 4-aminoantipirina, durante el proceso fotocatalítico con los catalizadores Fe ₂ O ₃ /SBA-15 obtenidos con diferentes sales de hierro. Carga de hierro en el material: 0.55% (Fe(III)AcAc), 1.09% (FeCl ₃) y 0.14% (FeSO ₄).....	88
Figura 4.36	Conversión y actividad por miligramo de fase activa de los catalizadores Fe ₂ O ₃ /SBA-15, obtenidos con diferentes sales de hierro, durante el proceso fotocatalítico del 4-CIF.....	89
Figura 4.37	Monitoreo del pH durante el proceso fotocatalítico de los fenoles monoclorados empleando los catalizadores Fe ₂ O ₃ /MCM-41 y Fe ₂ O ₃ /SBA-15 obtenidos con la sal FeCl ₃ . Carga de hierro en el material: Fe ₂ O ₃ /MCM-41 (1.78%) y Fe ₂ O ₃ /SBA-15 (1.09%).....	92
Figura 4.38	Monitoreo de la absorción durante la fotocatalisis de los fenoles monoclorados empleando los catalizadores Fe ₂ O ₃ /MCM-41 y Fe ₂ O ₃ /SBA-15 obtenidos con la sal FeCl ₃ . Carga de hierro en el material: Fe ₂ O ₃ /MCM-41 (1.78%) y Fe ₂ O ₃ /SBA-15 (1.09%).....	94
Figura 4.39	Monitoreo de la concentración del contaminante, mediante la técnica de la 4-aminoantipirina durante el proceso fotocatalítico	

	efectuado con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenidos con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (1.78%) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (1.09%).....	95
Figura 4.40	Conversión por miligramo de fase activa con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados...	95
Figura 4.41	Actividad por miligramo de fase activa con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.	96
Figura 4.42	Monitoreo de la demanda química de oxígeno (DQO) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos monoclorados con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenidos con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (1.78%) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (1.09%).....	97
Figura 4.43	Demanda química de oxígeno (DQO) atribuida a los subproductos de reacción generados durante el proceso fotocatalítico de los compuestos monoclorados con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenidos con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (1.78%) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (1.09%).....	98
Figura 4.44	Remoción de DQO por miligramo de fase activa con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.....	99
Figura 4.45	Actividad en la remoción de DQO por miligramo de fase activa con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.....	99
Figura 4.46	Monitoreo de la concentración de peróxido de hidrógeno durante el proceso fotocatalítico de los compuestos monoclorados con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$, obtenidos con la sal FeCl_3 . Carga de hierro en el material: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (1.78%) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (1.09%).....	100
Figura 4.47	Conversión de H_2O_2 por miligramo de fase activa con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.....	101
Figura 4.48	Actividad por miligramo de fase activa en la conversión de H_2O_2 con los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (izquierda) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ (derecha) durante el proceso fotocatalítico de los compuestos fenólicos monoclorados.....	101
	APÉNDICE	
Figura A.1	Ejemplos de sólidos microporosos, mesoporosos y macroporosos...	125
Figura A.2	Mecanismo de templado de cristal líquido.....	133
Figura B.1	Posición relativa de los bordes de conducción y de valencia de algunos semiconductores.....	142
Figura B.2	Esquema de la estructura de bandas para un material aislante, conductor y semiconductor.....	143
Figura B.3	Semiconductores intrínsecos y extrínsecos (tipo n y tipo p).....	144
Figura B.4	Procesos químicos en el semiconductor durante la irradiación con	

	energía suficiente para provocar la formación del par electrón-hueco.....	146
Figura B.5	Procesos de fotocorrosión en un semiconductor: (a) material estable, (b) material inestable anódica y catódicamente, (c) material inestable anódicamente, (d) material inestable catódicamente.....	149
Figura C.1	Orientación espacial de los orbitales d.....	152
Figura C.2	Disposición de cargas negativas sobre los ejes cartesianos.....	153
Figura C.3	Arreglos correspondientes al Fe^{2+} de alto y bajo espín.....	153
Figura C.4	Representación de la energía de los orbitales atómicos y moleculares.....	154
Figura C.5	Estructura cristalina del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (las esferas grandes corresponden a los átomos de oxígeno y las pequeñas a los átomos de hierro).	160

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Comisión Nacional del Agua; Programa nacional hídrico 2007 – 2012; Semarnat (2008) 1 – 158.
- 2 Klabunde K.J. and Richards R. M. (2009). Nanoscale materials in chemistry. Editorial Wiley. United States of America. 790 pp.
- 3 Gupta A. K. And Gupta M.; Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications; *Biomaterials* 26 (2005) 3995 – 4021.
- 4 Stroyuk A. L.; Sobran I. V. and Kuchmiy S. Y.; Photoinitiation of acrylamide polymerization by Fe₂O₃ nanoparticles; *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry* 192 (2007) 98 -104.
- 5 Chirita M. and Grozescu I.; Fe₂O₃-nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications; *Chem. Bull. "Politehnica"* 54(68) 2009 1 – 8.
- 6 Hsien Y.-H.; Chang C.-F.; Chen Y.-H. and Cheng S.; Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves; *Applied catalysis B: Environmental* 31 (2001) 241 – 249.
- 7 Chaliha S. And Bhattacharyya K. G.; Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM-41; *Chemical engineering journal*; doi: 10.1016/j.cej.2007.09.006.
- 8 Yang H. G.; Sun C. H.; Qiao S. Z.; Zou J.; Liu G.; Smith S. C.; Cheng H. M. and Lu G. Q.; Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets; *Nature* 453 (2008) 638 – 642.
- 9 Selloni A.; Anatase shows its reactive side; *Nature materials* 7 (2008) 613 - 615.
- 10 Matsushita S. I.; Miwa T.; Tryk D. A. and Fujishima A.; New mesostructured porous TiO₂ surface prepared using a two-dimensional array-base template of silica particles; *Langmuir* 14(22) (1998) 6441 – 6447.
- 11 Yang H.; Deng Y.; and Du C.; Síntesis and optical properties of mesoporous MCM-41 containing doped TiO₂ nanoparticles; *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* 339 (2009) 111 – 117.
- 12 Moller, K. and Bein, T.; Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts; *Chem. Mater.* 10 (10) (1998) 2950 - 2963.
- 13 Martínez F., Calleja G., Melero J. A. and Molina R.; Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol; *Applied catalysis B: Environmental* 70 (2007) 452 – 460.
- 14 Montiel-Palacios E.; Medina-Mendoza A. K.; Sampieri A.; Angeles-Chávez C.; Hernández-Pérez I. And Suárez-Parra R.; Photo-catalysis of phenol derivatives with Fe₂O₃ nanoparticles dispersed on SBA-15; *Journal of ceramic processing research* 10 (4) (2009) 548 – 552.
- 15 Beyers E.; Biermans E.; Ribbens S.; De Witte K.; Mertens M.; Meynen V.; Bals S.; Van Tendeloo G.; Vansant E. F. and Cool P.; Combined TiO₂/SiO₂ mesoporous photocatalysts with location and phase controllable TiO₂ nanoparticles; *Applied catalysis B: Environmental* 88 (2009) 515 – 524.
- 16 Wang Y.M.; Wu Z. Y. and Zhu J. H.; Surface functionalization of SBA-15 by the solvent-free method; *Journal of solid state chemistry* 177 (2004) 3815 – 3823.
- 17 Agency for toxic substances, disease registry (ATSDR) (1999) Toxicological profile for chlorophenols. US Department of health and human services, public health service, Atlanta.
- 18 Peiró A. M.; Ayllón J. A.; Peral J. and Doménech X.; TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds; *Applied*

- catalysis B: Environmental 30 (2001) 359 – 373.
- 19 Oller I.; Malato S.; Sánchez-Pérez J. A.; Gernjak W.; Maldonado M. I.; Pérez-Estrada L. A.; and Pulgarín C.; A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale; *Catalysis today* 122 (2007) 150 – 159.
 - 20 Blesa M. A. Y Sánchez B. (eds). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas (CIEMAT), Madrid (2004).
 - 21 Melero J. A.; Calleja G.; Martínez F.; Molina R. and Pariente M. I.; Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: an efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions; *Chemical engineering journal* 131 (2007) 245 – 256.
 - 22 Pérez-Moya M.; Graells M.; del Valle L. J.; Centelles E. and Mansilla H. D.; Fenton and foto-Fenton degradation of 2-chlorophenol: multivariate análisis and toxicity monitoring; *Catálisis today* 124 (2007) 163 -171.
 - 23 Krutzler T.; Fallmann H.; Maletzky P.; Bauer R.; Malato S. and Blanco J.; Solar driven degradation of 4-chlorophenol; *Catalysis today* 54 (1999) 321 -327.
 - 24 Farias J.; Albizzati E. D. and Alfano O. M.; Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid combined effects of temperature and iron concentration; *Catalysis today* 144 (2009) 117 -123.
 - 25 Marugán J.; López-Muñoz M.-J.; Van Grieken R. and Aguado J.; Photocatalytic decolorization and mineralization of dyes with nanocrystalline TiO₂/SiO₂ materials; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7605 – 7610.
 - 26 Karunakaran C. and Dhanalakshmi R.; Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight; *Solar energy materials & solar cells* 92 (2008) 1315 – 1321.
 - 27 Bahnemann D.; Photocatalytic water treatment: solar energy applications; *Solar energy* 72 (2004) 445 – 459.
 - 28 Jerez Delgado, D.; (2012); Crecimiento y caracterización de micro y nanoestructuras de óxidos de hierro y estaño, Tesis de maestría, Madrid, Universidad Complutense de Madrid.
 - 29 Parida K. M. and Parija S.; Photocatalytic degradation of phenol under solar radiation using microwave irradiated zinc oxide; *Solar energy* 80 (2006) 1048 – 1054.
 - 30 Gumy D.; Rincon A. G.; Hajdu R.; and Pulgarin C.; Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study; *Solar energy* 80 (2006) 1376 – 1381.
 - 31 Alhakimi G.; Gebril S. And Studnicki L. H.; Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater; *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 157 (2003) 103 – 109.
 - 32 Kilic M. and Cinar Z.; Hydroxyl radical reactions with 4-chlorophenol as a model for heterogeneous photocatalysis; *Journal of molecular structure: Theochem* (2007) 1 – 24.
 - 33 Sagawe G.; Brandi R. J.; Bahnemann D.; Cassano A. E.; Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination: A simplified analysis for n-steps flow reactors with recirculation; *Solar Energy* 79 (2005) 262 – 269.
 - 34 Moonsiri M.; Rangsunvigit P.; Chavadej S. and Gulari E.; Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products; *Chemical Engineering Journal* 97 (2004) 241 – 248.

- 35 Palmisano G.; Addamo M.; Augugliaro V.; Caronna T.; Di Paola A. García López E.; Loddo V.; Marci G.; Palmisano L. and Schiavello M.; Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis; *Catalysis today* 122 (2007) 118 – 127.
- 36 Mills A.; Wang J. and Ollis D. F.; Dependence of the kinetics of liquid-phase photocatalyzed reactions on oxygen concentration and light intensity; *Journal of catalysis* 243 (2006) 1 – 6.
- 37 Ollis D. F.; Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach; *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2439 – 2444.
- 38 Li X.; Chen C. and Zhao J.; Mechanism of photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ surfaces under visible light irradiation; *Langmuir* 17 (2001) 4118 – 4122.
- 39 De Stefanis A.; Kaciulis S. And Pandolfi L.; Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials; *Microporous and Mesoporous Materials* 99 (2007) 140 – 148.
- 40 Fellenz N. A.; Marchetti S. G.; Bengoa J. F.; Mercader R. C. And Stewart S. J.; Synthesis and magnetic characterization of magnetite particles embedded in mesoporous MCM-41; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 306 (2006) 30 – 34.
- 41 Choi J.-S.; Yoon S.-S.; Jang S.-H. and Ahn W.-S.; Phenol hydroxylation using Fe-MCM-41 catalysts; *Catalysis Today* 111 (2006) 280 – 287.
- 42 Lázár K.; Szegedi A.; Pál-Borbély G.; Kotasthane A. N. And Fejes P.; Changes in states of substituted iron in microporous (MFI analogue) and mesoporous (MCM-41) hosts exposed to redox conditions; *Catalysis Today* 110 (2005) 239 – 246.
- 43 Bengoa J. F.; Cagnoli M. V.; Gallegos N. G.; Alvarez A. M.; Moggi L. V.; Moreno M. S. And Marchetti S. G.; Iron oxide nanoparticles inside the MCM-41 channels: study of the structural stability of the support; *Microporous and Mesoporous Materials* 84 (2005) 153 – 160.
- 44 Amama P. B.; Lim S.; Ciuparu D.; Yang Y.; Pfefferle and Haller G. L.; Synthesis, characterization, and stability of Fe-MCM-41 for production of carbon nanotubes by acetylene pyrolysis; *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2645 – 2656.
- 45 Decyk P.; Tredja M. and Ziolk M.; Iron containing mesoporous solids: preparation, characterisation, and surface properties; *C. R. Chimie* 8 (2005) 635 – 654.
- 46 Nesterenko N. S.; Ponomoreva O. A.; Yuschenko V. V.; Ivanova I. I.; Testa F.; Di Renzo F. And Fajula F.; Dehydrogenation of ethylbenzene and isobutane over Ga- and Fe-containing mesoporous silicas; *Applied Catalysis A: General* 254 (2003) 261 – 272.
- 47 Kohn R. And Froba M.; Investigations of reactivity and magnetic properties of nanostructured iron oxide within mesoporous silica materials; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1673 – 1682.
- 48 Wang Y.; Zhang Q.; Shishido T. And Takehira K.; Characterizations of iron-containing MCM-41 and its catalytic properties in epoxidation of styrene with hydrogen peroxide; *Journal of Catalysis* 209 (2009) 186 – 196.
- 49 Bourlinos A. B.; Simopoulos A.; Boukos N.; and Petridis D.; Magnetic modification of the external surfaces in the MCM-41 porous silica: synthesis, characterization and functionalization; *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7432 – 7437.
- 50 Schuth F.; Wingen A.; and Sauer J.; Oxide loaded ordered mesoporous oxides for catalytic applications; *Microporous and Mesoporous Materials* 44 – 45 (2001) 465 – 476.
- 51 Dapurkar S. E.; Badamali S. K. and Selvam P.; Nanosized metal oxides in the

- mesopores of MCM-41 and MCM-48 silicates; *Catalysis Today* 68 (2001) 63– 68.
- 52 Stockenhuber M.; Joyner R. W.; Dixon J. M.; Hudson M. J. And Grubert G.; Transition metal containing mesoporous silicas – redox properties, structure and catalytic activity; *Microporous and Mesoporous Materials* 44 – 45 (2001) 367 – 375.
- 53 Wang X.; Jia J.; Zhao L. And Sun T.; Mesoporous SBA-15 supported iron oxide: a potent catalyst for hydrogen sulfide removal; *Water Air Soil Pollut* 193 (208) 247 – 257.
- 54 Liu C.-Y.; Chen C.-F.; Leu J.-P. And Lin Y.-C.; Iron oxide nanoparticles within the pore system of mesoporous SBA-15 in different acidity: the synthesis and characterization; *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 43 (2007) 47 – 51.
- 55 Kumar M. S.; Pérez-Ramírez J.; Debbagh M. N.; Smarsly B.; Bentrup U. And Brückner A.; Evidence of the vital role of the pore network on various catalytic conversions of N₂O over Fe-silicalite and Fe-SBA-15 with the same iron constitution; *Applied Catalysis B: environmental* 62 (2006) 244 – 254.
- 56 Wang Y.; Yang W.; Yang L.; Wang X. And Zhang Q.; Iron-containing heterogeneous catalysts for partial oxidation of methane and epoxidation of propylene; *Catalysis Today* 117 (2006) 156 – 162.
- 57 Tsoncheva T.; Rosenholm J.; Teixeira C. V.; Dimitrov M.; Linden M. And Minchev C.; Preparation, characterization and catalytic behavior in methanol decomposition of nanosized iron oxide particles within large pore ordered mesoporous silicas; *Microporous and Mesoporous Materials* 89 (2006) 209 -218.
- 58 Sun Y.; Walspurger S.; Tessonnier J.-P.; Louis B. and Sommer J.; Highly dispersed iron oxide nanoclusters supported on ordered mesoporous SBA-15: a very active catalyst for Friedel-Crafts alkylations; *Applied Catalysis A: general* 300 (2006) 1 – 7.
- 59 Martínez F.; Calleja G.; Melero J. A. and Molina R.; Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst; *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 181 – 190.
- 60 Kustrowski P.; Chmielarz L.; Dziembaj R.; Cool P. And Vansant E. F.; Dehydrogenation of ethylbenzene with nitrous oxide in the presence of mesoporous silica materials modified with transition metal oxides; *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 330 – 336.
- 61 Gu J. L.; Shi J.; Xiong L.; Chen H. and Ruan M.; A new strategy to incorporate highly dispersed nanoparticles into the pore channels of mesoporous silica thin films; *Microporous and Mesoporous Materials* 74 (2004) 199 – 204.
- 62 Byambajav E. And Ohtsuka Y.; Hydrocracking of asphaltene with metal catalysts supported on SBA-15; *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 195 – 204.
- 63 Nozaki C.; Lugmair C. G.; Bell A. T. And Tilley T. D.; Synthesis, characterization, and catalytic performance of single-site iron(III) centers on the surface of SBA-15 silica; *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13194 – 13203.
- 64 Sampieri A., (2005), “Synthèse de catalyseurs à base de sulfures de molybdène et níkel-molybdène supportés sur oxydes mésoporeux MCM-41 et SBA-15. Application en hydrodésulfuration”, Tesis de doctorado en Química, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI.
- 65 Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., and Schlenker J. L.; A New family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates; *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (27) (1992) 10834 – 10843.
- 66 Kruk M.; Jaroniec M. and Sayari A.; Influence of hydrothermal restructuring

- conditions on structural properties of mesoporous molecular sieves; *Microporous and mesoporous materials* 27 (1999) 217 – 229.
- 67 Zhao D.; Huo Q.; Feng J.; Chmelka B. F. and Stucky G. D.; Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable mesoporous silica structures; *J. Am. Chem. Soc.* 120(24) (1998) 6024 – 6036.
- 68 Lin H.-P.; Mou C.-Y. and Liu S.-B.; Ammonia hydrothermal treatment on mesoporous silica structure synthesized from acidic route; *Chemistry letters* (1999) 1341 – 1342.
- 69 Zhao D.; Feng J.; Huo Q.; Melosh N.; Fredrickson G. H.; Chmelka B. F. and Stucky G. D.; Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores; *Science* 279 (1998) 548 – 552.
- 70 Zhao D.; Yang P.; Melosh N.; Feng J.; Chmelka B. F. and Stucky G. D.; Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures; *Adv. Matter.* 10(16) (1998) 1380 – 1385.
- 71 Ciesla, U. and Schuth, F.; Ordered mesoporous materias; *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 131 – 149.
- 72 Trong On D. et al.; Perspectives in catalytic applications of mesostructured material; *Applied catalysis A: General* 253 (2003) 545 – 602.
- 73 Rodríguez J.; Candal R. J.; Solís J.; Estrada W. y Blesa M. A.; El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones; *Solar safe water*; 135 - 152.
- 74 Bakardjieva S.; Stengl V.; Subrt J.; Houskova V.; Kalenda P.; Photocatalytic efficiency of iron oxides: degradation of 4-chlorophenol; *Journal of physics and chemistry of solids* 68 (2007) 721 – 724.
- 75 Thomas J. M.; Terasaki O.; Gai P. L.; Zhou W. And González-Calbet J.; Structural elucidation of microporous and mesoporous catalysts and molecular sieves by high-resolution electron microscopy; *Acc. Chem. Res.* 34(7) (2001) 583 – 594.
- 76 Huang H.-H., Lu M.-C. and Chen J.-N.; Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides; *Wat. Res.* 35(9) (2001) 2291 – 2299.
- 77 Vartuli J. C., Schmitt K. D., Kresge C. T., Roth W. J., Leonowicz M. E., McCullen S. B., Hellring S. D., Beck J. S., Schlenker J. L., Olson D. H., and Sheppard E. W.; Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid – crystal phases and mechanistic implications; *Chem. Mater.* 6 (1994) 2317 – 2326.
- 78 Liu J., Kim A. Y., Virden J. W., and Bunker B. C.; Effect of colloidal particles on the formation of ordered mesoporous materials; *Langmuir*, 11 (3) (1995) 689 – 692.
- 79 Carvalho W. A., Varaldo P. B., Wallau M., and Schuchardt U.; Mesoporous redox molecular sieves analogous to MCM-41; *Zeolites* 18 (1997) 408 – 416.
- 80 Grun M., Kurganov A. A., Schacht S., Schuth F. and Unger K. K.; Comparison of an ordered mesoporous aluminosilicate, silica, alumina, titania and zirconia in normal-phase high-performance liquid chromatography; *Journal of chromatography* 740 (1996) 1 -9.
- 81 Grun M.; Lauer I. And Unger K. K.; The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41; *Adv. Mater.* 9(3) (1997) 254 – 257.
- 82 Solovyov L. A.; Kirik S. D.; Shmakov A. N. and Romannikov V. N.; X-ray structural modeling of silicate mesoporous mesophase material; *Microporous and*

- mesoporous materials 44(45) (2001) 17 – 23.
- 83 Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J. And Siemieniewska T.; Reporting physisorption data for gas/solid systems - with special reference to the determination of surface area and porosity; *Pure & Appl. Chem.*; 57 (4) (1985) 603 – 619.
- 84 Capel-Sanchez M. C.; Barrio L.; Campos-Martin J. M. and Fierro J. L. G.; Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica; *Journal of colloid and interface science*; 277 (2004) 146 – 153.
- 85 Ryoo R.; Ko C. H.; Cho S. J. and Kim J. M.; Optically transparent, single crystal-like oriented mesoporous silica films and plates; *J. Phys. Chem. B.* 101(50) (1997) 10610 – 10613.
- 86 Kruk M., Jaroniec M. and Sayari A.; Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore sizes; *J. Phys. Chem. B* 101 (4) (1997) 583 – 589.
- 87 Ryoo R.; Kim J. M.; Ko C. H. and Shin C. H.; Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network; *J. Phys. Chem.* 100 (45) (1996) 17718 – 17721.
- 88 Grubert G.; Hudson M. J.; Joyner R. W. and Stockenhuber M.; The room temperature, Stoichiometric conversion of N₂O to adsorbed NO by Fe-MCM-41 and Fe-ZSM-5; *Journal of catalysis* 196 (2000) 126 – 133.
- 89 Tuel A.; Arcon I. And Millet J. M.; Investigation of structural iron species in Fe-mesoporous silicas by spectroscopic techniques; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 3501 – 3510.
- 90 Wu Z. Y.; Jiang Q.; Wang Y. M.; Wang H. J.; Sun L. B.; Shi L. Y.; Xu J. H.; Wang Y.; Chun Y. and Zhu J. H.; Generating superbasic sites on mesoporous silica SBA-15; *Chem. Mater.* 18(19) (2006) 4600 – 4608.
- 91 Jun S.; Joo S. H.; Ryoo R.; Kruk M.; Jaroniec M.; Liu Z.; Ohsuna T. And Terasaki O.; Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure; *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712 – 10713.
- 92 Kruk M.; Jaroniec M.; Ko C. H. and Ryoo R.; Characterization of the porous structure of SBA-15; *Chem. Mater.* 12(7) (2000) 1961 – 1968.
- 93 Stevens W. J. J.; Lebeau K.; Mertens M.; Van Tendeloo G.; Cool P. And Vansant E. F.; Investigation of the morphology of the mesoporous SBA-16 and SBA-15 materials; *J. Phys. Chem. B* 110 (18) (2006) 9183 – 9187.
- 94 Yang C.-M.; Zibrowius B.; Schmidt W. and Schuth F.; Stepwise removal of the copolymer template from mesopores and micropores in SBA-15; *Chem. Mater.* 16(15) (2004) 2918 – 2925.
- 95 Kruk M. and Cao L.; Pore Size in large-pore SBA-15 silica synthesized in the presence of hexane; *Langmuir* 23(13) (2007) 7247 – 7254.
- 96 Li C.; Wang Y.; Guo Y.; Liu X.; Guo Y.; Zhang Z.; Wang Y. And Lu G.; Synthesis of highly ordered, extremely hydrothermal stable SBA-15/Al-SBA-15 under the assistance of sodium chloride; *Chem. Mater.* 19(2) (2007) 173 – 178.
- 97 Luan Z. and Kevan L.; Characterization of titanium-containing mesoporous silica molecular sieve SBA-15 and generation of paramagnetic hole and electron centers; *Microporous and mesoporous materials* 44(45) (2001) 337 – 344.
- 98 Sakthivel S.; Janczarek M. and Kisch H.; Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂; *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19384 – 19387.
- 99 Suárez-Parra R.; Hernández-Pérez I.; Montiel-Palacios E.; Pérez-Orozco J. P.; Sampieri A.; Vázquez-Avella D.; Jiménez-González A. E. And Guardián-Tapia

- R.; Photodegradation of phenol, 2-chlorophenol and o-cresol by iron oxide nanoparticles; *Nanoscience & Nanotechnology-Asia* 1 (2011) 31 - 40.
- 100 Lin S.-S. and Gurol M. D.; Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications; *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1417 – 1423.
- 101 Guillard C.; Disdier J.; Herrmann J.-M.; Lehaut C.; Chopin T.; Malato S. and Blanco J.; Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol; *Catalysis today* 54 (1999) 217 – 228.
- 102 Taguchi A. And Schuth F.; Ordered mesoporous materials in catalysis; *Microporous and mesoporous materials* 77 (2005) 1 – 45.
- 103 Kolodziejski W., Corma A., Navarro M.-T. And Pérez –Pariente J.; Solid-state NMR study of ordered mesoporous aluminosilicate MCM-41 synthesized on a liquid-crystal template; *Solid state nuclear magnetic resonance* 2 (1993) 253 – 259.
- 104 Grun M., Unger K. K., Matsumoto A. And Tsutsumi K.; Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology; *Microporous and mesoporous materials* 27 (1999) 207 – 216.
- 105 Holland B. T.; Isbester P. K.; Blanford C. F.; Munson E. J. And Stein A.; Synthesis of ordered aluminophosphate and galloaluminophosphate mesoporous materials with anion-exchange properties utilizing polyoxometalate cluster/surfactant salts as precursors; *J. Am. Chem. Soc.* 119 (29) (1997) 6796 – 6803.
- 106 Inagaki S., Fukushima Y., and Kuroda K.; Synthesis of highly mesoporous materials from a layered polysilicate; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 680 – 682.
- 107 Inagaki S. and Fukushima Y.; Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16; *Microporous and mesoporous materials* 21 (1998) 667 – 672.
- 108 Sonwane C. G. and Ludovice P. J.; A note on micro- and mesopores in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms; *Journal of molecular catalysis* 238 (2005) 135 – 137.
- 109 Sayari A. and Yang Y.; SBA-15 templated mesoporous carbon: new insights into the SBA-15 structure; *Chem. Mater.* 17(24) (2005) 6108 – 6113.
- 110 Kruk M., Jaroniec M., Ryoo R. and Kim J. M.; Monitoring of the structure of siliceous mesoporous molecular sieves tailored using different synthesis conditions; *Microporous materials* 12 (1997) 93 – 106.
- 111 Tolbert S. H.; Firouzi A.; Stucky G. D. and Chmelka B. F.; Magnetic field alignment of ordered silicate-surfactant composites and mesoporous silica; *Science* 278 (1997).
- 112 Corma A.; From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis; *Chem. Rev.* 97(6) (1997) 2373 – 2419.
- 113 Yang P.; Zhao D.; Margolese D.I.; Chmelka B. F. And Stucky G. D.; Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks; *Nature* 396 (1998) 152 – 155.
- 114 Yang H. and Zhao D.; Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy; *Journal of materials chemistry* (2005); <http://www.rsc.org/ej/JM/2005/b414402c/>
- 115 Yang P.; Zhao D.; Margolese D. I.; Chmelka B. F. and Stucky G. D.; Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering

- lengths and semicrystalline framework; *Chem. Mater.* 11(10) (1999) 2813 – 2826.
- 116 Shio S.; Kimura A.; Yamaguchi M.; Yoshida K. and Kuroda K.; Morphological control of ordered mesoporous silica: formation of fine and rod-like mesoporous powders from completely dissolved aqueous solutions of sodium metasilicate and cationic surfactants; *ChemComm* (1998).
- 117 Chakraborty B.; Pulikottil A. C.; Das S. and Viswanathan B; Synthesis and characterization of mesoporous SAPO; *Chem. Commun.* (1997) 911 - 912.
- 118 Huang Y.-Y.; McCarthy T. J. and Sachtler W. M. H.; Preparation and catalytic testing of mesoporous sulfated zirconium dioxide with partially tetragonal wall structure; *Applied catalysis A: General* 148 (1996) 135 – 154.
- 119 Luan Z.; He H.; Zhou W. and Klinowski J.; Transformation of lamellar silicate into the mesoporous molecular sieve MCM-41; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94(7) (1998) 979 - 983.
- 120 Lin H.-P. and Mou C.-Y.; Studies on mesoporous self-organizing aluminosilica; *Journal of cluster science* 10(2) (1999) 271 – 292.
- 121 Lin H.-P.; Cheng S. and Mou C.-Y.; Effect of delayed neutralization on the synthesis of mesoporous MCM-41 molecular sieves; *Microporous materials* 10 (1997) 111 – 121.
- 122 Hsu Y.-C.; Hsu Y.-T.; Hsu H.-Y. and Yang C.-M.; Facile synthesis of mesoporous silica SBA-15 with additional intra-particle porosities; *Chem. Mater.*
- 123 Colilla M.; Balas F.; Manzano M. and Vallet-Regi M.; Novel method to enlarge the surface area of SBA-15; *Chem. Mater.* 19 (13) (2007) 3099 – 3101.
- 124 Tatsumi T.; Koyano K. A.; Tanaka Y. and Nakata S.; Mechanochemical collapse of M41S mesoporous molecular sieves through hydrolysis of siloxane bonds; *Chemistry letters* (1997) 469 – 470.
- 125 Kim W. J.; Yoo J. C. and Hayhurst D. T.; Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 with initial adjustment of pH and direct addition of NaF; *Microporous and mesoporous materials* 39 (2000) 177 – 186.
- 126 Zhao S. X.; Lu G. Q. And Millar G. J.; Synthesis and characterization of highly MCM-41 in an alkali-free system and its catalytic activity; *Catalysis Letters* 38 (1996) 33 – 37.
- 127 Mills A. and Le Hunte S.; An overview of semiconductor photocatalysis; *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1 – 35.
- 128 Xia H.; Zhuang H.; Zhang T.; Xiao D.; Visible-light-activated nanocomposite photocatalyst of Fe₂O₃/SnO₂; *Materials letters* 62 (2008) 1126 – 1128.
- 129 Ohno T.; Mitsui T. and Matsumura M.; Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light; *Chemistry letters* (32)(4) (2003) 364 – 365.
- 130 Chen C.; Qi X. and Zhou B.; Photosensitization of colloidal TiO₂ with a cyanine dye; *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 109 (1997) 155 – 158.
- 131 De la Garza M. y Vaca S. (eds.). 2010. La lucha por el hierro: Patógeno vs. hospedero. Primera Edición. Cinvestav. México, D. F., México. 501 pp.
- 132 Besoain E. 1985. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica. 1216 pp.
- 133 Doménech X. y Peral J. 2006. Química ambiental de sistemas terrestres. Editorial Reverté S. A. Barcelona, España. 247 pp.
- 134 Rodríguez J. M. y Marín R. 1999. Fisicoquímica de aguas. Editorial Díaz de Santos S. A. Madrid, España. 467 pp.

Apéndice A

A.1 Aspectos generales de los sólidos porosos

Los materiales porosos son utilizados generalmente como adsorbentes, catalizadores y como soportes de catalizadores debido a sus propiedades químicas y texturales (altas áreas superficiales, distribución regular y uniforme de los poros, composición química variable, etc.). De acuerdo a la IUPAC los sólidos porosos se dividen según los diámetros de sus poros en tres clases: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2 – 50 nm) y macroporosos (> 50 nm) [71, 102].

Las zeolitas son ejemplos muy conocidos de sólidos microporosos cristalinos (con poros del orden de 1-1.4 nm), en las cuales su disposición atómica y la de sus canales son ordenadas sobre la cristalografía de largo alcance. Éstas disponen de excelentes propiedades catalíticas en virtud de su red cristalina de aluminosilicatos [102, 103]. Las zeolitas han llegado a ser extremadamente exitosas como catalizadores para refinación del petróleo, petroquímica y síntesis orgánica en la obtención de productos químicos finos, particularmente cuando se trata con moléculas que tienen diámetros menores de 10 Å. La razón de su éxito en catálisis está relacionada con las siguientes características específicas de estos materiales:

- (1) Tienen muy alta área superficial y gran capacidad de adsorción.
- (2) Sus propiedades de adsorción pueden ser controladas y modificadas, por ejemplo de materiales tipo hidrofóbicos a hidrofílicos.
- (3) Los sitios activos pueden ser generados en su estructura; la fuerza y concentración de éstos pueden ser diseñados para una aplicación en particular.
- (4) Los tamaños de sus canales y cavidades están dentro del intervalo típico de muchas moléculas de interés (5 – 12 Å). En principio, pueden acomodar varias moléculas huésped de tamaño nanométrico, tales como partículas semiconductoras, cables conductores, fotosensibilizadores, etc. [85]. Los intensos campos eléctricos en los microporos, y el confinamiento electrónico de las moléculas huésped son responsables de la pre-activación de los reactivos químicos.
- (5) Su intrincada estructura de canales permite presentar diferentes tipos de selectividad, lo cual puede ser usado para dirigir una reacción catalítica hacia el producto deseado, evitando reacciones secundarias indeseadas.
- (6) Todas estas propiedades dependen de la estabilidad térmica e hidrotérmica de estos materiales. Las zeolitas pueden ser activadas para producir materiales muy estables no sólo resistentes al calor y al vapor sino también a los ataques químicos.

A pesar de estas propiedades catalíticamente deseables, sus aplicaciones son limitadas debido a las aberturas pequeñas de poro que no son

adecuadas cuando se tienen que procesar moléculas voluminosas [90]. Por lo tanto, la ampliación del tamaño de poro es uno de los principales aspectos a superar en estos materiales.

Debido a las dificultades para obtener zeolitas que tengan el tamaño de canal y de cavidad requerido, se sintetizaron las estructuras pilaradas (PLS) las cuales consisten de estructuras en capas con pilares en la región interlamelar. El material pilarado debe tener las siguientes características, para poder ser usado como catalizador: espaciamiento uniforme entre los pilares, alturas adecuadas de las galerías y rigidez de las capas. Sin embargo, estos materiales, generalmente, presentan poros que están irregularmente espaciados y cuyos tamaños están distribuidos en un amplio intervalo. No obstante, se han realizado estudios para la eliminación de contaminantes, mediante oxidación fotocatalítica, sobre arcillas con pilares de TiO_2 .

El grupo de sólidos, con diámetros de poro en el intervalo de 2 a 50 nm, está constituido por los materiales mesoporosos ordenados y por los materiales mesoporosos desordenados. En los primeros, la disposición de los canales es cristalógicamente ordenada mientras que la disposición atómica en la pared del canal es desordenada. Los materiales mesoporosos desordenados también exhiben anchos de poro uniforme sin embargo, los canales y la estructura de sus átomos son desordenados [85].

Sólidos porosos como geles amorfos, aerogeles y vidrios tienen un sistema de poros desordenados y presentan una distribución ancha de tamaño de poro. El tamaño puede eventualmente alcanzar el intervalo de los macroporos, como en el caso de los vidrios.

En la figura A.1 se muestran algunos ejemplos de materiales porosos según la clasificación de la IUPAC.

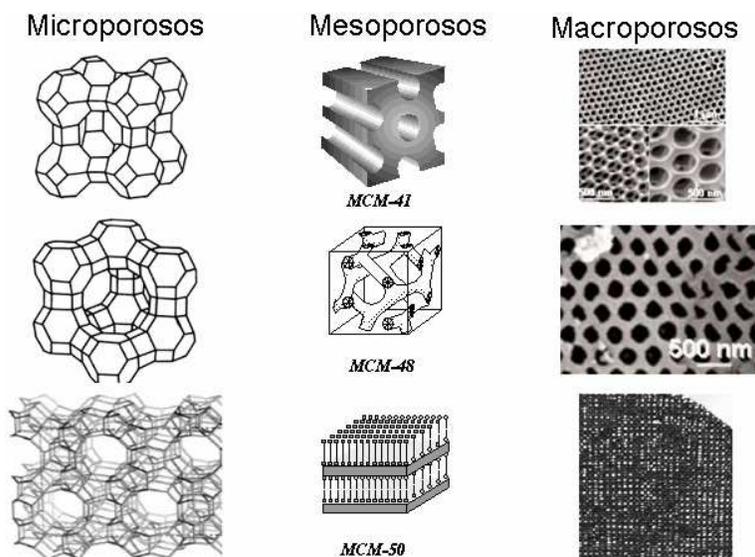


Figura A.1. Ejemplos de sólidos microporosos, mesoporosos y macroporosos.

A.2. Materiales mesoporosos

A.2.1. Materiales mesoporosos de sílice

Actualmente se ha descrito la síntesis de una gran variedad de materiales mesoporosos silíceos con diferentes estructuras. Además, a partir de éstos, es posible preparar mediante diferentes tratamientos post-síntesis una amplia variedad de nuevos materiales con composiciones químicas diferentes.

Uno de los descubrimientos más emocionantes en el campo de la síntesis de materiales en los últimos años es la formación de materiales mesoporosos de silicato y aluminosilicato con plantillas de cristal líquido.

La primera síntesis de un material mesoporoso ordenado fue descrita en una patente de 1969. Sin embargo, debido a la falta de análisis, las notables características de este producto no fueron reconocidas. En 1992, una familia de silicatos mesoporosos altamente ordenados fue obtenida por científicos en la Mobil Corporation quienes descubrieron las sobresalientes características de este novedoso tipo de sílice. La familia genéricamente llamada M41S tiene grandes canales de 2 a 10 nm de diámetro de poro, poseen orden de largo alcance y áreas superficiales mayores a 700 m²/g, con una capacidad de adsorción de hidrocarburos mayor a 0.7 cm³/g. Estos materiales han atraído mucha atención debido a la uniformidad y posibilidad de ajuste del diámetro de sus canales (mediante la variación de las condiciones de síntesis o por tratamientos post-síntesis) [85].

La MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41), producida mediante una serie de surfactantes o plantillas de cristal líquido, muestra un arreglo hexagonal altamente ordenado de canales tubulares térmicamente estables con una distribución muy estrecha del tamaño de sus poros. Las paredes, sin embargo, se parecen mucho a la sílice amorfa [75, 81, 104]. Otras fases relacionadas como la MCM-48 y la MCM-50, las cuales tienen una mesoestructura cúbica y lamelar, respectivamente, fueron reportadas [72, 102].

Aproximadamente al mismo tiempo del descubrimiento de la MCM-41, Yanagisawa y col. descubrieron un procedimiento alternativo usando kanemita, un silicato lamelar (NaHSiO₃•3H₂O), como fuente de sílice. El material se denominó como FSM-n (Folded Sheet Mesoporous Material-n), donde n es el número de átomos de carbono en la cadena del surfactante usado para la síntesis del material [105, 106]. Tanto el MCM-41 como el FSM-16 son muy similares, sin embargo presentan diferencias de adsorción debido a sus propiedades superficiales aunque se ha advertido también que ambos materiales, MCM-41 y FSM-16, tienen superficies hidrofóbicas [102, 107].

Pinnavaia *et al.* usaron surfactantes neutrales como aminas primarias y óxidos de polietileno para preparar los materiales HMS (hexagonal mesoporous silica) y MSU (Michigan State University material), respectivamente. Los sistemas de poro de estas sílices tienen estructuras con forma de gusano, a

diferencia de los arreglos hexagonales ordenados de largo alcance los cuales son característicos de la MCM-41 [87].

Los materiales HMS presentan espesores de pared de 1.7 – 3.0 nm. Los HMS tienen mesoporos más cortos, lo que ayuda a que los reactivos tengan una difusión más rápida. Además poseen altos grados de condensación y, por tanto, una alta estabilidad térmica [72]. La carga neutra del surfactante permite su fácil recuperación.

Los productos mesoporosos, denotados como MSU, muestran mesoporos desordenados, con tamaños de poro de 2.0 – 5.8 nm.

Comparados con la MCM-41, los materiales HMS y MSU tienen áreas superficiales y volúmenes de poro similares, pero sus distribuciones de tamaño de poro son más amplias [102].

Los materiales identificados como AMS-n (Anionic surfactant templated Mesoporous Silica, Sílice mesoporosa ahormada por surfactante aniónico) fueron reportados por Che *et al.* Desde el punto de vista catalítico, los AMS-n son de poco interés ya que los poros están bloqueados por el surfactante y, por lo tanto, la superficie interna no es accesible. Su inestabilidad térmica fue atribuida a que los centros metálicos tienen varios estados de oxidación, relativamente inestables. En consecuencia, las reacciones de oxidación o reducción, durante la calcinación, daría como resultado el colapso estructural.

El KIT-1 (Korea Advanced Institute of Science and Technology Number 1) contiene numerosos canales cortos con forma de gusano, que se interconectan formando una red desordenada tridimensional. El KIT-1 tiene diámetros uniformes de canal, sin embargo, sus canales están completamente desordenados [72].

En 1998, Zhao y col. utilizaron como surfactantes copolímeros tribloque anfífilicos del tipo óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno, $(\text{PEO})_x(\text{PPO})_y(\text{PEO})_x$ (nombre comercial Pluronic), para preparar en medio ácido, materiales mesoporosos hexagonales (SBA-15, Santa Barbara No. 15) con tamaños de poro uniforme en el intervalo de 46 a 300 Å y espesores de pared de 30 a 70 Å. El espesor de la pared mejora significativamente su estabilidad térmica e hidrotérmica, comparado con la MCM-41 y sílices relacionadas. Una característica interesante de la SBA-15 es la microporosidad la cual está presente en su pared mesoporosa mediante la cual los microporos (0.5 – 1.5 nm de diámetro) conectan a los mesoporos adyacentes [72, 91, 93, 102, 108]. Dependiendo del tamaño del grupo PEO, se obtienen estructuras del tipo hexagonal (SBA-15) o cúbico (SBA-16) [109]. La SBA-15 sílicea exhibe una basicidad muy débil [90].

La estructura del SBA-15 es diferente de aquéllas de la MCM-41 o de la FSM-n porque este material exhibe conexiones entre sus poros cilíndricos, mientras que estas conexiones no están presentes en los materiales ahormados con alquilamonio [95].

A.2.2. Híbridos mesoporosos

La familia de materiales híbridos incluye las estructuras de sílice con superficies modificadas por grupos orgánicos enlazados químicamente y los materiales sin calcinar (con surfactante dentro de sus poros). A diferencia de la sílice modificada superficialmente que sólo exhibe estructuras con enlaces Si-O-Si, los materiales híbridos presentan, además, enlaces Si-R-Si (en donde R es un grupo orgánico como $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ ó $-\text{C}_6\text{H}_4-$ [110]).

También se ha reportado una familia de materiales mesoporosos híbridos similar a los plásticos. Éstos presentan un grupo R' dentro de sus paredes debido a que son preparados a partir de especies puenteadas de silsesquioxano $[(\text{RO})_3\text{-Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3]$. Estos materiales se aplican como catalizadores en reacciones a baja temperatura [105].

La síntesis de estos materiales abre nuevas posibilidades para preparar catalizadores con poros uniformes en la región mesoporosa, lo cual debería permitir que las moléculas relativamente grandes reaccionen dentro de sus canales.

A.2.3. Materiales mesoporosos no silicios: óxidos de metal mesoporosos

El descubrimiento de que silicatos y surfactantes orgánicos podían auto-organizarse para formar materiales ordenados abrió nuevas rutas para la síntesis de otros materiales, como óxidos de metal con gran área superficial y sistemas de poro ordenado [111].

El primer intento para formar óxidos de metal puros mesoestructurados, diferentes de la sílice, fue hecha con tungsteno, hierro y plomo. En este caso, aunque se formó la mesoestructura, los intentos por remover el surfactante dentro de los canales hizo que la estructura del poro colapsara [112].

Pinnavaia y col. usaron surfactantes no iónicos para sintetizar alúmina mesoporosa en medio neutro obteniendo materiales mesoporosos con canales en forma de gusano. Antonelli y Ying prepararon TiO_2 mesoporoso usando un método modificado sol-gel, en el cual un precursor organometálico fue hidrolizado en presencia de surfactantes. Se han obtenido sólidos mesoporosos hexagonales de TiO_2 con áreas de hasta $310 \text{ m}^2/\text{g}$. Knowles *et al.* obtuvieron ZrO_2 mesoporoso usando amonio cuaternario de cadena larga y aminas primarias como agentes directores de la estructura. Materiales porosos de HfO_2 han sido sintetizados usando bromuro de cetiltrimetilamonio como agente director de la estructura. Suib *et al.* prepararon óxido de manganeso mesoporoso con estructuras hexagonales y cúbicas y demostraron que estos materiales son catalíticamente activos. Una propuesta de ahormado asistida por un ligando ha sido usada exitosamente por Ying y col. para la síntesis de materiales mesoporosos de Nb_2O_5 y Ta_2O_5 . En la propuesta de ensamble asistida por ligando, los precursores inorgánicos y la molécula de surfactante se enlazan covalentemente antes del ensamble. La síntesis de los materiales Nb-TMS y Ta-TMS (Transition-Metal oxide mesoporous molecular Sieve, tamiz

molecular mesoporoso de óxido de metal de transición) involucra la hidrólisis de los complejos amina-alcóxidos de metal. La fase respectiva se forma mediante el auto-ensamble de los complejos amina-alcóxido-metal. Cuando se remueve el surfactante, por extracción, se obtienen estructuras porosas con áreas superficiales de hasta 500 m²/g y tamaños de poro < 4nm. Sus paredes amorfas limitan sus aplicaciones en catálisis [102, 113, 114].

Desafortunadamente, la estabilidad térmica de estos materiales es menor que la de la sílice. Las razones de esta baja estabilidad térmica se atribuyen a la incompleta condensación de la estructura inorgánica, al cambio de valencia y/o al estado de coordinación del componente en la pared, durante la calcinación, así como al menor espesor de la pared y a la recristalización del óxido que forma las paredes.

Si se utiliza un copolímero bloque como plantilla, se forman productos con paredes relativamente gruesas. La recristalización en este caso no es un problema, ya que las paredes son lo suficientemente gruesas para acomodar a las nanopartículas cristalinas del óxido de metal. Toda una serie de óxidos de metal, con paredes amorfas o cristalinas, han sido sintetizados siguiendo el procedimiento desarrollado para la SBA-15. Para la síntesis de óxidos mesoporosos de TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₃, Ta₂O₅, Al₂O₃, SnO₂, WO₃, HfO₂ y mezclas de óxidos SiAlO_y, Al₂TiO_y, ZrTiO_y y ZrW₂O_y se ha utilizado además del copolímero sales inorgánicas o complejos de metal orgánicos, en soluciones no acuosas. Estos materiales son térmicamente estables y presentan poros ordenados hasta de 14 nm de diámetro. Los óxidos mesoporosos contienen dominios nanocristalinos dentro de las paredes relativamente amorfas. Los óxidos de Fe, V, Zn, Cd, In, Sb, Mo, Re, Ru, Ni, Ge, Cr, Mn, Cu, etc. no mantienen el orden de su estructura después de ser calcinados [102, 115].

El éxito para obtener un óxido de metal mesoporoso depende de dos factores: (1) la formación de una mesofase tridimensional y (2) la estabilidad de la estructura inorgánica una vez que se remueven las especies surfactantes [115].

A.3. Síntesis de los materiales mesoporosos

La síntesis de los materiales mesoporosos involucra reacciones químicas entre dos o más sustancias (sólidas o líquidas) en solución y tratamientos térmicos específicos cuyo objetivo es la obtención de un material estable, con una estructura ordenada y una porosidad controlable.

Esta síntesis involucra en gran medida el proceso sol-gel, cuyo mecanismo de reacción es la hidrólisis-condensación. El proceso ocurre en diferentes etapas:

1. Se obtiene el sol (una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido).

2. Durante la polimerización (entre los grupos silanol producidos durante la hidrólisis), las partículas crecen y coalescen para formar aglomerados que continuamente aumentan su tamaño.

3. Después de un tiempo, el aglomerado forma una macromolécula del tamaño del recipiente. Éste es el gel, el cual es un sistema semisólido de dos fases (sólido y fluido) inmerso en una solución, de forma tal que los poros del sólido (llenos con disolvente) son de dimensiones coloidales. La formación del gel representa la última etapa del proceso.

La presencia de un agente surfactante es necesaria para que actúe como molécula orientadora en la interfase, entre la fase hidrofílica (grupos silanol, Si(OH)-Si(OH)) y la fase hidrofóbica (grupos silano, -Si-O-Si-), formando una micela alrededor de la cual se reorganiza el precursor inorgánico de sílice (SiO₂) [114]. El diámetro de las micelas depende de las dimensiones de los surfactantes. Los surfactantes o tensoactivos son los responsables de generar la estructura ordenada y la porosidad en este tipo de materiales [116]. La eliminación del surfactante, del interior de los canales, se realiza mediante calcinación o por extracción, empleando mezclas de etanol y ácido diluido.

Estos materiales pueden ser sintetizados con una gran variedad de fuentes de sílice y con diferentes proporciones surfactante /silicio y tiempo/temperatura.

Las sílices mesoporosas ordenadas pueden ser obtenidas desde temperatura ambiente hasta 453 K. Sin embargo, es común el uso de temperaturas en un intervalo de 353 – 393 K [66].

La forma en que se ensamblan las moléculas de surfactante, por encima de la concentración micelar crítica (cmc), puede ser predicha mediante el parámetro de empaquetamiento, g . La cmc se define como la concentración de surfactante por encima de la cual se forman micelas en una disolución. El parámetro g se define como $g = V/a_0l_c$, donde V es el volumen total de la cadena hidrofóbica del surfactante, a_0 es el área efectiva ocupada por la cabeza hidrofílica del tensoactivo y l_c es la longitud de la cadena hidrofóbica [71, 105].

Las variables del parámetro de empaquetamiento no son constantes sino que son afectadas por las condiciones de la solución, como la fuerza iónica, el pH, la concentración de cosurfactante o la temperatura. En la tabla A.1 se muestra el valor de g y las estructuras esperadas según este valor.

Tabla A.1. Parámetro de empaquetamiento g y estructuras esperadas.

g	Estructura esperada	Ejemplo
1/3	Cúbica (Pm3n)	SBA-1
1/2	Hexagonal (p6)	MCM-41, FSM-16, SBA-3
1/2 - 1/3	Cúbica (Ia3d)	MCM-48
1	Lamelar	MCM-50

Los materiales no silíceos pueden ser sintetizados mediante un proceso de nanocasting, reportado por primera vez por Ryoo y colaboradores en 1999, en el cual los materiales mesoporosos ordenados de óxido de silicio se utilizan como plantillas duras. Los poros son infiltrados con un precursor de carbono, como la sucrosa. Después de introducir el carbono en la sílice mesoporosa y de disolver el molde de sílice con una solución de HF o NaOH, se obtienen los materiales mesoporosos de carbono con una estructura que es la réplica negativa del material mesoporoso de sílice, conocido como CMK-n [105]. También se ha reportado el empleo de la sílice, como plantilla dura, para obtener óxidos de CeO_2 , Cr_2O_3 , NiO, OsO_4 , In_2O_3 y Co_3O_4 . Sin embargo, muchos óxidos de metal no son compatibles con las condiciones de lixiviación de la sílice. Este problema puede ser superado empleando la ruta de nanocasting repetido. El cual consiste en obtener el carbono mesoporoso ordenado, empleando sílice como plantilla dura. El carbono mesoporoso, a su vez, es utilizado como plantilla dura para la síntesis del óxido deseado [102].

Utilizando esferas de látex como plantillas se han preparado materiales, mesoporosos en 3D o macroporosos. Con este procedimiento, han sido obtenidos muchos tipos de materiales porosos (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , WO_3 y MgO), los cuales se han utilizado como catalizadores o soportes [102].

Entre los materiales mesoporosos, las sílices parecen ser las más baratas y con mayor disponibilidad de sus elementos, pues cabe mencionar que los compuestos que contienen silicio y oxígeno constituyen más del 90% de la corteza terrestre [90].

A.4. Mecanismos de formación de los materiales mesoporosos

Se han propuesto varios modelos para explicar la formación de los materiales mesoporosos y tener una idea clara de las rutas de síntesis. Comúnmente, estos modelos están basados en la presencia de tensoactivos, en solución, que dirigen la formación de la mesoestructura inorgánica de los precursores solubilizados.

Los tensoactivos que contienen un grupo hidrofílico en la cabeza y una cadena larga hidrofóbica dentro de la misma molécula, pueden organizarse por sí mismos (autoensamble) minimizando así el contacto entre los extremos incompatibles.

El punto en el que la mayoría de los modelos no coinciden, es la forma en la que el agente inorgánico interacciona con el tensoactivo.

A.4.1. Mecanismo de templado de cristal líquido (LCT)

El material llamado MCM-41 además de ser el primero de los descritos por Mobil, es sin duda el material mesoporoso ordenado más estudiado hasta el momento.

Beck *et al.* propusieron que su estructura se genera por medio de un mecanismo de plantillas de cristal líquido (LCT). Ellos propusieron que la

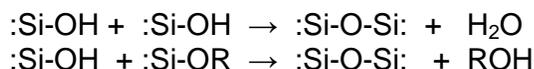
estructura esta definida por la organización de las moléculas de surfactante en cristales líquidos los cuales sirven como plantillas para la formación de la estructura MCM-41 [117].

Existen dos tipos de cristales líquidos: los termotrópicos, que dependen de la temperatura, y los liotrópicos, que dependen de la concentración; éstos se forman cuando se alcanza una concentración micelar crítica y son los responsables de formar la estructura. Los cristales líquidos liotrópicos están formados por moléculas anfifílicas, esto es, que presentan un comportamiento hidrofílico y uno hidrofóbico o lipofílico a la vez. Los grupos hidrofílicos más comunes son $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$. Por otro lado, los grupos hidrofóbicos más comunes son cadenas alifáticas largas.

El primer paso en la síntesis correspondería a la formación de una barra micelar alrededor de las micelas de surfactante lo cual en un segundo paso produciría un arreglo hexagonal de rodillos, seguido por la condensación de los aniones silicato alrededor de las mesofases para formar la estructura final [112].

Se cree que los aniones de silicato son atraídos hacia la parte exterior de las micelas por diferencia de cargas.

Después de eso, los silicatos comienzan a condensarse de acuerdo a las siguientes reacciones:



En general el mecanismo consta de cinco pasos:

- i) Formación de la micela de surfactante. Formada de un compuesto anfifílico.
- ii) Ordenamiento. Comienza a formarse el arreglo de las micelas en forma de bastones.
- iii) Arreglo hexagonal. Alcanzada la concentración crítica se forma una mesofase hexagonal de cristal líquido.
- iv) Condensación de silicatos. Se agrupan silicatos alrededor de la estructura formando rodillos de silicato por condensación.
- v) MCM-41. Se remueve el surfactante de la estructura, ya sea por calcinación, extracción o intercambio iónico, para dejar los tubos de silicato vacíos [111].

En la figura A.2 se muestra el mecanismo de templado de cristal líquido propuesto para la síntesis de la MCM-41.

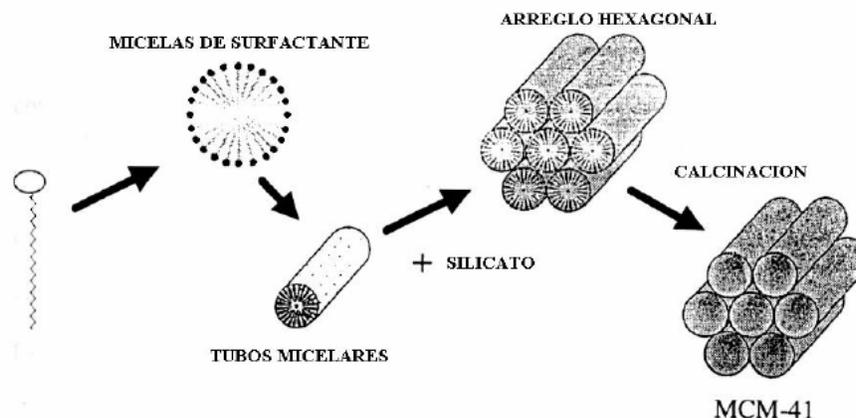


Figura A.2. Mecanismo de templado de cristal líquido.

Se han postulado varios modelos para explicar el mecanismo de formación con una concentración de surfactante por debajo de la cmc. Estos modelos (ensamblado de rodillos de silicato, empaquetamiento de capas de silicato, igualamiento de la densidad de carga, láminas dobladas, cristales líquidos silicotrópicos y racimos o cúmulos de rodillos de silicatos) sugieren que los aniones de silicato promueven la formación de la fase LC.

A.4.2. Ensamblado de rodillos de silicato

Davis *et al.* concluyeron que la fase cristalina líquida no se forma durante la síntesis de MCM-41. En consecuencia, las micelas orgánicas con forma de rodillo, ordenados al azar, interactúan con los aniones silicato para producir dos o tres monocapas de sílice alrededor de la superficie externa de los rodillos micelares [112].

Los rodillos micelares, encapsulados por el silicato, están ordenados al azar y eventualmente se ordenan en una mesoestructura hexagonal. Con el calentamiento y añejamiento de la mezcla se completa la condensación y polimerización del precursor inorgánico, obteniéndose así la MCM-41.

A.4.3. Empaquetamiento de capas de silicato

En lugar de la formación de rodillos micelares cubiertos de silicato Steel y col. postularon que las moléculas del tensoactivo se ensamblan directamente en la fase hexagonal de cristal líquido por la adición de las especies de silicato. La sílice se organiza en capas con filas de rodillos cilíndricos intercalados entre las capas. Al envejecer la muestra, las láminas se colapsan alrededor de los rodillos y se transforman en una mesoestructura de fase hexagonal conteniendo al tensoactivo en el interior.

A.4.4. Igualamiento de la densidad de carga

Monier y col. y a su vez Stucky y colaboradores propusieron un mecanismo de igualamiento de carga; este mecanismo sugiere que la MCM-41 puede ser derivada de una fase lamelar. La fase inicial se forma por la

atracción electrostática entre los silicatos aniónicos y los grupos catiónicos de la cabeza del tensoactivo. Cuando las especies de silicato empiezan a condensarse, la densidad de carga se reduce; acompañando a este proceso se propaga la curvatura entre las capas para mantener el balance de la densidad de carga con los grupos cabeza del tensoactivo, lo cual transforma la mesoestructura lamelar en una estructura hexagonal.

A.4.5. Láminas dobladas

Kuroda *et al.* reportaron la preparación de materiales mesoporosos FSM-16 altamente ordenados derivados de la kanemita. La kanemita, un silicato en capas, se emplea como fuente de sílice. Se cree que el camino que conduce a este material procede mediante la intercalación del surfactante entre las capas de silicato, plegamiento de las capas alrededor del tensoactivo y su transformación en una estructura hexagonal [112].

A.4.6. Cristales líquidos silicotrópicos

Bajo ciertas condiciones que favorecen la condensación de aniones de silicato, tales como la temperatura y valores de pH ~ 14 es posible obtener un verdadero autoensamblado cooperativo de los silicatos y del tensoactivo. Firouzi y colaboradores mostraron por espectroscopia RMN ^1H y ^{29}Si y por dispersión de neutrones, que una mezcla micelar de CTAB se transforma a una fase hexagonal en presencia de aniones silicato; esto es consistente con el efecto de un electrolito en las transiciones de la fase micelar. El intercambio iónico de los aniones de silicato con los contraiones halogenuro del tensoactivo, forma una fase de cristal líquido silicotrópico (CLS) que involucra micelas cilíndricas con el ión silicato incrustado en ellas.

La fase CLS tiene un comportamiento muy similar a los sistemas liotrópicos típicos, excepto que las concentraciones del tensoactivo son mucho más bajas y los contraiones de silicato son reactivos. El calentamiento de la fase CLS causa que los silicatos se condensen irreversiblemente en MCM-41. Firouzi y colaboradores demostraron también que a pH básicos, el balance de carga (interacción electrostática) favorece el enlace del amonio localizado en la cabeza del tensoactivo con aniones de silicato cargados. La interacción es tan fuerte que una mezcla de tensoactivo puede forzar a una solución de silicato que contenga oligómeros de silicio a reequilibrarse y formar oligómeros de sílice.

A.4.7. Racimos o agregados de rodillos de silicatos

Las teorías anteriores consideran que la formación de MCM-41 se realiza en mezcla acuosa homogénea. Sin embargo se ha demostrado recientemente que los materiales de MCM-41 pueden formarse en un medio heterogéneo. Rogev reportó sobre las estructuras intermedias del MCM-41 en forma de agregados de rodillos micelares cubiertos por una capa de silicato, los cuales fueron observados por microscopía electrónica de transmisión (MET) y dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS). Los aglomerados de micelas alargadas se forman antes de la precipitación y conforme la reacción avanza

las especies de silicato se difunden y se depositan sobre las superficies individuales de la micela; los aglomerados de las micelas elongadas llegan a cubrirse por los iones de silicato; así, los aglomerados micelares sirven como sitios de nucleación para la formación de MCM-41.

A.4.8. Mecanismo de templado de cristal líquido generalizado. Interacciones electrostáticas

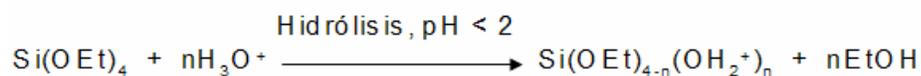
Stucky y colaboradores desarrollaron un modelo que hace referencia a la organización cooperativa de especies moleculares, orgánicas e inorgánicas. Ellos dividieron el proceso global en tres pasos: vinculación multidentada de los oligómeros de silicato al surfactante catiónico, polimerización preferencial del silicato en la región interfacial e igualamiento de la densidad de carga entre el surfactante y el silicato. En este modelo, las propiedades y la estructura de un sistema no son determinadas por los plantillas orgánicas preorganizadas sino por la interacción dinámica entre los iones orgánicos e inorgánicos. Debido a lo anterior, se pueden obtener diferentes fases mediante una ligera variación de parámetros de síntesis, como la composición de la mezcla y la temperatura. De acuerdo a este mecanismo, el igualamiento de la densidad de carga, en la interfase surfactante/inorgánico, dirige el proceso de ensamble y, en consecuencia, el tipo de estructura generada.

Estos autores han presentado cuatro vías para la síntesis de arreglos, surfactante-inorgánico, mesoestructurados. La interacción directa entre el surfactante catiónico (S^+) y el anión silicato (I^-) contribuye a la formación de mesoestructuras surfactante-silicato en soluciones acuosas básicas, siguiendo un mecanismo iónico tipo S^+I^- . Los surfactantes aniónicos (S^-) y las especies catiónicas inorgánicas (I^+) pueden ser empleados para obtener mesoestructuras del tipo S^-I^+ . Por otro lado, la superficie del silicato puede estar cargada positivamente en medios acuosos fuertemente ácidos, con un pH más bajo que el del punto isoeléctrico de la sílice (pH ~ 2), debido a una alta concentración de H^+ . La formación de las mesoestructuras en la solución ácida ocurre mediante un mecanismo iónico tipo $S^+X^-I^+$, donde X^- es un contraión de S^+ . La formación de la mesoestructura ocurre debido a múltiples interacciones débiles no enlazantes, entre los surfactantes y los silicatos, como ión-dipolo, dipolo-dipolo, etc. así como a enlaces débiles de hidrógeno entre los iones Cl^- y los grupos Si-OH [69, 85, 118]. La interacción, en medio ácido, entre el surfactante y la estructura de sílice ($S^+X^-I^+$) es más débil que la interacción S^+I^- en la ruta alcalina [68].

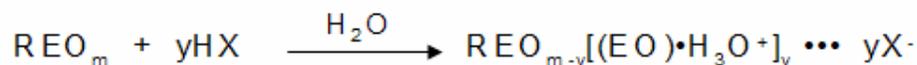
Extendiendo esta información, otro tipo de interacción de cargas es la $S^-M^+I^-$ (donde M^+ es un catión de metal) [118].

La síntesis con el surfactante copolímero tribloque, no iónico, generalmente ocurre a pH ácido (pH \leq 2) donde la interacción procede mediante un mecanismo $S^0H^+X^-I^+$ [69, 93]. En el cual:

1. Las especies alcoxilano son hidrolizadas. Lo cual es seguido por la oligomerización parcial de la sílice.



2. Las fracciones EO del surfactante, en medio fuertemente ácido, se asocian con los iones hidronio



Donde R = alquil u óxido de polipropileno y $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{H}_y\text{SO}_4^{-2+y}, \text{H}_y\text{PO}_4^{-3+y}$. Estas unidades EO, con carga asociada, y las especies de sílice catiónica son ensambladas mediante una combinación de interacciones electrostáticas, enlace de hidrógeno y van der Waals de la siguiente manera: $\text{REO}_{m-y}[(\text{EO})\cdot\text{H}_3\text{O}^+]_y \cdots y\text{X}^- \cdots \text{I}^+$ [67].

En el templado neutro la interacción en la interfase S^0 ocurre, probablemente, mediante enlaces de hidrógeno [67]. Estos enlaces son más débiles que las interacciones electrostáticas por lo que se puede realizar la extracción de las moléculas de surfactante mediante el lavado con etanol [112], lo cual es ventajoso desde un punto de vista económico y ecológico. Más del 90% de las moléculas de surfactante pueden ser recuperadas por una simple extracción con etanol o agua acidificada [102].

Una pobre condensación de iones oligoméricos, en la pared, tiene como consecuencia el colapso de la mesoestructura ordenada cuando se efectúa la remoción del surfactante [112].

Dependiendo de las condiciones de síntesis, la fuente de sílice o el tipo de surfactante usado, los materiales mesoporosos podrían ser clasificados como se lista a continuación en la tabla A.2.

Tabla A.2. Mesoestructuras obtenidas mediante diferentes interacciones electrostáticas.

Surfactante	Interacción		Condiciones de síntesis	Ejemplos
Surfactante iónico	Interacción directa	I^-S^+	Básica	MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16, KIT-1
		I^+S^-	Neutra-básica	Óxidos de aluminio, hierro, plomo etc, AMS
	Interacción intermediada (iónica)	$I^+X^-S^+$	Ácido	SBA-1, SBA-2, SBA-3
		$I^-X^+S^-$	Básico	Óxidos de zinc, aluminio, etc.
Surfactante no iónico	No iónica	I^0S^0	Básico	HMS
Óxidos de etileno no iónico	No iónica	I^0N^0	Neutro	MSU-n
Copolímeros tribloque		$(S^0H^+)X^-I^+$	Ácido	SBA-15, SBA-16
Asistida de ligando	(Enlace covalente)	I-S		Nb-TMS, Ta-TMS
Nanomoldeamiento				CMK-n

S^+I^- = Surfactante catiónico (S^+) y especies inorgánicas aniónicas (I^-).

S^-I^+ = Surfactante aniónico (S^-) y especies inorgánicas aniónicas (I^+).

$S^-X^+I^-$ = Conjunto de especies aniónicas o catiónicas donde X^+ = haluros.

$S^+X^-I^+$ = Conjunto de especies aniónicas o catiónicas donde X^- = iones de metales alcalinos.

A.5. Materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15

A.5.1. MCM-41

El sistema MCM-41 puede ser preparado mediante un mecanismo conocido como plantillas de cristal líquido. La síntesis original fue realizada en agua bajo condiciones alcalinas.

Los primeros materiales mesoporosos ordenados fueron preparados con surfactantes iónicos, como iones de amonio cuaternario. La formación de las estructuras orgánicas-inorgánicas está basada en interacciones electrostáticas, entre los tensoactivos de amonio, cargados positivamente, y los polianiones silíceos [85, 119, 120].

El tamaño de poro puede ser ajustado entre 2 y 8 nm, durante la síntesis, mediante el uso de surfactantes de diferente longitud de cadena, variando las condiciones de preparación (en especial la temperatura y el tiempo

de tratamiento hidrotérmico) [120, 121] o mediante la adición de auxiliares orgánicos, como el 1,3,5-trimetilbenceno.

Surfactantes con una misma longitud de cadena de carbonos pero con diferente contraión y cabeza de grupo producen materiales con tamaños de poro similares. Esto indica que el contraión, enlazado en la interfase de la micela, es reemplazado por las especies polianiónicas de sílice durante el proceso de síntesis. La cabeza de grupo es relativamente pequeña comparada con la cadena de carbonos, por lo que el tamaño de poro depende principalmente de la segunda [121].

A.5.2. SBA-15

La síntesis del SBA-15 se realiza a pH muy ácido (< 1) por la hidrólisis-condensación de un precursor síliceo alrededor de agentes directores de la estructura (es decir, un copolímero orgánico de polietileno o polipropileno).

Uno de los grupos más útiles de surfactantes son los copolímeros tribloque que consisten de óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno (PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x (nombre comercial Pluronic) el cual muestra capacidad para formar estructuras de cristal líquido. Estos copolímeros pueden ser usados para sintetizar diferentes materiales mesoporosos ordenados, con mayores tamaños de poro. Las unidades EO (óxido de etileno) y las especies catiónicas de silicato interactúan favorablemente para formar el ensamble mesoestructurado [102]. Los copolímeros bloque anfifílicos también pueden ser usados para preparar materiales mesoporosos como la SBA-15, SBA-16, FUDU-5 o KIT-16 con estructuras de poro hexagonales o cúbicas [114].

El ensamble mediante copolímeros en medio ácido probablemente ocurre por una vía que involucra una combinación de interacciones electrostáticas y de enlace de hidrógeno [66, 67, 69].

A las temperaturas usadas en la síntesis de la SBA-15 (308 - 373 K), el bloque PO es fuertemente hidrofóbico, mientras que la hidrofobicidad del bloque EO se incrementa con el aumento de la temperatura. Un aumento de las temperaturas o de los tiempos de reacción da como resultado tamaños más grandes de poro y menores espesores de la pared [95, 109].

El tamaño del poro puede ser modificado variando los parámetros de síntesis, la composición o los tamaños de bloque del copolímero, o adicionando cosolventes de moléculas orgánicas [66, 67, 69, 93].

La SBA-15 puede exhibir microporos/mesoporos complementarios en las partes donde estuvieron localizados los bloques EO, siempre que estos vacíos no sean eliminados o bloqueados como resultado de la condensación de la estructura debido a la calcinación [93, 122]. Los microporos resultan de la mutua interpenetración de la red de sílice y las cadenas hidrofílicas EO formadas durante el ensamble del material híbrido orgánico/inorgánico. Los microporos pueden contribuir hasta el 30% del volumen total de poro en la SBA-15 [94].

Se encontró que sales inorgánicas como KCl, NaF y NaCl tienen la capacidad de inhibir la formación de microporos durante la síntesis del SBA-15 [109].

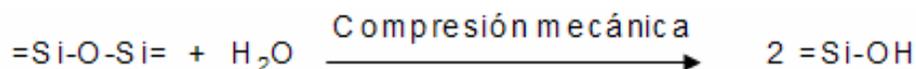
Los materiales mesoporosos se someten a un tratamiento térmico, que generalmente es de 823 K, con el fin de eliminar los surfactantes y liberar la porosidad [94].

El uso de temperaturas de calcinación relativamente bajas previene el colapso de la matriz de sílice. Esto conduce a la retención del tamaño y volumen de los micro y mesoporos [123].

Un método alternativo para remover las especies del surfactante de la SBA-15 es mediante reflujo en etanol, a baja temperatura. La extracción por solvente permite que el copolímero sea removido sin descomponerlo, permitiendo su recuperación y reuso [67, 94].

A.6. Estabilidad de los materiales mesoporosos

La estabilidad de una mesoestructura depende del grado de condensación y cristalinidad de las paredes inorgánicas [115]. La estabilidad mecánica es una propiedad importante en varias aplicaciones. La compactación es un elemento clave en el manejo de materiales en polvo (para su uso industrial). La estructura de los materiales MCM-41 y MCM-48 puede ser deformada mediante el prensado, lo que ocasiona que los enlaces Si-O-Si sean susceptibles a la hidrólisis dando lugar a la formación de grupos silanoles.



En ausencia de agua, es poco probable que ocurra la ruptura de estos enlaces por tanto se retiene la estructura del material [124].

La MCM-41 tiene una alta estabilidad térmica pero tiene una limitada estabilidad hidrotérmica. El grupo hidroxilo, en una red de silicato, es altamente vulnerable a la hidrólisis, lo que resulta en el colapso de la estructura. La MCM-41 muestra una importante cantidad de $Q_3[Si(OSi)_3OH]$, es decir, un número significativo de grupos hidroxilo terminales donde puede empezar el colapso estructural, catalizado por el agua. En consecuencia, es primordial reducir los sitios [OH], en las superficies y canales del silicato [125, 126]. Por otro lado, la SBA-15 es térmicamente estable ya que retienen su estructura en agua hirviendo durante 48 horas debido a que el espesor de sus paredes de sílice le imparte una mayor estabilidad hidrotérmica [66, 67, 69].

A.7. Aplicaciones de los materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos, debido a su elevada área superficial y a su tamaño de poro, son muy útiles como soportes, pudiéndose impregnar con diferentes fases activas o introducir diversos grupos funcionales.

Los materiales de sílice mesoporosos presentan una baja acidez, la cual es atribuida a los grupos silanoles de la superficie. Sin embargo, al igual que en las zeolitas, es posible modificar la acidez por sustitución de los silicios de la estructura por átomos trivalentes con el fin de crear acidez. Los materiales mesoporosos, a base de silicatos, se pueden modificar introduciendo aluminio, galio o zirconio. Estos materiales modificados pueden ser utilizados como catalizadores ácidos en reacciones de hidrogenación, hidrosulfurización, hidroisomerización o alquilación.

También es posible modificar o crear grupos básicos, con el objetivo de producir sólidos con propiedades básicas capaces de promover acción catalítica en diversas reacciones, así como también, interaccionar con contaminantes para su eliminación de los efluentes contaminados.

La introducción de elementos como titanio, vanadio, hierro, cobalto, boro, estaño, platino, cobre o cromo permite que sean empleados en reacciones de óxido-reducción. Estos heteroátomos pueden ser incorporados durante la síntesis o post-síntesis.

El Ti fue incorporado en la pared de silicato en forma de titanio aislado, coordinado tetraédricamente con dímeros del tipo Ti-O-Ti. Se han observado propiedades prometedoras para el Ti-MCM-41, empleado como catalizador en presencia de H₂O₂, en la oxidación selectiva de moléculas orgánicas grandes. Se encontró que el Ti-MCM-41 es más activo que la zeolita Ti-Beta, debido a la mejor difusión de los reactivos. Estructuras MCM-41 sustituidas con vanadio podrían ser utilizadas como catalizadores de oxidación selectiva.

Han sido reportadas otras propuestas, diferentes a las catalíticas, que utilizan la estructura única de poro y las altas áreas superficiales de los materiales mesoporosos. Entre estas propuestas están sus usos como adsorbentes, intercambiadores iónicos, material de empaque en cromatografía o para la inmovilización de enzimas. Hay también mucho campo de aplicación para el aprovechamiento de los efectos de confinamiento cuántico y para probar las propiedades magnéticas y electrónicas de baja dimensionalidad asociadas con las formaciones de clusters de metal y nanocables metálicos estrechamente empacados en los canales del soporte mesoporoso [75]. Se ha reportado la obtención de nanofilamentos, de polianilina y de germanio, así como de nanotubos de carbono dentro de sus canales [105].

La modificación de la estructura porosa y el control de la composición química representan ventajas considerables en el diseño de materiales.

Para la mayoría de las aplicaciones, especialmente en catálisis, no se necesita un orden perfecto de los poros o una estrecha distribución del tamaño de éstos [71]. La ventaja crucial, para la mayoría de las aplicaciones, son las grandes áreas superficiales [112].

Apéndice B

B.1. Aspectos generales sobre los catalizadores

Se llama catalizador a toda sustancia que aumente o disminuya la velocidad o la rapidez de una reacción química sin aparecer en los productos finales.

Los catalizadores tienen elementos propios que les hacen óptimos para una determinada reacción; estos elementos varían según su composición pero pueden agruparse en tres bloques básicos:

- La fase activa es el elemento básico de cualquier catalizador y marca la actividad catalítica del mismo, pues la sola presencia de ella puede llevar a cabo la reacción, bajo las condiciones establecidas. Una de las desventajas de la mayoría de las fases activas es que son sensibles a cambios de temperatura (como los metales nobles Pt, Pd, Rd); esto genera la necesidad de un elemento que disperse la fase activa, la estabilice y/o le proporcione buenas propiedades mecánicas.

- El soporte es la matriz sobre la cual se coloca la fase activa y su función está relacionada con la optimización de las propiedades catalíticas así como la mejora de las propiedades mecánicas. La mayoría de los soportes son sólidos porosos, lo que indica que su área superficial es generalmente elevada. Los soportes también proveen resistencia mecánica (que es esencial cuando se opera con flujos elevados) y térmica.

- El promotor es aquel elemento, que incorporado en pequeñas proporciones a la fase activa o al soporte, permite mejorar las características del catalizador. Los promotores que dan mayor estabilidad a la fase activa se llaman texturales y los que aumentan la actividad, electrónicos.

B.2. Materiales semiconductores: fotocatalizadores

Un fotocatalizador se define como una sustancia que se activa con la absorción de fotones y que contribuye a acelerar una reacción, sin ser consumida. Los materiales semiconductores han probado ser los fotocatalizadores más adecuados.

La absorción de un fotón en un semiconductor aumenta la energía del electrón de la banda de valencia y le permite promoverse a un nivel de energía desocupado de la banda de conducción. Esta característica se denomina fotoconductividad.

La figura B.1 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, que puede ser expresado en eV (escala izquierda de la figura) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala derecha de la figura). Se muestran los potenciales redox de los pares ($H^+/1/2H_2$) y O_2/H_2O respecto del potencial del electrodo

normal de hidrógeno (ENH). Dichas líneas se corren por cambios en el pH, en la presión parcial de oxígeno, o en la temperatura. Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

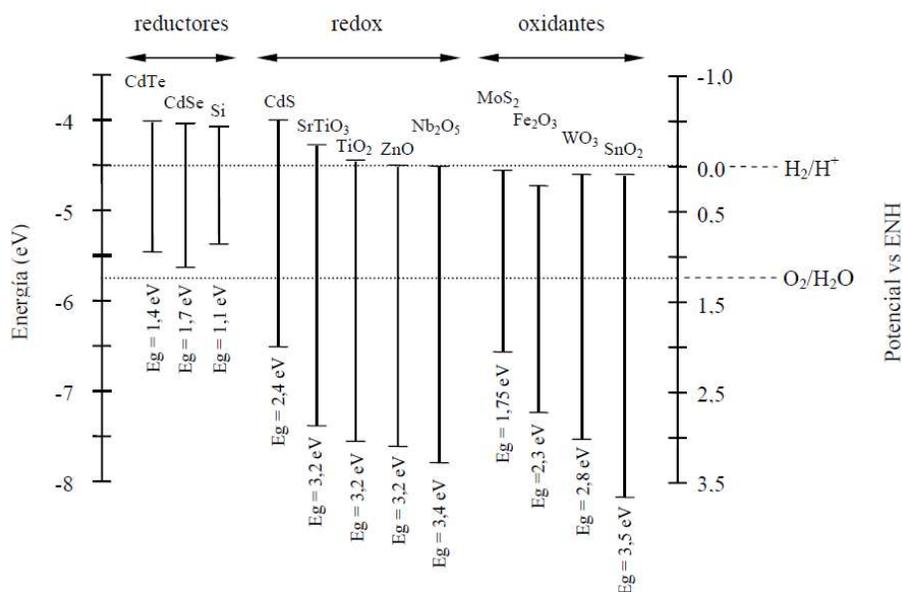


Figura B.1. Posición relativa de los bordes de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

Según su capacidad para oxidar o reducir el agua, los semiconductores se pueden clasificar en:

- **Reductores:** pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo sus potenciales de oxidación son muy débiles para oxidarla. Es el caso del CdTe, CdSe y Si.
- **Redox:** son capaces tanto de oxidar como de reducir el agua. Como ejemplos encontramos al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO y Nb₂O₅.
- **Oxidantes:** pueden producir la oxidación del agua y generar O_2 pero no son capaces de reducirla. Es el caso del MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como: TiO₂, ZnO, óxidos de hierro, WO₃, ZnS, etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

Debido a que el actor principal de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas es un óxido semiconductor, a continuación se da una breve explicación sobre semiconductores.

B.2.1. Óxidos semiconductores

Los óxidos de metal tienen estructuras de bandas que consisten en grupos de estados de energía llenos o bandas de valencia (BV) y estados de energía vacíos, o bandas de conducción (BC). Entre estas bandas existe un intervalo de energía en el que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía; a este intervalo se lo denomina bandgap (E_g), banda prohibida o ancho de banda óptico.

Del valor del bandgap dependen las características electrónicas del material: si es mayor a 4 eV se denomina dieléctrico o aislante, si es cercano o igual a cero se denomina metal, en la situación intermedia se denomina semiconductor. En la figura B.2 se muestra la estructura de bandas para estos materiales.

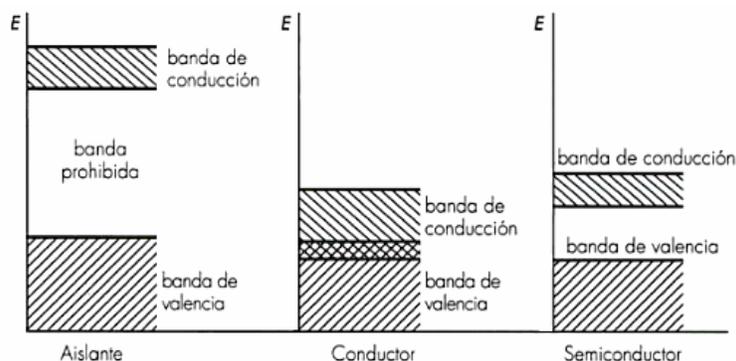


Figura B.2. Esquema de la estructura de bandas para un material aislante, conductor y semiconductor.

Otra característica que distingue a los metales de los semiconductores y aislantes es la posición del Nivel de Fermi (NF), con respecto a las bandas de valencia y de conducción. El nivel de Fermi es definido como el nivel de energía en el cual la probabilidad de ocupación por un electrón es $\frac{1}{2}$. Para los metales, el NF cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida.

Generalmente, un semiconductor se define como un material que conduce pobremente la electricidad y cuya resistividad eléctrica se encuentra en el intervalo de 10^{-2} y $10^{-9} \Omega/\text{cm}$.

B.3. Tipos de semiconductores

Existen dos tipos de semiconductores:

- **Semiconductores intrínsecos.** Son materiales cuya conductividad es muy baja o nula a temperaturas bajas, pero que a temperatura ambiente pueden conducir la electricidad débilmente (Si, Ge, As, Ga). En este tipo de

semiconductores, los electrones libres se encuentran en equilibrio con los huecos libres.

• **Semiconductores extrínsecos.** Son materiales a los que se les ha introducido un elemento contaminante llamado impureza, cambiando drásticamente sus propiedades de conducción. Existen dos tipos:

◦ tipo-*n*: en estos semiconductores la presencia de impurezas donadoras aumenta la densidad de electrones en la BC. Los portadores de carga son mayoritariamente electrones.

◦ tipo-*p*: las impurezas aceptoras aumentan la densidad de huecos (disminuyen la concentración de electrones) en la BV. Los portadores de carga son mayoritariamente huecos.

En un semiconductor intrínseco el nivel de Fermi se encuentra en el punto medio de la brecha de banda. El dopado cambia la distribución de electrones dentro del sólido, y por lo tanto cambia el nivel de Fermi. Para un semiconductor tipo *n*, el nivel de Fermi se encuentra justo por debajo de la banda de conducción, mientras que para un semiconductor tipo *p* se encuentra justo arriba de la banda de valencia.

En la figura B.3 se presentan los diagramas de las estructuras de bandas para los diferentes tipos de semiconductores.

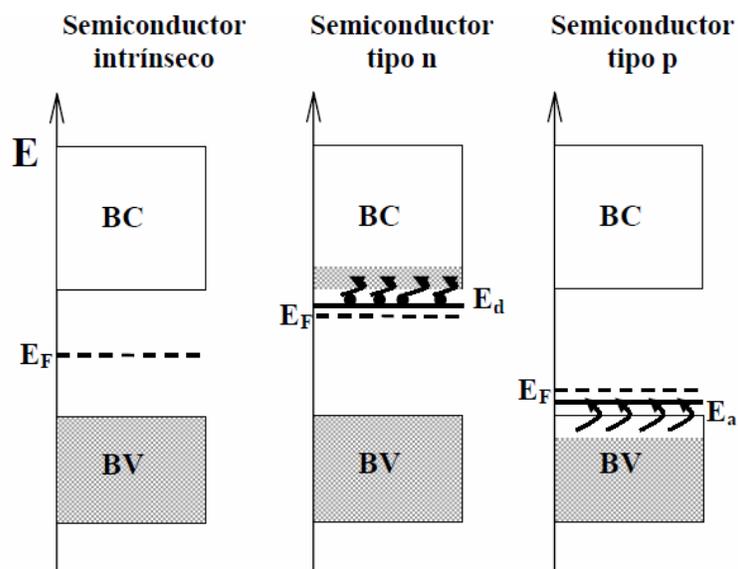


Figura B.3. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos (tipo *n* y tipo *p*).

La aplicación de la teoría de bandas a semiconductores tipo *n* y *p*, muestra que debido a las impurezas, se han adicionado niveles de energía extra en el semiconductor.

En el tipo-*n* hay niveles de energía de electrones cerca de lo alto de la brecha de energía, de tal forma que estos pueden ser excitados fácilmente hacia la banda de conducción. En un material semiconductor tipo-*p*, los niveles

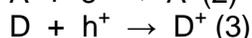
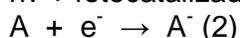
cercanos a la BV permiten la excitación de los electrones de la banda de valencia, dejando huecos en la BV.

En el caso de semiconductores tipo p , los cuales son mucho más raros en la naturaleza, las brechas de banda son generalmente demasiado pequeñas y la mayoría sufre serios problemas de estabilidad. Como consecuencia, los semiconductores tipo p son raramente usados en fotocátalisis heterogénea [127].

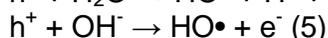
B.4. Generación del par electrón-hueco

Una reacción fotocatalítica emplea radiación Ultravioleta (UV) o Visible (Vis), para oxidar hasta CO_2 y H_2O los compuestos orgánicos adsorbidos en el semiconductor. Cuando un semiconductor se ilumina con fotones cuya energía es igual o mayor al valor de su brecha de banda, el semiconductor absorbe fotones, lo que se traduce en una excitación de electrones de la banda de valencia y su posible transferencia a la banda de conducción (fotoelectrones), dejando en la banda de valencia huecos (fotohuecos). La recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados es rápida y por lo tanto, para una efectiva fotocátalisis, los reactivos tienen que estar adsorbidos sobre los semiconductores. Algunos de estos pares electrón-hueco fotogenerados, migran hacia la superficie del sólido, donde inician reacciones de óxido-reducción con las sustancias adsorbidas.

En reacciones en medio acuoso, los constituyentes más importantes, en teoría, son el agua, el oxígeno molecular y los contaminantes que se van a degradar. Bajo estas condiciones, los electrones se transfieren a las moléculas aceptoras (A) mientras que un fotohueco positivo es transferido a una molécula donadora (D).

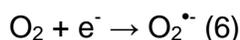


Los fotohuecos pueden reaccionar con los compuestos adsorbidos, pero normalmente son capturados por el agua o grupos OH^- superficiales formando radicales hidroxilo, que por lo general son retenidos en la superficie del catalizador [6, 127].



Los radicales $\text{HO}\cdot$ son muy reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas (su potencial redox, E° es de 2.8 V).

Por otro lado, los electrones de la banda de conducción, reducen el O_2 adsorbido formando el radical superóxido:



Además, el radical superóxido también puede generar radicales hidroxilo o reaccionar con diversas sustancias, disminuyendo la posibilidad de recombinación del par electrón-hueco.

En la figura B.4 se señalan los procesos que ocurren en una partícula de un fotocatalizador cuando es irradiado con fotones cuya energía es igual o mayor a su brecha de banda.

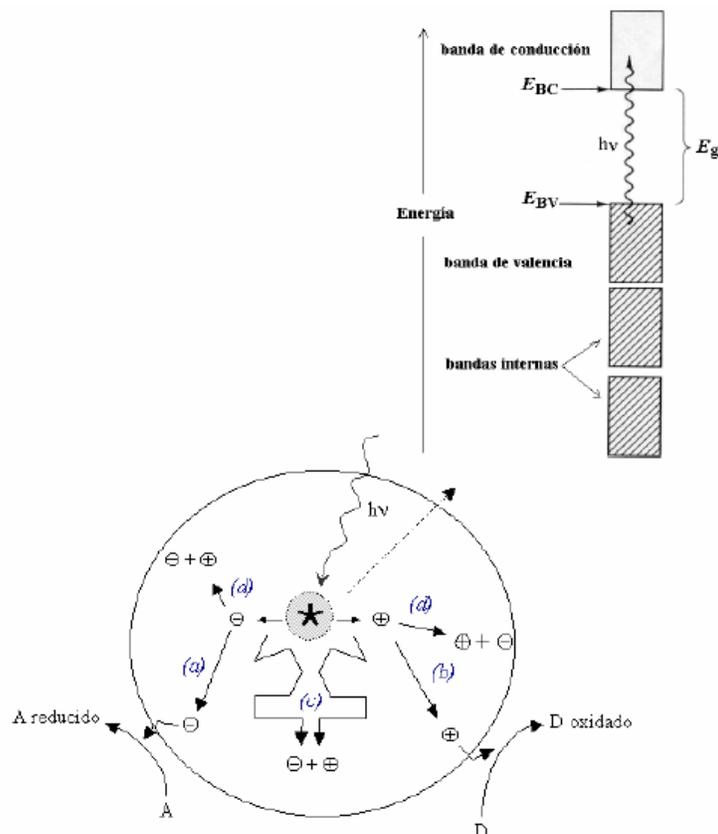


Figura B.4. Procesos químicos en el semiconductor durante la irradiación con energía suficiente para provocar la formación del par electrón-hueco.

B.5. Estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos de metal semiconductores y, particularmente, el TiO_2 , que presenta una elevada estabilidad química, es apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, química y biológicamente inerte, no tóxico, con fuerte poder oxidante [128].

Una gran limitación para la aplicación del TiO_2 como fotocatalizador utilizando radiación solar es su limitada absorción de menos del 5% de este espectro. Esto se debe a su gran ancho de banda óptico (3.2 eV) que solo absorbe a longitudes de onda menores a 380 nm [4, 11, 12, 128, 129].

Los estudios para la obtención de fotocatalizadores innovadores han sido motivados por dos asuntos principales: (i) el mejoramiento de la eficiencia en el uso de luz solar mediante el cambio de la absorción del TiO_2 , localizada

en el espectro UV cercano, al intervalo de longitud de onda visible [98] y (ii) la inmovilización de las partículas activas de semiconductor para facilitar la separación del catalizador una vez que la reacción ha finalizado [25].

Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias, que se resumen a continuación:

- **Modificación del semiconductor:** ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación [128]. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, depositando metales en la superficie del semiconductor. La presencia de depósitos metálicos crea interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición.

Las modificaciones del TiO_2 con iones tipo p (como Al^{+3} , Cr^{+3} , Ga^{+3} cuya valencia es menor que la del Ti^{+4}) o del tipo n (Nb^{+5} , Ta^{+5} , Sb^{+5}) no mejoran la actividad fotocatalítica de la titanía sino que la perjudican. El efecto inhibitorio fue atribuido al incremento en la velocidad de recombinación electrón-hueco. En este caso, los iones tipo p crean centros aceptores los cuales atrapan los fotoelectrones y, una vez cargados negativamente, atraen los huecos, comportándose así como centros de recombinación. Por el contrario, los iones tipo n crean centros donantes. Mediante el incremento de la concentración de electrones de conducción en el sólido, también favorecen la recombinación electrón-hueco [101].

El TiO_2 dopado con átomos de N o S absorbe luz visible. Sin embargo, los espectros de absorción de estos compuestos en la región visible son extremadamente pequeños. Los dopantes son incorporados como aniones y toman el lugar del oxígeno en la red de TiO_2 .

El TiO_2 dopado con cationes de S absorben luz visible más fuertemente que el TiO_2 dopado con aniones de N o S. Este catalizador muestra actividad fotocatalítica bajo luz visible [129].

- **Uso de un sistema de semiconductores acoplados:** la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a longitudes de onda más largas [128].

Otra forma de mejorar la respuesta a la luz visible de semiconductores de banda ancha, tales como ZnO y TiO_2 se logra por la adsorción de moléculas de colorante en la superficie del semiconductor el cual, tras la excitación, inyecta un electrón en su banda de conducción [4, 130].

- **Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos:** de esta forma se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón-hueco.

La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales.

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son: un adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo para hacer factible la mineralización de la materia orgánica. Sin embargo, su foto-activación debe caer dentro del intervalo luz visible-UV cercano, necesariamente menor a 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar. Además debe presentar resistencia a la foto-corrosión, baja toxicidad y elevada área activa [73].

B.6. Corrosión, fotocorrosión y desactivación

La inestabilidad del fotocatalizador en medio líquido se debe principalmente a los fenómenos de corrosión y fotocorrosión.

B.6.1. Corrosión

Los cationes del semiconductor pueden participar en reacciones redox. Los iones que pueden tomar más de un estado de oxidación relativamente estable, son susceptibles a la descomposición redox.

La solubilidad de los semiconductores limita su uso en medios muy alcalinos. La solubilidad de los óxidos de metal está relacionada con la tendencia a la hidrólisis de sus cationes. Los iones con una alta relación carga/radio, como el Ti(IV), se hidrolizan con mucha facilidad y forman óxidos altamente insolubles, excepto en condiciones extremas de pH. Los iones con una menor relación carga a radio, como el Zn^{+2} , se hidrolizan menos y forman óxidos más solubles.

B.6.2. Fotocorrosión

La activación del semiconductor por absorción de luz, genera un corrimiento de los niveles HOMO y LUMO.

La factibilidad del proceso fotocorrosivo, en un semiconductor, depende de la posición relativa de estas bandas con respecto a los pares redox disueltos. Los semiconductores sensibles a este tipo de descomposición serán los que tengan bandas de valencia de menor energía, o bandas de conducción de mayor energía, que la correspondiente a los pares redox de las especies disueltas y del agua. Cuatro casos son posibles:

- a) El semiconductor es estable.
- b) Sólo la descomposición anódica es favorable.
- c) Sólo la descomposición catódica es favorable.
- d) Ambas descomposiciones son favorables.

El material es fotoestable únicamente en el caso (a). Los únicos materiales estables frente a la fotocorrosión son aquéllos en los que los iones

de metal reducidos del sólido reaccionan rápidamente con los iones del sólido oxidados, regenerando al óxido de metal. Alternativamente, tanto los h^+ como los e^- pueden ser capturados eficientemente por reductores y oxidantes disueltos, impidiendo su uso para la reacción de descomposición del catalizador [73].

En la figura B.5 se exhiben los cuatro posibles casos de fotocorrosión de un semiconductor.

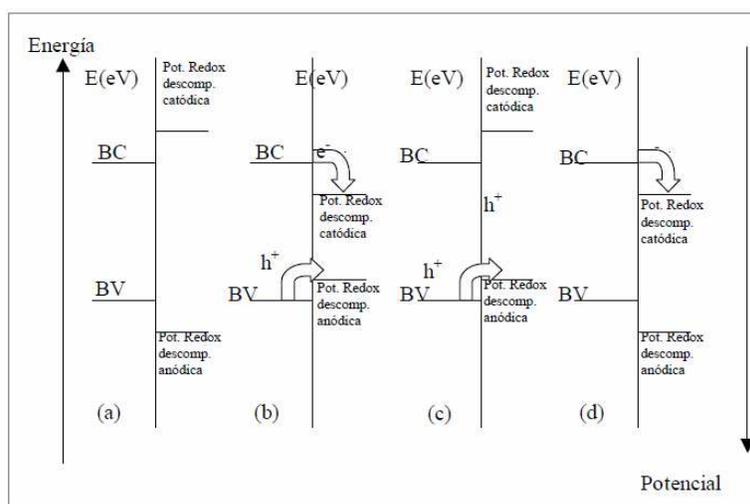


Figura B.5. Procesos de fotocorrosión en un semiconductor: (a) material estable, (b) material inestable anódicamente y catódicamente, (c) material inestable anódicamente, (d) material inestable catódicamente.

B.6.3. Desactivación

La desactivación del semiconductor es un grave problema que generalmente ocurre por el depósito de óxidos inertes y/o por la fuerte adsorción de aniones (por ejemplo iones fosfato) sobre la superficie del catalizador.

La destrucción de muchos contaminantes orgánicos genera subproductos los cuales conducen a la desactivación del fotocatalizador. Peral y Ollis han encontrado que la degradación fotocatalítica de ciertos orgánicos volátiles, que contienen un heteroátomo de Si o N, desactivan irreversiblemente al TiO_2 (debido al depósito de compuestos que inhiben y desactivan los sitios fotoactivos). No obstante, el fotocatalizador podría ser reactivado mediante iluminación continua en flujo de aire seco.

B.7. Catalizador suspendido o soportado

Los catalizadores se pueden emplear en forma soportada o suspendida.

Los fotocatalizadores en polvo suspendidos en el medio a descontaminar sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia, por la disminución del área superficial disponible

definida por el tamaño de las partículas. Su uso requiere además la necesaria incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador, con costos de operación adicionales. Los soportes de los catalizadores fueron originalmente empleados para dispersar el material catalíticamente activo. Se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban simplemente a soportar el catalizador, en la realidad la mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización (o sinterización) del catalizador y, por lo tanto, alargan su vida útil. El uso de catalizadores soportados se ha generalizado por las ventajas que representan, las cuales incluyen entre otras: mayor estabilidad (particularmente durante la regeneración) y un contacto más efectivo con los componentes activos.

Por otro lado, el catalizador al ser inmovilizado sobre un soporte sólido, el cual elimina la necesidad del post-tratamiento para su remoción, disminuye el área superficial disponible para la reacción fotocatalítica [30].

Cuando se utilizan fotocatalizadores soportados deben considerarse los siguientes aspectos:

- Una gran área superficial del catalizador expuesta a la solución a tratar.
- El soporte debe ser indiferente al medio de reacción.
- Debe conseguirse una buena adherencia del catalizador al soporte.
- Debe garantizarse que su interacción con el catalizador sea benéfica, o por lo menos que produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador.

Cuando el catalizador se va a utilizar en reacciones fotocatalíticas la configuración del soporte es crítica, pues debe garantizar simultáneamente una buena iluminación del catalizador, y una buena dinámica del fluido en las zonas iluminadas.

Apéndice C

C.1. Hierro: iones y óxidos

El hierro con sus 26 protones en el núcleo es parte del grupo de los elementos de transición. Los isótopos como ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe y ^{58}Fe son extremadamente estables. En abundancia, este elemento es el décimo en el universo y cuarto en la Tierra (el segundo metal después del aluminio). La tierra consta de 80% de hierro en una esfera de 2160 millas de radio. El hierro es esencial para los seres vivos ya que interviene en un gran número de procesos biológicos vitales. El hierro está ampliamente esparcido en la naturaleza en diferentes compuestos químicos.

Configuración electrónica del hierro: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Características del hierro:

1. Forma iones con estados de oxidación +2 y +3, que son suficientemente estables y pueden interconvertirse con facilidad, dada la energía relativamente baja requerida para transferir un electrón desde el Fe^{+2} hacia el Fe^{+3} y viceversa.

2. Entre los elementos de transición, es el átomo más pequeño, considerando su radio covalente; esto le conduce a formar iones pequeños con orbitales "d" que le confieren un comportamiento como ácido fuerte (Fe^{+3}) o como ácido intermedio (Fe^{+2}).

3. Es capaz de responder a su ambiente circundante diferenciando el contenido energético de sus orbitales "d" originalmente degenerados (ya que sin influencia externa, no hay diferencia energética entre ellos).

Entre los metales de transición, el Fe es el más utilizado tanto en la transferencia electrónica como en la catálisis de las reacciones de óxido-reducción (redox).

Los iones del hierro pueden formar enlaces covalentes σ mientras haya ligandos que aporten electrones y éste disponga de orbitales que den cabida a estos electrones. El Fe dispone en su forma iónica de 6 orbitales en su capa de valencia capaces de formar enlaces σ (los orbitales 4s, 4px, 4py, 4pz, $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$).

Los iones de metal que actúan como ácidos de Lewis fuertes tal como el Fe^{+3} prefieren los ligandos fuertes o bases de Lewis fuertes. Los ligandos que prefiere el Fe^{+3} tienen como condiciones: una alta electronegatividad, difícil oxidación y orbitales de alta energía, entre ellos se tienen: H_2O , OH^- , CO_2^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , ROPO_3^{2-} , $(\text{RO})_2\text{PO}_2^{2-}$, ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , Cl^- .

El Fe^{+2} se ubica en un punto intermedio entre los iones que constituyen ácidos fuertes y los que son débiles. Los ligandos que prefieren el Fe^{2+} , dada su fuerza intermedia como ácido de Lewis son: NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , N^{3-} e imidazol.

Los 6 electrones 3d en el Fe^{+2} requieren la misma energía para ocupar cualquiera de los 5 orbitales de este subnivel mientras no hay influencias externas. Dos de estos orbitales abarcan los ejes del plano cartesiano: los orbitales dx^2-y^2 y dz^2 , los 3 orbitales restantes se ubican entre ellos: $dx-y$, $dx-z$ y $dy-z$. En la figura C.1 se muestra la orientación de estos orbitales.

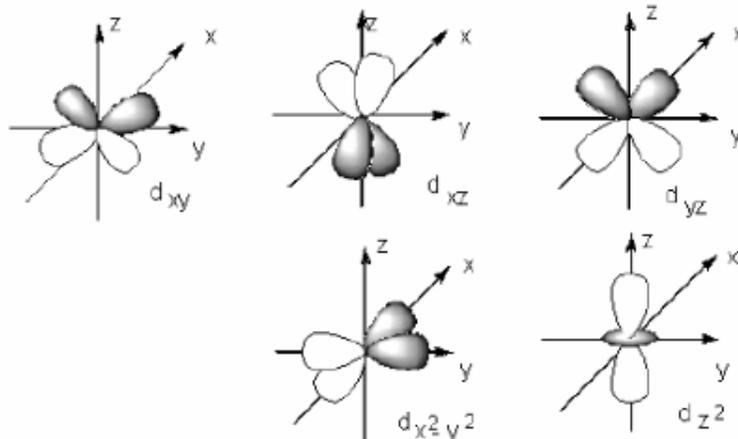


Figura C.1. Orientación espacial de los orbitales d.

Si en la dirección en que se disponen los ejes cartesianos (ver figura C.2) se aproximan ligandos al hierro y éstos son fuertes, provocan una separación energética muy grande entre los orbitales del subnivel d. La energía de los electrones que ocupan los 3 orbitales que se ubican entre los ejes del plano cartesiano (estos orbitales se denominan t_{2g} por ser triplemente degenerados y centrosimétricos), llega a ser en estas condiciones bastante menor a la correspondiente a los orbitales ubicados sobre los ejes del plano cartesiano (que se orientan como se aprecia en la figura C.2 y reciben el nombre de e_g por ser doblemente degenerados; es decir, los 4 electrones que se mueven en ellos tienen la misma energía). El llenado de los cinco orbitales en esta situación lleva a una configuración de bajo spin. Si se considera al ión ferroso, los 6 electrones llenan los tres orbitales con menor energía, los ubicados entre los ejes del plano cartesiano, neutralizando sus espines y permanecen vacíos los 2 orbitales 3d restantes. Estos 2 orbitales vacíos tienen la capacidad de formar enlaces σ al recibir pares electrónicos de los ligandos que se asocien al hierro en coordinación 6.

Si los ligandos son “débiles” la diferencia energética provocada por ellos a los orbitales del subnivel “3d” es inferior, favoreciendo que los electrones se acomoden con espines paralelos, llevando a una configuración de alto espín (ahora los 6 electrones del subnivel “d” se ubican 1 en cada uno de los 3 orbitales de menor energía y 1 en cada uno de los 2 orbitales de mayor energía y el sexto se moverá en alguno de los tres primeros).

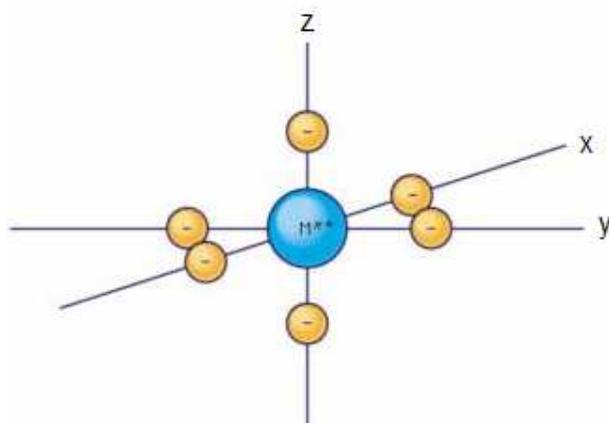


Figura C.2. Disposición de cargas negativas sobre los ejes cartesianos.

En la figura C.3, se representan 5 orbitales d, 2 de ellos con mayor energía, se han acomodado 5 electrones, todos con espines paralelos, ya que predominó en este caso la ocupación de los espacios de mayor energía, a favor de desahogar la repulsión que 2 electrones tienen ocupando el mismo orbital. Dadas las características en los orbitales aquí representados, el sexto electrón ocupará alguno de los 3 orbitales con menos energía. Si se hubieran acomodado los 5 electrones en los 3 orbitales de menor energía, el sexto electrón entraría en el orbital que no se hubiera saturado, entre estos 3, provocando que se neutralizaran los espines, alcanzando un arreglo de bajo espín.

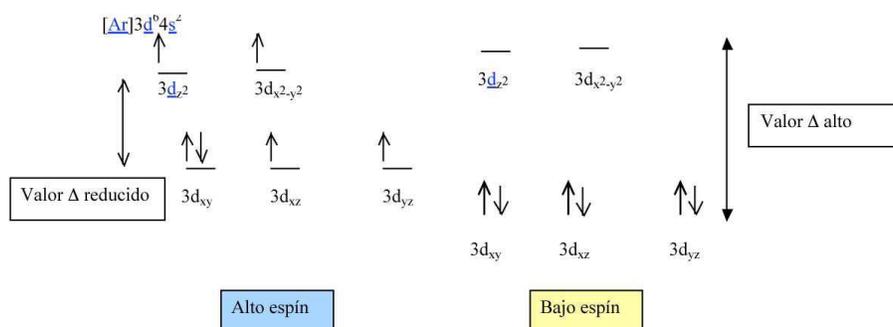


Figura C.3. Arreglos correspondientes al Fe^{2+} de alto y bajo espín.

Enlace de los ligandos al hierro iónico

Los orbitales moleculares se forman cuando los electrones que originalmente se mueven en orbitales atómicos interactúan, pudiendo hacerlo de dos maneras: constructiva o destructiva, dependiendo de si sus funciones de onda se suman o se restan en la región de superposición.

Las interacciones constructivas dan origen a orbitales moleculares enlazantes que sólo se formarán cuando existan simetrías compatibles, de tal manera que la superposición de los mismos provoque un aumento de densidad electrónica entre los átomos determinando un "enlace" covalente. El orbital molecular puede ser σ (que se caracteriza por presentar una alta densidad

C.1.1. Influencia del radio atómico del hierro en su comportamiento

El hierro(II) tiene tres radios posibles: 0.77, 0.97 ó 0.75 Angstroms, de acuerdo a si su número de coordinación (definido por el número de ligandos que rodean al ión) es 4 y tiene alto espín, si su número de coordinación es 6, con alto spin, o si su número de coordinación es 6, con bajo espín, respectivamente. Casi todos los cationes forman complejos con número de coordinación 6. El hierro(III) tiene un radio iónico 22% menor que el hierro(II).

El tamaño de un átomo o de un ión depende de dos factores: 1) cuantos electrones forman parte del átomo o ión, lo que determina el nivel más externo con electrones y 2) cuántas cargas positivas y negativas participan en el átomo o ión para acercarse (dada la atracción mutua entre ellas) a los electrones más distantes hacia el núcleo.

C.1.2. Estado más común y disponibilidad del hierro

El hierro es muy abundante en la corteza terrestre, pero es muy poco abundante en solución acuosa (el agua de mar contiene 3×10^{-3} mg/l de hierro). Tanto el ión ferroso como el férrico son capaces de formar complejos hexahidratados ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ y $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$) que son solubles. Estos complejos en solución acuosa están expuestos al choque con las demás moléculas del agua, provocándose de esta manera la disociación de protones a partir del complejo (que se ha denominado hidrólisis).

En este proceso los pKa de los hexahidratos ferroso y férrico tienen valores muy diferentes. El pKa del ión ferroso es cercano a 7 (que corresponde a una Ka de 1×10^{-7}), es decir que de 10 millones de complejos se disocia un protón. Para el Fe^{+3} el valor del pKa está entre 2 y 3 (de entre cada cien y mil complejos se disocia 1 protón) [131]. Esta disociación tiene mucha importancia, ya que al suceder se constituyen polímeros de oxihidratos y de óxidos insolubles. Por esta razón, el ión ferroso que se hidroliza en mucho menor grado, es mucho más soluble en agua que el ión férrico.

La reducción que promueve el Fe^{+2} , la mayor solubilidad de este ión y su participación en la generación de radicales libres, hacen apreciar las razones por las cuales cuando se sobrepasan los niveles normales de hierro se tienen efectos tóxicos (en el ser humano, se estima que se requieren 25 mg diarios de hierro para la formación de glóbulos rojos, la mayor parte de ellos proviene de la recuperación del hierro que ya contenían las células y sólo 1-2 mg provienen del intestino). En contraparte, su participación en los procesos de obtención de energía y transporte de oxígeno, determina que su deficiencia conduzca al daño celular, reducción del crecimiento y proliferación, hipoxia y muerte.

Los sistemas acuosos inevitablemente tienen una cierta concentración de OH^- que a pH 7, es de 10^{-7} M. El principio de Le Chatelier establece que cuando perturbamos un sistema en equilibrio, éste se desplaza en tal sentido que se disminuya la perturbación, en consecuencia, al aumentar la concentración de iones hidroxilo, la reacción avanzará hacia la formación de

hidróxido férrico, que al formar agregados precipita, dejando disuelto aún menos Fe^{+3} .

Una forma de aumentar el hierro disuelto es convirtiendo los iones férricos en ferrosos, ya que el Fe^{+2} es más soluble.

El Fe(II) se auto-oxida a una velocidad que es función del pH. Al existir un equilibrio entre el Fe^{+2} y el Fe^{+3} , al aumentar el OH^- se impulsa la precipitación del Fe^{+3} , y al descender su concentración, se favorece la oxidación del Fe^{+2} .

C.1.3. Relación del radio iónico del hierro con su solubilidad y afinidad por los ligandos

El Fe(III) dispone de una mayor concentración de carga positiva, la cual tiene una fuerte tendencia a capturar aniones. De esta manera, si el ión entra en contacto con agua, y en vista de que en el agua existe una concentración de iones H_3O^+ y de aniones OH^- cuyo producto invariablemente resulta ser 10^{-14} , la única manera de reducir sustancialmente la formación de iones OH^- que son los responsables de precipitar al Fe^{3+} , es elevando la concentración de H_3O^+ , lo que se conoce como acidificar el medio.

Reducir la concentración de OH^- es importante porque los complejos aqua-iónicos del Fe^{+3} se convierten en estructuras polinucleares que tienen una composición $\text{Fe}_p\text{O}_r(\text{OH})_s^{3p-(2r+s)}$, que son polielectrolitos cargados positivamente que se encuentran como coloides y que pueden ser coagulados con aniones adsorbentes específicos. En estas estructuras polinucleares, los átomos de hierro periféricos están coordinados a cuando menos una molécula de agua, que si se desprotona al aumentar el pH, también provoca la coagulación. En contraparte, el Fe^{+2} con su mayor radio iónico, presenta una menor densidad de carga eléctrica, es atraído con menos intensidad y por tanto es liberado de los complejos hidróxido con mucha mayor facilidad, para alcanzar una concentración en forma libre de hasta 0.2 mM [131]. El Fe^{+2} es un agente reductor dañino para los seres vivos debido a que produce radicales libres; de manera que el hierro es esencial pero cuando está en exceso es tóxico, por lo que su concentración está regulada estrictamente. Se sabe que el hierro libre reacciona con el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) produciendo radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Los $\bullet\text{OH}$ ocasionan daños en el DNA, proteínas y en la membrana de las células.

La reacción del H_2O_2 con sales ferrosas se conoce como reactivo Fenton mientras que la reacción del H_2O_2 con otros metales de transición de valencia baja es conocida como reacción tipo Fenton. Acorde a la teoría, la reacción Fenton comprende la producción de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) por la acción de los iones ferrosos con el peróxido de hidrógeno, liberándose iones férricos, el ión férrico se reduce a hierro(II) dando así el aspecto autocatalítico de la reacción.

La reacción Fenton es un proceso muy usado en la depuración de aguas residuales sobre todo de industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas que contienen compuestos orgánicos tóxicos y difícilmente degradables.

Un factor limitante de la reacción es el pH del medio reactor. El pH óptimo de la reacción debe de estar comprendido entre 2.5 y 3.5, para una eficiente generación de radicales hidroxilo. Otra desventaja es que se requiere separar los compuestos solubles de hierro del agua tratada para cumplir con las regulaciones ambientales, lo que añade costos al proceso [21].

Una alternativa para tratar este tipo de contaminantes es la fotocatalisis. En este proceso la presencia de un catalizador sólido (semiconductor), además de superar el inconveniente de la recuperación del catalizador, permite mejorar la velocidad de degradación debido a la oxidación de los contaminantes por los huecos generados en la banda de valencia o por los radicales hidroxilos producidos sobre la superficie del catalizador durante la descomposición del H_2O_2 .

C.2. Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro desempeñan un papel muy importante en los suelos y aguas naturales y atmosféricas. Esto se debe a las propiedades específicas del metal y sus iones, y especialmente a la facilidad con que cambian de valencia y pueden formar complejos con numerosos productos orgánicos y minerales.

Un aspecto importante de los óxidos de hierro es que tienen comportamiento anfotérico y contribuyen considerablemente a la capacidad tampón de los suelos ricos en ellos. Bajo condiciones alcalinas los óxidos de hierro desarrollan cargas negativas y contribuyen significativamente a la carga negativa (dependiente del pH de los suelos); lo mismo ocurre, aunque inverso, en condiciones ácidas. En el punto isoeléctrico (o punto de carga cero, que es aquel pH en el cual cantidades iguales de H^+ u OH^- son adsorbidas) el óxido no tiene carga.

Tres óxidos de hierro (hematita, ferrihidrita granular y goetita) son los más comunes en el ambiente subterráneo. La goetita y la hematita son los óxidos de hierro más termodinámicamente estables y por lo tanto, ellos son los más propagados en suelos y sedimentos. La ferrihidrita representa un precipitado reciente y es un óxido de hierro amorfo que es considerado como un posible precursor para la formación de la goetita y la hematita [76].

Los óxidos presentan especial importancia debido a sus aplicaciones en pigmentos, mecanismos magnéticos, como agentes anticorrosivos, catalizadores y en procesos de tratamiento de aguas residuales; asimismo, son ampliamente estudiados debido a su bajo costo y a que no son tóxicos.

C.2.1. Estructura y propiedades de los óxidos de hierro

Goetita (α -FeOOH)

La goetita tiene una muy baja solubilidad en agua. Es el mineral de óxido de hierro cristalino más abundante en la naturaleza [100]. La densidad de la goetita granular es de $\sim 3.37 \text{ g/cm}^3$. La concentración de los grupos hidroxilos superficiales reemplazables fue determinada como $5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$, mediante la medición de la cantidad de adsorción de fluoruro sobre la superficie. El punto de carga cero, pH_{ZPC} , fue estimado como 7.7. Su área superficial específica fue estimada como $39.58 \text{ m}^2/\text{g}$.

La estructura de la goetita consiste en átomos de Fe situados en el centro de un octaedro en agrupamiento hexagonal compacto, con oxígenos en un lado e hidroxilos en el otro. En ella los octaedros Fe-O-OH forman dobles bandas infinitas que se unen mediante enlaces O-H-O, cuyos átomos de H se encuentran ligeramente desplazados respecto al eje O-O.

Las reflexiones características de la goetita son las 4.18, 2.69 y 2.45 Å. La identificación por rayos X se hace frecuentemente mediante radiación $\text{K}\alpha_{\text{Co}}$ ya que la radiación $\text{K}\alpha_{\text{Cu}}$ determina una fuerte fluorescencia del Fe con el consiguiente empobrecimiento del difractograma.

Fotometría infrarroja. El espectro de la goetita se caracteriza por bandas de absorción fuertes a 890 y 797 cm^{-1} y otras más pequeñas a 610 , 1030 , 1080 y 1160 cm^{-1} en las bajas frecuencias. En las altas frecuencias se aprecia una sola banda a 3156 cm^{-1} debida a vibraciones del OH.

Microscopía electrónica. La goetita exhibe al microscopio electrónico una morfología acicular, con la dirección del eje c del cristal en el sentido del eje de la aguja.

Lepidocrocita (γ -FeOOH)

Este mineral, γ -FeOOH, difiere de la estructura de la goetita en cuanto a la disposición de los OH y O en el octaedro. Los octaedros del Fe-O-OH tienen una distribución en capas complejas que se unen mediante enlaces O-H-O, determinando una estructura más abierta que la de la goetita. La celda unitaria tiene los siguientes parámetros: $a = 3.88$, $b = 12.54$ y $c = 3.07 \text{ Å}$.

Fotometría infrarroja. El espectro IR se caracteriza por bandas a 1026 y 753 cm^{-1} en las bajas frecuencias y una banda a 3385 cm^{-1} en las altas frecuencias.

Microscopía electrónica. Las microfotografías revelan una morfología de láminas aserradas y con los extremos astillados.

Ferrihidrita ($Fe_5(O_4H_3)_3$)

La estructura de la ferrihidrita es semejante a la de la hematita en la disposición hexagonal de los oxígenos, parte de los cuáles están reemplazados por moléculas de H_2O y algunas posiciones de los átomos de Fe están vacías. Towe y Bradley asignan a la ferrihidrita una estructura pseudo-hexagonal, con iones Fe^{3+} ocupando posiciones octaédricas en agrupamiento compacto, de modo que en cuatro capas repetidas sucesivas, la parte de las posiciones ocupadas es $2/3$, $1/3$, $1/3$ y $1/3$. Se cree que los vértices del octaedro están ocupados por átomos de oxígeno y moléculas de H_2O . En analogía con la hematita, algunos octaedros de capas sucesivas podrían tener caras comunes. La ferrihidrita no es un material amorfo sino paracristalino. Los parámetros de su celda unitaria estarían definidos por: $a = 5.08$ y $c = 9.4$ Å.

Fotometría infrarroja. Towe y Bradley observaron la presencia de bandas de agua a 3456 y 1620 cm^{-1} en productos de síntesis. Los espectros obtenidos por Schwertmann y Fischer en muestras naturales reproducen estas bandas a 3400 y 1625 cm^{-1} que los autores señalan como características de agua molecular asociada a través de enlaces de hidrógeno. La intensidad de las bandas disminuye por secado de las tabletas de KBr a 393 K durante 22 horas. En tanto las posiciones de las vibraciones de los grupos OH son constantes, la posición de algunos máximos de vibración de las moléculas de H_2O varía con las diferentes muestras. Todas las ferrihidritas dan, según Chukhrov et al, una banda adicional en el intervalo de $930 - 1020$ cm^{-1} , debida a la presencia de sílice. Schwertmann y Fischer evidencian una banda ancha, bajo 700 cm^{-1} , debida probablemente a vibraciones de Fe-O.

Microscopía electrónica. Los estudios de Schwertmann y Fischer en muestras naturales revelan agregados redondeados con diámetros de varias decenas a 1 micrón de diámetro, difíciles de dispersar, y consistentes en pequeñas partículas discretas de aproximadamente 100 Å de diámetro. Consecuencia de su pequeño tamaño es que la superficie específica es extremadamente alta. Considerando una densidad de 2.8 $g\ cm^{-3}$ y un radio medio de partículas esféricas de 56 Å, la superficie calculada es de aproximadamente 200 m^2g^{-1} . La oxidación de la mayoría de la materia orgánica mediante H_2O_2 incrementa el área superficial entre $61-177$ m^2g^{-1} como resultado, según los autores, de la eliminación de las cubiertas de la superficie y/o desagregación [132]. El punto isoeléctrico de este material es de 8.9 .

Magnetita (Fe_3O_4)

Este óxido negro, Fe_3O_4 , tiene una estructura de espinela característica. La magnetita, que correctamente se escribe $FeFe_2O_4$, es, consecuentemente, una verdadera espinela, ya que en su celda unitaria de 56 átomos, 32 son de oxígeno y 24 cationes, de los cuales 8 son formas ferrosas y 16 férricos. Los iones Fe^{2+} ocupan espacios tetraédricos (1 sobre 8) y están colocados en el centro y vértices de un cubo; los iones Fe^{3+} ocupan espacios octaédricos.

La magnetita cristaliza en el sistema cúbico y su celda unitaria se caracteriza por tener una longitud de 8.39 Å.

Fotometría infrarroja. El espectro IR muestra una banda de absorción de poca intensidad a 580 cm^{-1} .

Otras propiedades. Microscópicamente, se presenta como cristales octaédricos o rombododecaédricos, en agregados granulares compactos. Dureza 5.5 y densidad 5.2. Es frágil, negra y de brillo metálico. La oxidación de la magnetita conduce a la magemita.

En lo referente al Fe_2O_3 , este compuesto puede existir en forma amorfa o en cuatro diferentes polimorfos (alfa, beta, gama y epsilon).

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Es la estructura polimorfa más frecuente en la naturaleza. La estructura de la hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, fue establecida por Pauling y Hendricks y es semejante a la del corindón $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cada átomo de Fe está rodeado por 6 oxígenos, constituyendo un octaedro no regular ya que tres oxígenos están más cerca del Fe que los otros tres. Cada oxígeno está rodeado por cuatro átomos de Fe, estando dos más próximos que los otros dos. Sólo $2/3$ de las posiciones octaédricas disponibles están ocupadas por átomos de Fe, y la estructura está eléctricamente balanceada. La celda unitaria tiene los siguientes parámetros: $a = 5.04\text{ \AA}$, $c = 13.77\text{ \AA}$ y $\alpha = 55^\circ 17'$; grupo espacial $D_{3d}^6\text{-R}3c$. Sistema cristalino: romboédrico. En la figura C.5 se muestra la estructura cristalina de este material.

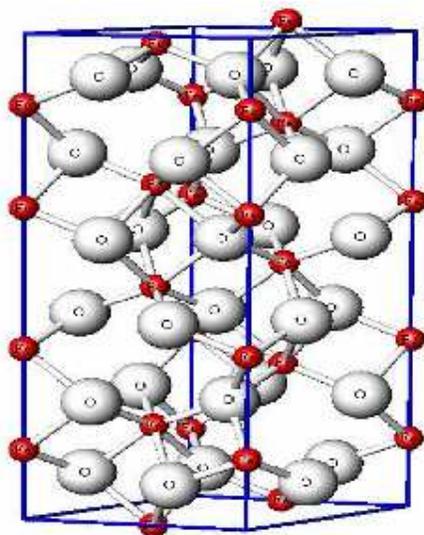


Figura C.5. Estructura cristalina del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (las esferas grandes corresponden a los átomos de oxígeno y las pequeñas a los átomos de hierro).

Microscópicamente constituye cristales romboédricos tabulares, en masas granulares, mamelonares u oolíticas o aún en forma de agregados fibrosos. De color rojo vivo.

Fotometría infrarroja. El espectro IR de la hematita presenta dos máximos de absorción a 540 y 470 cm^{-1} además de una banda más pequeña alrededor de 1000 cm^{-1} y hombros a 1100 y 1170 cm^{-1} , todos ellos debidos a

vibraciones Fe-O. La muestra exhibe, además una pequeña banda a 1630 cm^{-1} que señala cierta absorción de agua.

Microscopía electrónica. Con bajos aumentos las partículas se muestran con bordes redondeados y fuertemente agregadas; sombreadas y tienen diseño globular. Breeuwsma indica que a mayores aumentos ($128000\times$), las partículas se revelan como paralelogramos con un ángulo incluido de 60° y lados de una longitud de $400 - 700\text{ \AA}$. Fotografías electrónicas obtenidas por Schwertmann y Taylor muestran para la hematita una morfología de láminas hexagonales.

Otras propiedades. La hematita tiene una densidad de 5.26 g/cm^3 y una superficie específica, determinada por adsorción de N_2 , de $26.25\text{ m}^2/\text{g}$ en promedio. Tiene una dureza de 6.5; es frágil y con brillo metálico. Su punto isoeléctrico es de 5.4, aproximadamente.

Generalmente, las propiedades semiconductoras de la hematita son extremadamente útiles en la conversión de energía solar, fotocatalisis y descomposición del agua. La hematita tiene un espectro de absorción en el visible entre 600 y 295 (nm) y puede ser excitado mediante luz solar. La hematita tiene propiedades fuertemente antiferromagnéticas.

Se ha reportado que la estructura de bandas de la hematita involucra una banda de conducción compuesta de orbitales Fe(III) vacíos. El borde de la banda de valencia está compuesto de la mezcla de orbitales Fe^{3d} y O^{2p} . La absorción óptica de 2.2 (eV) es resultado de las débiles transiciones entre orbitales d-d. La brecha de banda, la cual es importante en aplicaciones fotocatalíticas, tiene un valor de 3.0 eV e involucra una fuerte transición de carga entre los orbitales O^{2p} y los orbitales Fe^{3d} vacíos [5]. Otros han reportado que las transiciones directas (del orbital de la banda de valencia O^{2p} al orbital de la banda de conducción) ocurre en el intervalo de 3.0 – 4.7 eV.

A una temperatura de 923 K, la hematita se convierte en Fe_3O_4 con una alta pérdida de energía.

Óxido de hierro ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

El $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tiene estructura cúbica bixbyite. El $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es un material paramagnético.

Magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Esta estructura también existe en la naturaleza. La forma $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tiene, como la magnetita, una estructura de espinela, pero en tanto la magnetita contiene 24 átomos de Fe por 32 oxígenos, con lo cual existen posiciones de Fe vacantes. Según David y Welch cierto número de oxígenos de la estructura se reemplazan por OH.

La magemita cristaliza en el sistema cúbico. La celda unitaria tiene los parámetros reticulares $a = 8.43$ y $c = 25.02\text{ \AA}$.

Fotometría infrarroja. La magemita tiene un espectro IR cuyas bandas características se sitúan a 400, 456, 590 y 630 cm^{-1} .

Debido a las propiedades magnéticas especiales (ferromagnéticas), la magemita puede ser usada con éxito para una variedad de propósitos médicos: separación celular, dosificación de fármacos en terapia de cáncer, etc. Los espectros de absorción para la magemita ha sido identificada a 200 y 285 nm, correspondiente a 6.2 y 5.4 eV, respectivamente. El valor óptico de la brecha de banda de la magemita es 2.3 eV. El proceso de foto-disolución de la magemita constituye una fuerte limitante en sus aplicaciones fotoelectroquímicas.

Óxido de hierro ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

La fase epsilon es una fase de transición entre la hematita y la magemita. Presenta estructura ortorrómbica y el primer reporte científico sobre la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fue publicado en 1934. Hasta ahora, la manera de producir $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [5]. El $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es un material ferromagnético.

En la tabla C.1 se resumen algunas características de los óxidos de hierro.

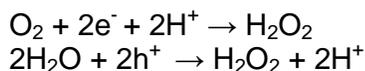
Tabla C.1. Características de algunos óxidos de hierro.

Grupo	Fórmula	Nombre	Sistema Cristalino	Color
Óxidos anhidros	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	Hexagonal	Rojo
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Magemita	Tetragonal	Pardo-rojizo
	Fe_3O_4	Magnetita	Cúbico	Negro
Oxihidróxidos	$\alpha\text{-FeOOH}$	Goetita	Ortorrómbico	Pardo amarillento
	$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrócita	Ortorrómbico	Anaranjado
Óxidos paracristalinos	$\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$	Ferrihidrita	Romboédrico	Pardo rojizo

Fuente: [132].

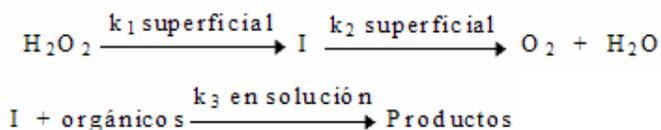
C.2.2. Óxidos de hierro en la naturaleza

Los óxidos de hierro y el H_2O_2 son constituyentes comunes de las aguas naturales y atmosféricas. El H_2O_2 se genera por la descomposición fotoquímica de la materia orgánica disuelta [133, 134], por la reducción de oxígeno mediante fotoelectrones de la banda de conducción u oxidación de agua mediante fotohuecos existentes en la banda de valencia.



La concentración del peróxido de hidrógeno en la hidrosfera es de aproximadamente 10^{-6} mol/L [133].

Varios estudios observaron que varios contaminantes orgánicos en agua o suelo podrían ser oxidados por peróxido de hidrógeno en presencia de mineral de óxido de hierro. Estos investigadores indicaron que la eficiencia catalítica para la descomposición del peróxido de hidrógeno y de los contaminantes dependería de las características específicas de los óxidos de hierro. Ellos sugirieron un mecanismo que incluye radicales intermediarios de peróxido de hidrógeno y la reacción de degradación que se muestran a continuación:



Donde I son los intermediarios (por ejemplo $\bullet\text{OH}$ o $\text{O}_2^{\bullet-}$), k_1 superficial y k_2 superficial son constantes de velocidad sobre la superficie del óxido de hierro y k_3 es la constante de velocidad en solución.

La actividad catalítica para descomposición de peróxido de hidrógeno siguió la secuencia: ferrihidrita > goetita > hematita. Sin embargo, la hematita exhibió la más alta actividad en catalizar la oxidación del 2-CP. La eficiencia de oxidación del 2-CP corresponde con la secuencia inversa del área específica y pH_{pzc} de los óxidos de hierro [76].

Lin y Gurol [100] propusieron un nuevo mecanismo de descomposición de peróxido de hidrógeno que fue similar al modelo clásico de velocidad Langmuir-Hinshelwood y podría ser modificado como

$$r_H = -d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = k[\text{FeOOH}][\text{H}_2\text{O}_2]/(1 + k_H[\text{H}_2\text{O}_2])$$

Donde k_H y k son la constante de enlace y constante de velocidad respectivamente. Cuando $k_H[\text{H}_2\text{O}_2] \ll 1$, la ecuación anterior podría ser reducida a una expresión cinética de segundo orden como sigue:

$$r_H = k_{\text{masa}}[\text{FeOOH}][\text{H}_2\text{O}_2] = K_{\text{obs}}[\text{H}_2\text{O}_2]$$

Donde K_{obs} es la constante de velocidad observada de primer orden y k_{masa} es igual a K_{obs} /concentración de óxido de hierro.