



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingenierías

**“DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS
CONTAMINANTES 2- CLOROFENOL Y 4- CLOROFENOL
PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES EMPLEANDO SBA-
15 MODIFICADO CON GALIO COMO
FOTOCATALIZADOR”**

T E S I S

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias (Química)

Presenta:

Q. Elisa Pimentel Martínez

Asesora:

Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes

Ciudad de México, 9 de febrero de 2022

“La diferencia entre una persona exitosa y otros no es la falta de fortaleza, ni la falta de conocimiento, sino la falta de voluntad y la medida de quiénes somos es qué hacemos con lo que tenemos”.

Vince Lombardi

Este trabajo de investigación está dedicado a mis padres *J. Jorge Pimentel* y *Margarita Martínez* por darme la vida y enseñarme a vivirla, por siempre acompañarme y apoyarme en todo momento, por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida.

A mis hermanos, *Jorge* por ser un ejemplo de esfuerzo y constancia, has llegado muy lejos y me has dado a dos personitas a quienes amar y a *Miguel Angel* por tu apoyo incondicional, por tus consejos y por estar siempre pendiente de mi bienestar, les agradezco por ser parte de mi vida y representar la hermandad.

A *María Hernández* por su apoyo siempre incondicional, confianza y por ser una parte muy importante en mi vida, pero sobre todo por su gran amor, por ser uno de los pilares de quien soy ahora, eres ejemplo de amor puro.

A *Isabel* porque ser mi sombra en cada paso que doy, por estar siempre pendiente de mí, a *Socorro* y *Beatriz*, siempre han estado presentes brindándome su apoyo incondicional, cada una a su manera me ha externado su amor y cariño, ustedes han sido parte fundamental a lo largo de mi vida, gracias por llenar mi vida de grandes momentos por enseñarme lo que es la unión familiar, así como a *Francisco* y *Salvador*.

A la *Dra. Gloria Alicia Del Ángel Montes* por brindarme un espacio para la elaboración de este proyecto y por todas las facilidades que me han sido otorgadas, por hacerme sentir parte de su equipo de investigación desde el primer día, gracias, en usted encontré un gran apoyo desde antes de ser su alumna, agradezco infinitamente la oportunidad y la confianza que ha depositado en mí.

A *Israel* por su apoyo incondicional, por su ayuda en este proyecto de investigación, por tener la paciencia y la armonía de transmitirme sus conocimientos y a *Daniel* por su compañerismo y amistad, chicos desde el primer día en que llegue me hicieron sentir su compañerismo.

A *Angel* por siempre alentarme, por las largas platicas, los amenos momentos, por su apoyo incondicional, por su chispa de realidad siempre tan oportuna, por poder aprender más

de la vida contigo, pero sobre todo por siempre estar presente, no solo agradezco tu presencia, también tu esencia.

A *Carlitos De La Mora* por ser mi amigo, confidente, consejero, por estar dispuesto a escucharme, por siempre animarme, por no dudar jamás de mí y no dejar que yo lo hiciera, por ser mi incondicional en todo momento, infinitamente gracias.

A mis amigos, compañeros, colegas, consejeros... *Sonia, Eduardo, Jess, José Luis, Cesar Iván,, Dave, Cesar, Roberto, Vane y Alfred* esta experiencia no hubiera sido lo mismo sin ustedes, por cada momento vivido a lo largo de esta travesía, las risas no faltaron.

A la *Universidad Autónoma Metropolitana* por haberme dejado ser parte de ella y abierto las puertas de su seno científico para poder desarrollar este proyecto de investigación, así como también a los diferentes docentes que me brindaron su conocimiento.

A la *Dra. Esthela Ramos Ramírez* y al *Dr. Juan Marcos Esparza Schulz* por sus observaciones, recomendaciones, por su tiempo, dedicación y apoyo a este escrito, al *Dr. Rafael Zubillaga* por su gran ayuda en la agilización de los tramites, gracias por hacerlo posible.

Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Índice

<i>Índice de figuras</i>	7
<i>Índice de tablas</i>	8
<i>Nomenclatura</i>	8
Resumen	9
1. Introducción	10
<i>1. Contaminación ambiental</i>	11
<i>1.1 Tipos de contaminación</i>	12
<i>1.1.1 Contaminación del aire</i>	12
<i>1.1.2 Contaminación del agua</i>	14
<i>1.1.3 Contaminación del suelo</i>	15
<i>1.1.4 Contaminación Ambiental en México</i>	16
<i>1.2 Compuestos fenólicos</i>	18
2. Antecedentes	21
<i>2. Procesos de oxidación avanzada</i>	22
<i>2.1 Fotocatálisis heterogénea</i>	24
<i>2.2 Semiconductores</i>	26
<i>2.3 Materiales solidos porosos</i>	29
<i>2.3.1 Características generales de sólidos porosos</i>	29
<i>2.3.2 Síntesis de materiales mesoporosos</i>	30
<i>2.4 Métodos generales para el dopaje de materiales sólidos porosos con metales</i>	32
<i>2.4.1 SBA-15</i>	32
<i>2.4.2 SBA-15 modificada con galio</i>	32
3. Hipótesis	35
4. Objetivos	37
<i>4.1 General</i>	38
<i>4.2 Específicos</i>	38
5. Metodología experimental	39
<i>5.1 Método de síntesis SBA 15 modificada con galio</i>	40
<i>5.2 Caracterización de los Fotocatalizadores</i>	40
<i>5.2.1 Difracción de Rayos X</i>	40
<i>5.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)</i>	42
<i>5.2.3 Adsorción de nitrógeno</i>	44

5.2.4 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	49
5.3 Evaluación fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos	52
5.3.1 Sistema de reacción para la degradación de 2-Clorofenol y 4-Clorofenol	52
6. Resultados y discusión	54
6.1 Caracterización de materiales mesoporosos	55
6.1.1 Difracción de RX	55
6.1.1.2 Difracción de rayos X a bajo ángulo	57
6.1.2 Espectroscopia infrarroja	58
6.1.3 Adsorción de Nitrógeno	60
6.1.4 Espectroscopia UV – Vis de reflectancia difusa	64
6.2 Actividad Catalítica	66
6.2.1 Foto degradación de 2-Clorofenol y 4-Clorofenol	66
7. Conclusiones	73
8. Perspectivas	75
8. Referencias bibliográficas	77

Índice de figuras

	Pag
Figura 1. Contaminantes gaseosos	12
Figura 2. Estados sustentables en México	16
Figura 3. Distribución de los compuestos fenólicos producidos por la industria Antecedentes	18
Figura 4. Procesos de oxidación avanzada	24
Figura 5. Proceso fotocatalítico de la descomposición de agua sobre un sólido semiconductor	25
Figura 6. Posiciones de banda de conducción y banda de valencia de algunos dopantes en silicio ($E_g = 1.12$ eV).	26
Figura 7. Proceso fotocatalítico sobre un sólido semiconductor	28
Figura 8. clasificación del tamaño de poros de los sólidos clasificados por la IUPAC	29
Figura 9. Estructura SBA-15	30
Figura 10. Ruta sintética de la SBA-15 Metodología experimental	31
Figura 11. Diagrama de difracción de Rayos X en un sólido	41
Figura 12. Movimientos vibracionales	43
Figura 13. Proceso de adsorción física	44
Figura 14. Isotermas de adsorción	45
Figura 15. Tipos de histéresis	47
Figura 16. Geometría de un espectrofotómetro de reflectancia Resultados y discusión	50
Figura 17. Patrones de difracción de materiales SBA-15 modificados con galio	55
Figura 18. Patrones de difracción a bajo ángulo de materiales SBA-15 modificados con galio	56
Figura 19. Espectros de FTIR de materiales SBA-15 modificados con galio	58
Figura 20. Isotermas de adsorción de N_2 de SBA-15 modificada con galio	60
Figura 21. Radio promedio de los materiales modificados con galio.	62
Figura 22. Isotermas de adsorción de N_2 de óxido de galio	62
Figura 23. Espectros de UV-Vis (DRS) de materiales SBA-15 modificados con galio	65
Figura 24. Espectros de UV-Vis (DRS) Óxido de galio	66
Figura 25. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 10 ppm de 2-Clorofenol seguida por UV-Vis	67
Figura 26. Cinética de pseudo primer orden para los fotocatalizadores	69
Figura 27. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 10 ppm de 4-Clorofenol seguida por UV-Vis	71
Figura 28. Cinética de pseudo primer orden para los fotocatalizadores	72

Índice de tablas

Tabla 1. Distancias interplanares	57
Tabla 2. Distancias interplanares a bajo ángulo	58
Tabla 3. Propiedades físicas de los materiales SBA-15 modificados con galio	61
Tabla 4. Propiedades físicas del óxido de galio	64
Tabla 5. Superficie específica, banda prohibida (E_g) y parámetros cinéticos para la degradación de 10 ppm de 2-Clorofenol sobre fotocatalizadores SBA-15 modificado con galio.	69
Tabla 6. Superficie específica, banda prohibida (E_g) y parámetros cinéticos para la degradación de 10 ppm de 4-Clorofenol sobre fotocatalizadores SBA-15 modificado con galio.	72

Nomenclatura

α	Coeficiente de extinción	FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier
Å	Angstrom	g	Gramos
λ	longitud de onda	Ga	Galio
μm	Micrómetros	h^+	Hueco
2θ	Angulo de difracción	HAP	hidrocarburos poliaromáticos
2-CF	2-Clorofenol	$h\nu$	Energía del fotón
4-CF	4-Clorofenol	IUPAC	Unión Internacional de química Aplicada
BC	Banda de conducción	M	Metal
BET	Brunauer-Emmet-Teller	min	Minutos
BV	Banda de valencia	MP	Material particulado
CE	Contaminantes emergentes	N_2	Nitrógeno
CF	Clorofenol	NIR	Infrarrojo cercano
cm	Centímetros	NHE	Electrodo normal de hidrógeno
COP	contaminantes orgánicos persistentes	nm	Nanómetro
COV	compuestos orgánicos volátiles	O_3	Ozono
d_{hkl}	Distancia interplanar	p/p_0	Presión relativa
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa	POA	Proceso de oxidación avanzada
DRX	Difracción de Rayos X	Si	Silicio
E°	Potencial de reducción	TEOS	Tetraetoxisilano
e^-	Electrón	US	Ultrasonido
eV	Electrón Volts	UV	Ultravioleta
E_g	Energía de ancho de banda prohibida	UV-Vis	Ultravioleta Visible

Resumen

En el presente proyecto de investigación a nivel maestría se estudia el efecto de la incorporación de galio en diferentes proporciones en peso (1, 3, 5 y 10%) a la estructura mesoporosa SBA-15 caracterizando sus propiedades químicas, físicas, texturales y ópticas, y su actividad catalítica en la degradación fotocatalítica de los contaminantes presentes en aguas residuales. La síntesis de los distintos materiales se llevó a cabo utilizando el método de coprecipitación a temperatura constante en un baño térmico con el propósito de una adecuada incorporación de galio a la estructura mesoporosa.

Se realizó la síntesis de materiales SBA-15 modificados con galio, manteniendo un pH y temperatura constante durante la síntesis, lo anterior con el propósito de controlar el tamaño de poro y área superficial para obtener una mayor eficiencia en la actividad catalítica. La evaluación catalítica se realizó utilizando una fuente de irradiación de luz (UV) para la degradación fotocatalítica de los contaminantes presentes en aguas residuales como 2-Clorofenol y 4-Clorofenol utilizando los fotocatalizadores SBA-15 modificados con galio, las reacciones de degradación fueron seguidas utilizando un espectrofotómetro de Uv-Vis, los resultados experimentales indicaron que el mayor porcentaje de degradación de estos contaminantes se obtienen con SBA-15 modificada con galio a un 3% en peso. Este resultado se puede explicar por un intercambio interatómico de heteroátomos de silicio y galio dentro de la estructura de SBA-15, es importante mencionar que se obtiene casi el mismo porcentaje de degradación de este material y el óxido de galio, la importancia de esta comparación es que se requiere una menor cantidad de óxido de galio para que se lleve a cabo este proceso de degradación, que la estructura de SBA-15 mantuvo sus características de estabilidad estructural, aun cuando sus propiedades físicas se vieron un poco modificadas, por lo que se puede decir que es un buen soporte.

1. Introducción

1. Contaminación ambiental

Se le llama contaminación ambiental porque el medio ambiente es la principal víctima del aumento de la contaminación; tierra, agua, atmósfera y biosfera comprenden el medio ambiente y es aquí donde se depositan todos los contaminantes. La contaminación ambiental no es acontecimiento nuevo, sin embargo, sigue siendo uno de los más grandes problemas del mundo al que se enfrenta la humanidad y su principal causa son las actividades del hombre a través de la urbanización, la industrialización, la minería y la exploración a los ecosistemas naturales provocando una gran huella ecológica, daños al paisaje, así como la destrucción del hábitat, erosión de suelos, extinción de animales y pérdida de recursos, como humedales y ecosistemas costeros¹.

Cualquier actividad que se realice a cualquier escala genera impactos indeseables en el medio ambiente, tanto los países desarrollados como los países en desarrollo han contribuido a la contaminación ambiental, aunque la concienciación y las leyes más estrictas de los países desarrollados han contribuido en mayor medida a proteger su medio ambiente, a pesar de estas medidas aún no es suficiente y a pesar de la atención mundial que se le ha prestado a la remediación del medio ambiente y de disminuir la contaminación, el impacto que tiene sigue siendo enorme debido a sus graves consecuencias, las cuales se ven a largo plazo. Por lo que desde 1987 las Naciones Unidas han introducido un concepto de desarrollo sostenible, ya que la calidad del medio ambiente es uno de los factores más importantes que afecta las condiciones de vida, así como el desarrollo económico, disminuyendo el crecimiento a nivel social.²

Es probable que los seres humanos se enfrenten a la contaminación a diario sin saberlo y existe la posibilidad de que nos hayamos vuelto inmunes a él en nuestras vidas aceleradas. Casi toda actividad humana que tenga como resultado la degradación o depreciación de la calidad del medio ambiente natural se considera contaminación. La contaminación ambiental no es un fenómeno nuevo, pero sigue siendo el mayor problema del mundo al que se enfrenta la humanidad y la principal causa ambiental de morbilidad y mortalidad.³

Las actividades humanas también aumentan con aumento del impacto sobre el medio ambiente estos impactos no son solo en los humanos sino también en otros animales acuáticos y terrestres, incluidos los microorganismos, que debido a su abundancia y diversidad tienden a mantener su función biogeoquímica necesaria para sustentar el ecosistema. Las causas de la contaminación ambiental no se limitan a la industrialización, urbanización, el crecimiento de la población, la exploración y la minería, pero también el movimiento transfronterizo de contaminantes de países desarrollados a países en desarrollo o viceversa. La contaminación transfronteriza es parte de la razón por la que la contaminación sigue siendo un desafío global.⁴

La contaminación ambiental es un desafío particularmente cuando los efluentes industriales están presentes en los cuerpos de agua. La mayoría de los desechos de las industrias se transportan fácilmente a las aguas residuales y contienen contaminantes orgánicos e inorgánicos.

1.1 Tipos de contaminación

1.1.1 Contaminación del aire

La contaminación del aire se puede definir como la aparición de compuestos químicos en la atmósfera que no estaban presentes originalmente pero que han dado lugar a la disminución de la calidad del aire, estos químicos resultan ser tóxicos y están presentes en concentraciones que pueden ser nocivas para los animales, la vegetación y los seres humanos. La contaminación del aire también trae como consecuencia el calentamiento global y el agotamiento de la capa de ozono, lo que también trae como consecuencia un problema de salud pública mundial.⁵

Es importante mencionar que dependiendo de la forma y condición bajo la cual se generan los contaminantes, estos tendrán características diferentes lo que hace que distribución y efectos sean diversos. Los contaminantes gaseosos comunes son los óxidos de azufre (especialmente SO₂), óxidos de nitrógeno (incluidos NO y NO₂), compuestos orgánicos volátiles (COV) y monóxido de carbono (CO). Estos contaminantes gaseosos son

agrupados en contaminantes primarios y secundarios. Los contaminantes primarios (ejemplos son CO, CO₂, NO₂ y SO₂) son los contaminantes que se liberan directamente a la atmósfera, generalmente de fuentes domésticas, industriales o de transporte, mientras que los contaminantes secundarios son los gases y partículas que también se forman en la atmósfera, en gran parte de los contaminantes primarios.⁶ Por ejemplo, la descomposición de aerosoles de nitrato de amonio, ácidos sulfúricos y los hidrocarburos que producen gases de óxido de nitrógeno atmosférico, azufre atmosférico y generación de ozono (O₃).

El alcance del daño causado por los contaminantes del aire depende principalmente de su composición química, como la capacidad oxidante, la solubilidad, la concentración y la susceptibilidad de la sustancia. Los gases SO₂ pueden dañar la piel y las vías respiratorias⁷ superiores porque son solubles en agua; mientras que el O₃ y el NO₂ pueden penetrar más en los pulmones debido a su menor solubilidad. El CO es un incoloro, inodoro, altamente soluble y no irritante gas que tiene mayor afinidad por la hemoglobina en comparación con el oxígeno, por lo tanto, pasa fácilmente al torrente sanguíneo para formar carboxihemoglobina con efectos perjudiciales.

Varios contaminantes nocivos para la salud, como los hidrocarburos poliaromáticos (HAP) y contaminantes orgánicos persistentes (COP) se encuentran comúnmente en las emisiones de combustión incompleta de materiales orgánicos, estos contaminantes recorren largas distancias y se deposita en el medio ambiente provocando graves daños. Por lo tanto, la contaminación del aire se considera el más grave de los tipos de contaminación⁸



Figura 1. Contaminantes gaseosos

La exposición a contaminantes ambientales puede conducir a un aumento de las tasas de morbilidad y mortalidad por enfermedades, en los últimos años, el material particulado (MP) ha sido el foco de la investigación sobre contaminantes ambientales debido a sus efectos biológicos negativos. Según el diámetro, el MP se puede dividir en MP10 (MP con un diámetro $<10\mu\text{m}$) y MP2.5 (MP con un diámetro $<2,5\mu\text{m}$). La exposición materna a MP está relacionada con varias enfermedades crónicas e incluso muertes prematuras.⁹

1.1.2 Contaminación del agua

La contaminación del agua proviene de fuentes naturales y artificiales como por ejemplo de las aguas subterráneas sus fuentes pueden poseer minerales de origen natural que son ricos en metales tóxicos, que se filtran en los cuerpos de agua que causan contaminación. Los casos de alta contaminación de arsénico y plomo de las fuentes de agua subterránea están relacionados con dichos minerales. Además, como señalaron¹⁰, las formaciones geológicas de diferentes áreas contribuyen en gran medida a las composiciones elementales del agua.

Algunas de las fuentes antropogénicas incluyen la contaminación debida a desechos domésticos, insecticidas y herbicidas, desechos de procesamiento de alimentos, contaminantes del ganado, COV, metales pesados de desechos electrónicos, desechos químicos y desechos médicos, es importante mencionar que los contaminantes del aire, como las partículas, también introducen otros contaminantes orgánicos en las aguas superficiales.¹¹

Estos contaminantes pueden provocar problemas de salud humana como dolores de estómago, vómitos, diarrea y fiebre tifoidea. Los productos químicos como pesticidas, hidrocarburos, COP o metales pesados pueden representar efectos nocivos para la salud como cáncer, desequilibrio hormonal, deterioro reproductivo, y daño severo al hígado y al riñón. El 80 % de la contaminación en los océanos es causada por los seres humanos y genera daños calculados en 8 mil millones de dólares, de acuerdo con cifras de las Naciones Unidas.

Hoy en día, la contaminación del agua es uno de los mayores problemas en el campo de la protección ambiental en el mundo. Desde normativas, proyectos y campañas de concienciación, los políticos y los científicos están trabajando juntos para encontrar mejores formas de gestionar las aguas residuales. Las aguas residuales son la principal fuente de

microorganismos patógenos que se transmiten a través del ambiente y que llegan a la población especialmente a través de la contaminación del agua usada para beber, agua utilizada en cultivos de vegetales o en cultivos de moluscos bivalvos, en la preparación de comida, para lavar, en el baño o en los diversos usos recreativos que se le puede dar.¹²

Los contaminantes emergentes (CE) son compuestos de distinto origen y naturaleza química y no tienen una presencia significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan casi siempre inadvertidos; debido a que últimamente su concentración en el medio ambiente ha aumentado ahora están siendo detectados y están teniendo un impacto ecológico, así como también causando efectos negativos sobre la salud.¹³

Los CE comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas; también incluyen la síntesis de nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los productos químicos¹⁴, de los cuales existe una limitada información disponible sobre el efecto que puede causar en la salud humana y en la ecología. Por estas razones, la mayoría de las nuevas investigaciones han centrado sus estudios en la aparición de estos contaminantes orgánicos en aguas superficiales, como las utilizadas en actividades domésticas, que luego reciben tratamiento químico; en aguas de arroyos¹⁵; aguas residuales con tratamiento biológico, y en agua potable (de consumo humano)¹⁶, entre otras, ya que estas son más susceptibles de contener concentraciones mayores de CE's que las aguas subterráneas.

1.1.3 Contaminación del suelo

Aparte de los terremotos, la erosión y otros desastres naturales que tienden a dañar el suelo, las principales fuentes de contaminación del suelo son los desechos industriales y domésticos. Algunos contaminantes del suelo incluyen metales pesados, hidrocarburos, disolventes orgánicos e inorgánicos. Vertido de basura en terrenos abiertos, la quema de desechos y los vertederos inadecuados son los principales contribuyentes a la contaminación

del suelo. Combustibles fósiles de plantas petroquímicas, refinerías de petróleo y generación de energía.

El transporte resulta en la contaminación del suelo. Comienza la contaminación de la tierra por plásticos esto ha llevado a recibir atención mundial debido en parte a la naturaleza tóxica de los aditivos utilizados en su producción y los efectos directos que tienen los plásticos en las plantas y los animales¹⁷. La basura plástica en tierra es perjudicial para los ojos, puede penetrar en el suelo y evitar la absorción de nutrientes por las plantas, y causar efectos negativos en los animales terrestres. La contaminación del suelo no solo resulta en problemas de salud humana, pero también pueden modificar los procesos metabólicos en las plantas, lo que resulta en rendimientos de cultivos reducidos.

1.1.4 Contaminación Ambiental en México

México fue el primer país en firmar el Protocolo de Montreal para proteger la capa de ozono y, 30 años después, se ha eliminado el 99% de las sustancias que la dañan. México adoptó el Acuerdo de París, negociado en 2015 durante la 21a Conferencia de las Partes (COP21), y en 2017 durante la 23a Conferencia de las Partes (COP23) de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, que celebró las Conferencias de la ONU sobre Cambio Climático, elaboró e implementó una Ley General de Cambio Climático en 2012, que proponía reducir las emisiones contaminantes en un 50% para 2050, en comparación con las de 2000¹⁸ y es por eso que México ha sido reconocido mundialmente por sus esfuerzos de mitigación de gases de efecto invernadero y adaptación a los impactos de este fenómeno.

La política ambiental de México se estableció durante las décadas de 1980 y 1990, pasando por la etapa de reforma de la economía hacia formas de operación que la han integrado al mercado ambiental global¹⁹. Se han realizado varias evaluaciones ambientales a nivel estatal en México. Uno de los estudios más relevantes es realizado por IMCO (Instituto Mexicano de Competitividad) donde se evalúa, entre muchos otros indicadores, el índice de gestión sostenible del medio ambiente; su última evaluación de clasificación para 2016 muestra el nivel de gestión sostenible del medio ambiente, donde se mide la capacidad de un

estado para relacionar la sostenibilidad y la responsabilidad de los recursos naturales con su medio ambiente, donde se señala que los estados de Campeche, Colima, Querétaro, Tabasco y Yucatán son los más eficientes en cuestión de sostenibilidad del medio ambiente. Estos estados poseen una gran biodiversidad y una baja población, así como un plan para el crecimiento y protección de la ecología²⁰, sus actividades económicas como el comercio, el cultivo, la logística y los servicios turísticos, y tiene un bajo nivel de contaminación.



Figura 2. Estados sustentables en México.

Cada día, el planeta lucha por sobrevivir a las consecuencias que generan las actividades creadas por el hombre. Existen diversas iniciativas a favor del planeta con el fin de la preservación de especies y para contribuir al ahorro de agua y mejorar de la calidad del aire, la implementación de energías renovables, el ahorro de energía y el buen uso de la tierra. Todas estas iniciativas, plasmadas en diferentes proyectos, tienen como objetivo fortalecer la conciencia ambiental que el mundo necesita.²¹

El desempeño ambiental se enfoca en brindar información relevante a todos los grupos de interés o partes interesadas sobre los diferentes esfuerzos realizados para mantener un ambiente de calidad y reafirmar el compromiso con la mejora continua de la gestión

ambiental.²² Se han desarrollado diferentes medidas en forma de índices, la mayoría de las cuales verifican y cuantifican si las medidas a favor del medio ambiente están generando o no un impacto positivo. Sin embargo, dado que se deben considerar múltiples perspectivas para obtener una medida completa del estado ambiental actual.²³

1.2 Compuestos fenólicos

Dentro de la contaminación del agua podemos encontrar algo llamado compuestos fenólicos de los cuales existen tres principales causas de la presencia de fenoles en el medio ambiente una de ellas es por las acciones naturales tal como el aporte antropogénico, principalmente por el sector agrícola e industrial. Lo que se refiere a la industria se debe por procesos de producción del tipo farmacéutico, cosmético, explosivo, de resinas fenólicas, plástico, textil, petróleo, colorantes, pesticidas y plaguicidas las cuales expiden aproximadamente el 26.3% de los fenoles que se encuentran en el aire, 73,3% se va a las aguas y cerca del 0,4% está en el suelo y los sedimentos acuáticos.²⁴

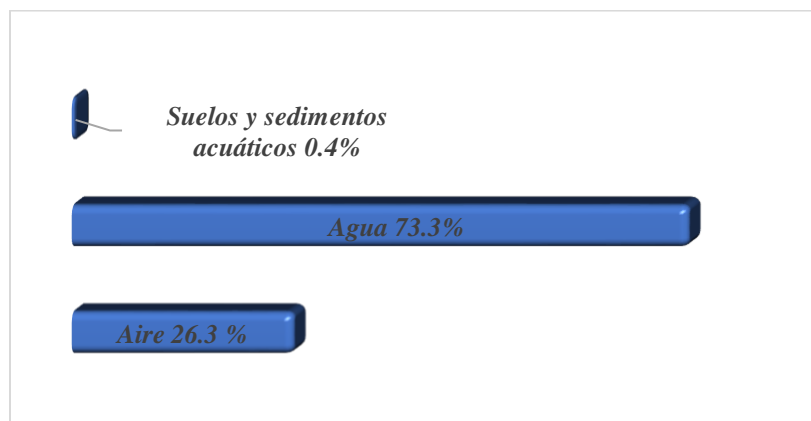


Figura 3. Distribución de los compuestos fenólicos producidos por la industria.

Los fenoles son compuestos aromáticos los cuales tienen como característica tener uno o varios grupos hidroxilo en su estructura que se encuentran unidos directamente al anillo aromático, en ocasiones estos compuestos se reducen a hidroxicompuestos y los metilfenol reciben el nombre de cresoles, existe una gran variedad en la familia de los fenoles tales como fenoles di y trihidricos, ácidos hidrobenczoicos, nitrofenoles, clorofenoles, aminofenoles, metoxifenoles, fenoxifenoles, alquilfenoles, naftoles y algunos que son producto de la degradación de plaguicidas. Las propiedades de cada uno varían de acuerdo con la naturaleza

de los grupos sustituidos en el anillo aromático.²⁵ En total aproximadamente el 4% son producidos naturalmente y el 96% restante son de origen sintético, lo cual nos lleva a estudiar sus propiedades físicas y sobre todo químicas tal como su solubilidad en agua, su densidad y sus posibles aplicaciones.

Los fenoles naturales se encuentran en las estructuras celulares de las plantas y árboles, pero también se pueden formar como productos del metabolismo celular o de vegetales, cuando se encuentran en plantas es debido a que tiene actividad antioxidante y a su capacidad llevar a cabo ciertas actividades enzimáticas, algunos fenoles como el timol, anetol y eugenol son responsables de los olores de algunas especias como el tomillo, anís, vainilla entre otros.

Los fenoles más simples se encuentran en estado líquido o son sólidos con una bajo punto de fusión, pero con puntos de ebullición altos esto gracias a que tienen la facilidad de formar enlaces tipo puente de hidrógeno, como por ejemplo el 2-Clorofenol, donde su punto de fusión es de 9°C pero su punto de ebullición es de alrededor de 174.9 °C, o tal es el caso similar del 2,4 dimetilfenol, incluso el del mismo fenol que por lo regular estos compuestos son incoloros, a menos que se encuentren sustituidos por un grupo nitro ($-NO_2$), el cual podría ser el 2-Nitrofenol.

Los fenoles sintéticos son realizados en laboratorios de investigación o bien son resultado de las actividades industriales, por ejemplo, los polifenoles son utilizados como medicamentos, son utilizados en la industria de materiales de plástico, textiles, para la fabricación de colorantes, hormonas vegetales y entre otras aplicaciones. Es importante mencionar que los clorofenoles (CF) son los más comunes, estos son altamente tóxicos y persistentes en el ambiente, ya que se pueden encontrar en fungicidas y herbicidas, por lo tanto, también se encontraran en el papel y en productos que sean realizados con madera y por ende en el agua²⁶.

Estos compuestos orgánicos, debido a la presencia de un benceno anillo y algunos átomos de cloro, contienen un sistema conjugado estable, que sus emisiones de efluentes industriales pueden ser un grave riesgo para los seres humanos y el ecosistema²⁷ Entre varios CF, el 4-clorofenol (4-CF) y el 2-clorofenol (2-CF) son peligrosos para la salud humana

debido a su carcinogenicidad, genotoxicidad y alta capacidad de alteración endocrina. Además, beber agua contaminada con estos CF podría inducir graves efectos en el sistema nervioso durante largos períodos de tiempo²⁸, factores como alta solubilidad, baja biodegradabilidad y el olor acre también podría intensificar los riesgos ambientales.

Por lo tanto, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (APA, E.U.A) y la Unión Europea (UE) han clasificado a los CF como los contaminantes tóxicos prioritarios.²⁹

Se han investigado y estudiado varios métodos para la eliminación de CF's, incluida la reducción electroquímica³⁰, física adsorción³¹ y biodegradación³². Sin embargo, estas técnicas suelen tener limitaciones; por ejemplo, los métodos son costosos debido a la necesidad de grandes cantidades de productos químicos y en algunos casos estas técnicas son no destructivas y solo causan el movimiento del contaminante de una fase a otra, lo que da lugar a la producción de efluentes secundarios tóxicos.³³ Además, la biodegradación es bastante ineficiente debido a la persistencia y biorecalcitración de las CF, y el método no puede superar las altas concentraciones a menos que dentro de un plazo más largo tiempo de retención³⁴. Por lo tanto, los métodos rentables y respetuosos con el medio ambiente son necesarios para el tratamiento de las CF.

En concreto, los fenoles sustituidos se caracterizan por una buena solubilidad en agua, alta toxicidad y escasa biodegradabilidad y, en consecuencia, la mayoría de ellos se incluyen en la "Lista de Contaminantes Prioritarios" de la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA), pueden ser encontrado en aguas residuales en bajas concentraciones (10–100 mg/L)³⁵ de la limpieza de envases o derrames y también en altas concentraciones (~1000 mg/L) de aguas residuales generadas en refinería de aceite o almazara.³⁶ Uno de los objetivos más prometedores en el campo del tratamiento de aguas residuales se centra en el desarrollo de tecnologías capaces de eliminar estos contaminantes peligrosos y obtener agua con una mejor calidad antes de que sea distribuida en los diferentes sitios del medio ambiente.

2. Antecedentes

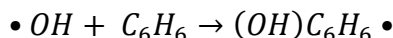
2. Procesos de oxidación avanzada

El Proceso de oxidación avanzada (POA) se refiere a procesos de eficientes con los que sustancias altamente activas se destruyen de forma segura y, por lo tanto, se eliminan de las aguas residuales, este concepto fue introducido por William H. Glaze en 1987 y lo define como “*Aquellos procesos que involucran la generación de radicales hidroxilos en cantidades suficientes para afectar la purificación del agua*”.³⁷ Esto es porque el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) posee propiedades para atacar a todos los compuestos orgánicos y hacerlos reaccionar más rápido que los oxidantes tradicionales como el ozono o el peróxido de hidrógeno. La eficiencia de los ($\bullet\text{OH}$) depende del método de oxidación avanzada seleccionado, de sus características físicas y químicas del contaminante que se desea degradar, estos procesos muestran gran efectividad para moléculas aromáticas, gracias a la sustitución no selectiva de aromáticos electrofílicos del radical hidroxilo, llevando finalmente las reacciones de apertura del anillo.

Llamamos radical o radical libre a una molécula con al menos un electrón desapareado en su capa de valencia, gracias a este electrón desapareado, los radicales libres son altamente reactivos. Los radicales hidroxilos fueron descubiertos por primera vez en 1934 por Haber y Weiss, en lo que hoy se conoce como la reacción de Fenton. Los radicales $\bullet\text{OH}$ tienen un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno que los hace altamente reactivos, permitiendo captar fácilmente átomos de hidrógeno de otras moléculas para formar moléculas de agua.³⁸ El radical hidroxilo es conocido como uno de los agentes oxidantes más fuertes³⁹, debido a su potencial estándar de reducción ($E= 2.8 \text{ V}$)⁴⁰.

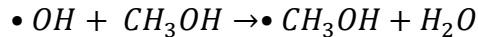
Una de las reacciones químicas donde se produce el radical hidroxilo libre $\bullet\text{OH}$, es en la de la descomposición del agua, las reacciones químicas del radical hidroxilo en el agua se pueden clasificar en cuatro tipos.⁴¹

I. Adición:



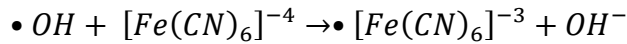
El radical hidroxilo se agrega a un compuesto no saturado, alifático o aromático, para formar un producto de radicales libres, Un ejemplo es la adición a compuestos aromáticos, a partir de la cual se forman diversos radicales.

II. Transferencia de hidrogeno:



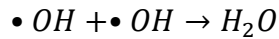
Es cuando se tiene lugar a la formación de un radical libre y agua, a partir de un alcohol.

III. Transferencia de electrones:



Se obtiene como resultado la formación de iones en un estado de valencia más alto, un átomo o radical libre si se oxida un ion negativo, y el ion hidróxido.

IV. Vía radicales:



El radical hidroxilo reacciona con otro radical hidroxilo, o con un radical diferente y al combinarse forman un producto estable.

Entre los POA's se pueden mencionar procesos de ozonización con peróxido de hidrógeno, fotólisis con luz ultravioleta, Foto-Fenton y fotocatalisis heterogénea, entre otros. Entre las tecnologías alternativas para la oxidación y remoción de contaminantes orgánicos presentes en agua residual, en los últimos años se han llevado a cabo trabajos de investigación, en fotocatalisis heterogénea ya que entre sus ventajas destaca el hecho de que es posible conseguir la mineralización completa del contaminante transformándolo en CO₂ y agua.⁴² Los procesos de oxidación avanzada (POA) se han desarrollado para remover compuestos orgánicos persistentes (COP) de agua residual y son métodos amigables con el medio ambiente, basados en la producción *In situ* de radicales hidroxilos ($\bullet OH$), que es uno de los oxidantes más fuertes en soluciones acuosas.

Existe una gran variedad de POA's entre estos procedimientos se encuentra la combinación UV y peróxido (UV/H₂O₂)⁴³, el reactivo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)⁴⁴ y dos de sus variantes como el Foto-Fenton⁴⁵ y el hierro cero-valente (Fe)⁴⁶, que es una combinación de las anteriores, o la fotocatalisis (UV)⁴⁷. La continua innovación de estas tecnologías está propiciando nuevos desarrollos con la aplicación de microondas⁴⁸, nuevos catalizadores, ultrasonidos⁴⁹, entre otros.

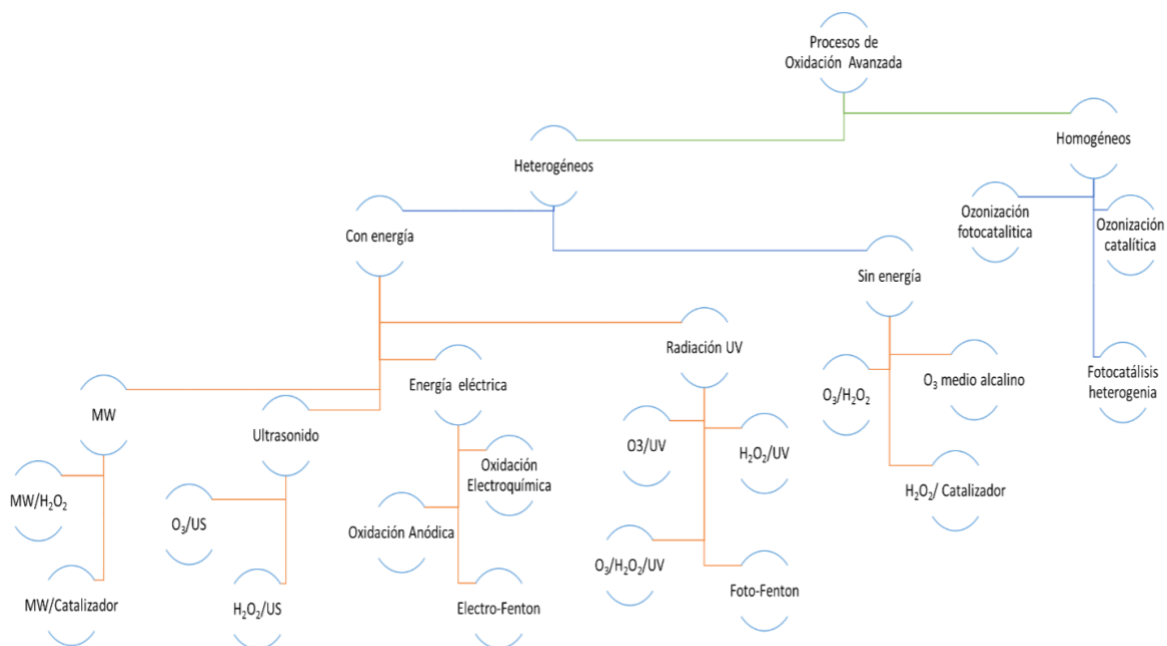


Figura 4. Procesos de oxidación avanzada

La fotocatalisis es uno de los procesos más prometedores para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en agua residual, ya que en ese caso se trata de llevar a cabo la mineralización de tales compuestos con ventajas importantes con otros procesos, como el de absorción en el que el contaminante se queda ocluido o absorbido en el interior poroso de un material y para eliminarlo y reutilizar el adsorbente se requiere de un tratamiento posterior, otra ventaja es que es un proceso sustentable y ambientalmente amigable al producir solo agua y CO_2 .

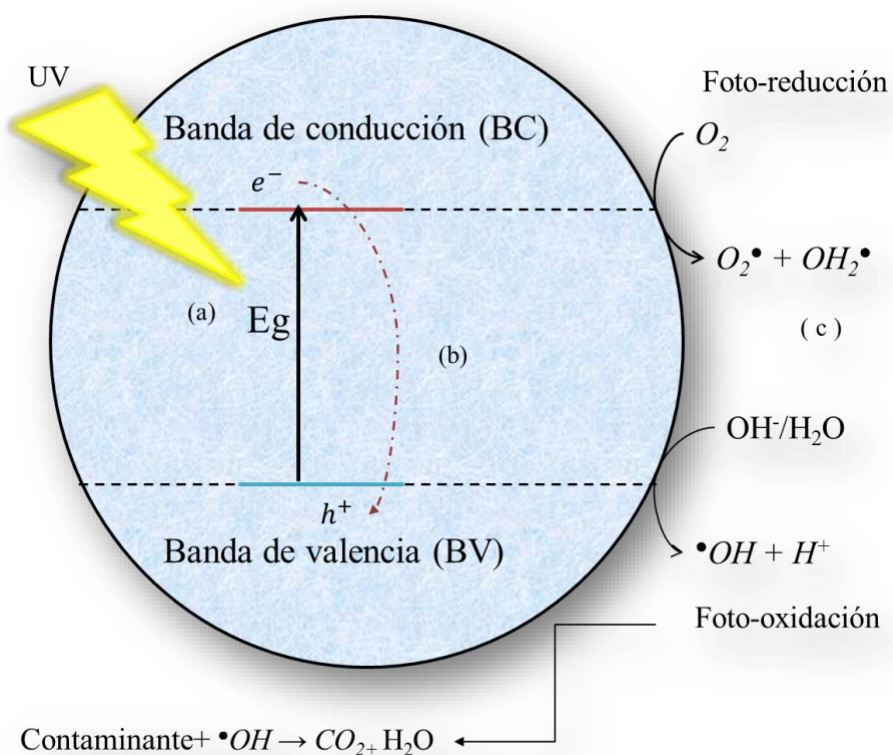
2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones leves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, deposición metálica, desintoxicación de agua, eliminación de contaminantes líquidos y gaseosos, etc. Se puede llevar a cabo en diversos medios: fase gas, fases líquidas (puras o soluciones acuosas)⁵⁰.

Este proceso fotoquímico comienza con la irradiación de un sólido semiconductor que se encuentra en la fase acuosa o la fase gaseosa. Debido a sus propiedades ópticas es

posible tener un proceso fotoquímico donde se absorben fotones y como consecuencia son generadas los transportadores de carga (el par electrón-hueco). Este proceso ocurre cuando los electrones migran de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y se generan huecos en la banda de valencia (BV), estas especies fotogeneradas migran a la superficie del material (Figura 5).

Para el proceso de foto descomposición de un contaminante se requiere la diferencia de potencial, que es equivalente a la energía de un fotón, para este proceso de activación del semiconductor, se forma el par electrón - hueco (e^-/h^+) en la partícula del semiconductor. El electrón fotogenerado migra de la banda de valencia a la banda de conducción y el hueco fotogenerado queda en la banda de valencia ⁵¹.



- (a) Absorción de un fotón y generación de los portadores de carga.
- (b) Recombinación de cargas.
- (c) Reacciones químicas en las superficies.

Figura 5. Proceso fotocatalítico de la degradación de un contaminante sobre un sólido semiconductor.

Para poder seleccionar un semiconductor que sea capaz de llevar a cabo el proceso fotocatalítica, se requiere conocer la posición de la banda de valencia y la banda de conducción de algunos dopantes en silicio ($E_g=1.12$ eV) (Figura 6.)

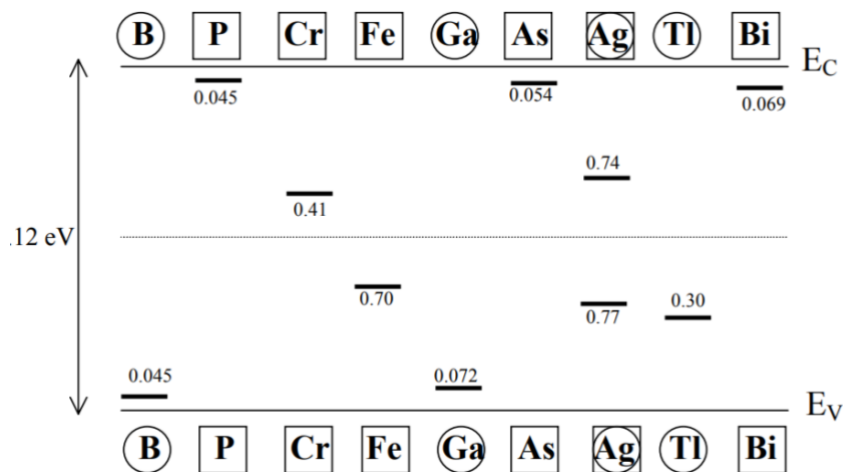


Figura 6. Posiciones de banda de conducción y banda de valencia de algunos dopantes en silicio ($E_g = 1.12$ eV).

La línea punteada indica la energía de Fermi en el material sin dopar. Los elementos insertos en círculos son aceptores y los recuadrados son dadores. Los números son los valores de energía (en eV) medidos desde E_C para los dadores y desde E_V para los aceptores.

2.2 Semiconductores

Los semiconductores son aquellos elementos o materiales que permiten la conducción eléctrica y son significativamente menor que la de los metales, estos constituyen una amplia clase de materiales, esta conductividad puede aumentar con la temperatura y tienen numerosas aplicaciones. Los átomos de estos elementos son capaces de formar redes cristalinas muy bien ordenadas, las cuales favorecerán la conducción de energía.

Los semiconductores generalmente se clasifican por su resistividad eléctrica a temperatura ambiente, con valores en el rango de 10^2 a 10^9 ohm-cm, y fuertemente dependiente de la temperatura. Alguna nomenclatura útil: los compuestos semiconductores de productos químicos la fórmula AB, donde A es un elemento trivalente y B es un elemento pentavalente, son llamados compuestos III-V (tres-cinco).⁵²

Cuando un sólido se forma, los niveles de energía de los átomos se ensanchan y se forman bandas con gaps (zonas), a esta zona se le llama banda prohibida (E_g), la brecha de

banda es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia.

Para un semiconductor, la distancia que hay entre la banda de valencia y la banda de conducción no es muy grande, así que se puede aproximar a un valor de energía térmica, esto significa que el contenido calórico del material a temperatura ambiente puede provocar una excitación térmica de algunos electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, donde transportará corriente, entonces la densidad de electrones que alcanza la banda de conducción por este proceso es relativamente baja, pero no despreciable, de modo que tendremos conductividad eléctrica baja y a este fenómeno se le llama semiconductividad.⁵³

Un material de este tipo puede ser dopado con átomos donantes que dan electrones a la banda de conducción, teniendo como consecuencia conducción de corriente, de igual manera puede doparse con átomos aceptores, que obtienen electrones de la banda de valencia y dejan atrás cargas positivas, a estos se le llaman huecos, que también son capaces de conducir corriente, los niveles de energía de estos donantes y aceptores caen en el gap de energía. En la zona de los niveles donantes se forman semiconductores de tipo n, esto es, conductividad de carga negativa o electrones y en la zona de niveles aceptores, se conocen como semiconductores de tipo p, esto es, conductividad de carga positiva o hueco, ambos tipo son dependientes de la temperatura, dentro de estos niveles de energía existe también otro nivel llamado nivel de trampa profundo, esto es, un estado electrónico localizado en la zona prohibida del semiconductor, el cual está situado tan lejos de las bandas de valencia o conducción, el cual no se encuentra ionizado a temperatura ambiente.⁵⁴

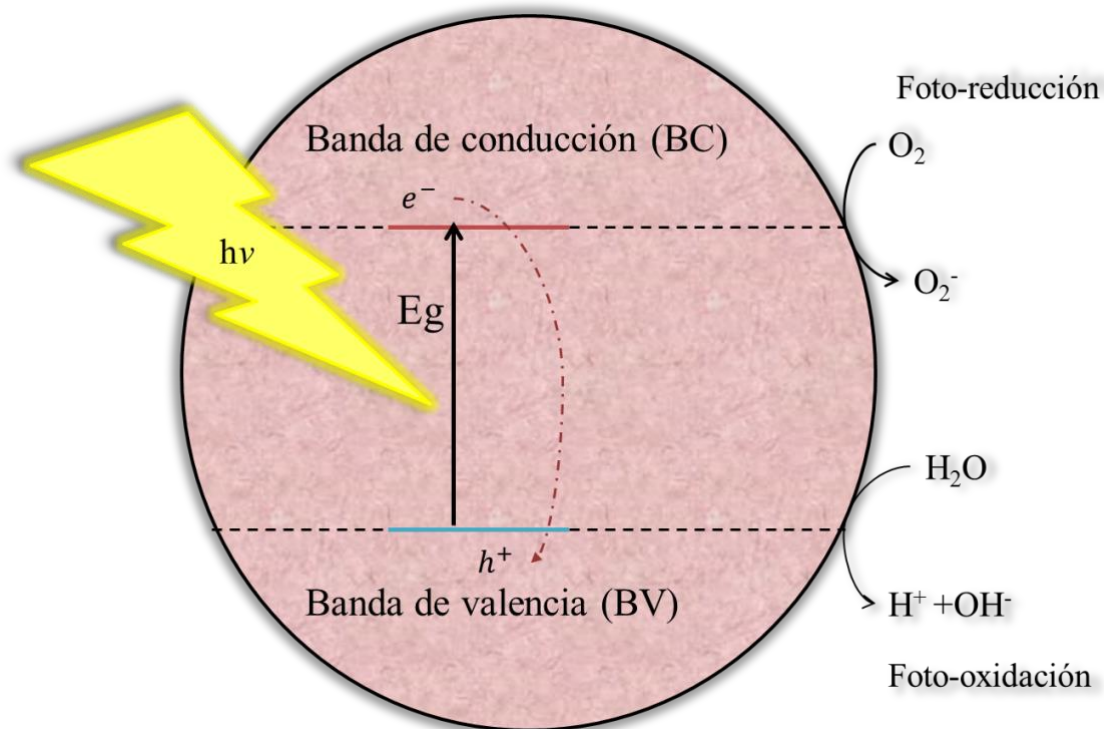


Figura 7. Proceso fotocatalítico sobre un sólido semiconductor.

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita.⁵⁵

El galio es un metal que se encuentra en el grupo IIIA, es relativamente inerte y no tóxico, es normalmente trivalente en condiciones reductoras. Existen algunos compuestos en los cuales muestra una valencia de Ga^{+1} ó Ga^{+2} . Con un potencial de electrodo normal aproximado de $-0.56V$, es muy resistente a la corrosión. Suele emplearse para dopar materiales semiconductores, se usa en la producción de transistores y componentes semiconductores, sobre todo en compuestos con antimonio, arsénico o fósforo.

El galio sirve para generar sitios ácidos Brönsted y ha destacado como una alternativa atractiva a los metales nobles por sus interesantes propiedades ópticas que permiten modificar el tamaño de las nanopartículas desde el UV hasta el IR, pudiendo albergar campos eléctricos intensos⁵⁵.

2.3 Materiales sólidos porosos

2.3.1 Características generales de sólidos porosos

Los materiales sólidos porosos son de interés científico y tecnológico, ya que poseen la capacidad para interactuar con átomos, iones y moléculas no sólo en sus superficies, sino en la mayoría de su estructura. Son relevantes debido a su gran superficie, tamaño de poro uniforme, poros bien definidos y el potencial para su funcionalización con varios químicos.⁵⁷ Las aplicaciones tradicionales de materiales porosos implican el intercambio de iones, adsorción (para separación) y catálisis, estos se benefician debido al orden que se puede lograr entre sus poros. Los poros de los sólidos son clasificados por la IUPAC según el tamaño: el tamaño de poro en el rango de 2 nm o menos se denominan microporos, en el rango de 2 nm a 50 nm se denotan mesoporos, y los que son mayores a 50 nm son denominados macroporos. La distribución de tamaños, formas y volúmenes de los espacios vacíos en materiales porosos se relacionan directamente con su capacidad para realizar la función deseada en una aplicación particular⁵⁶.

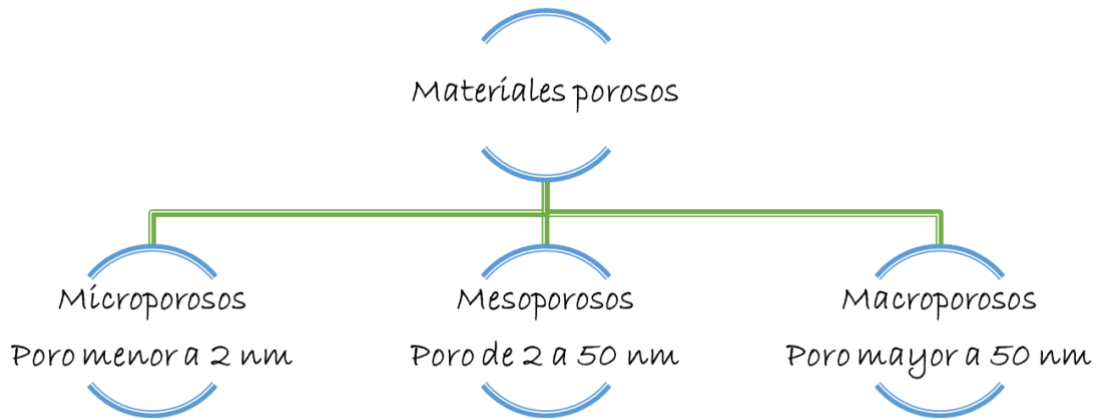
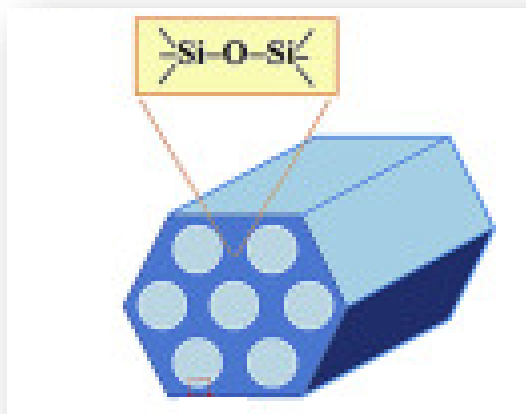


Figura 8. Clasificación del tamaño de poros de los sólidos clasificados por la IUPAC.

La necesidad de crear uniformidad en el tamaño de los poros y el volumen ha aumentado constantemente en los últimos años porque pueden conducir a que sus propiedades sean utilizadas en varias aplicaciones. Por ejemplo, un material con poros uniformes puede separar moléculas con base en su tamaño, adsorbiendo selectivamente una molécula de una mezcla que contiene moléculas de diferentes tamaños para entrar en sus poros, una distribución de

tamaños de poros limitaría la capacidad del sólido para separar moléculas de diferentes tamaños.⁵⁷

Además, el espacio poroso de los átomos del sólido que se crean puede ser importante. Por ejemplo, tamices moleculares que comprenden la sílice pura es hidrófoba y puede adsorber componentes orgánicos del agua, mientras que los tamices moleculares que comprenden aluminosilicatos son hidrófilos y, por tanto, pueden adsorber agua de disolventes orgánicos. Debido a que el control sobre la uniformidad del espacio poroso y a la composición del sólido que crea el espacio.⁵⁸



En los últimos años, se ha desarrollado un gran interés en la síntesis de materiales mesoestructurados que cuentan con una estructura definida y con una geometría de poro bien definida. El uso de agregados micelares de tensioactivo orgánico de cadena larga usando a las moléculas como plantilla para dirigir y controlar la estructura de la red de silicatos ha demostrado ser exitosa para preparar materiales mesoporosos.⁵⁹

Existe una gran variedad de aplicaciones en distintas áreas y el interés que se ha centrado en la preparación de catalizadores heterogéneos empleando materiales mesoporosos. En tal sistema, el confinamiento de nanopartículas en los mesocanales dan lugar a una alta estabilización de metales y óxidos altamente dispersos en matrices porosas uniformes y ordenadas, esto se logra con la ayuda de sílices mesoporosas.⁶⁰

2.3.2 Síntesis de materiales mesoporosos

2.3.2.1 SBA-15

El material SBA-15 es un tamiz de sílice mesoporoso altamente estable que fue sintetizado en 1998 en la Universidad de California, en Santa Bárbara, de ahí su nombre, por los profesores D. Zhao y G. Stucky. Este material presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme, que se encuentran interconectados con un sistema secundario de microporos (poros cuyo diámetro

es menor que 2 nm) que conecta entre sí los canales grandes, presentan una distribución en el tamaño de poro con un diámetro de poro de 5 nm a 15 nm, algo que cabe destacar es que sus paredes son hidrotérmicamente estables, tienen un área superficial interna alta que depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material.⁶¹

Para lograr esto, se introduce una ruta sintética con copolímeros anfifílicos, que son aquellas moléculas que poseen un extremo hidrofílico, que es soluble en agua y otro que es hidrófobo, lo cual hace referencia a que rechaza el agua, estos copolímeros son de varios bloques como agentes orgánicos que sirven para direccionar la estructura, en especial los copolímeros de tribloque en óxido de polipropileno – óxido de polietileno conocido comercialmente como Pluronic 123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) que es usado como patrón y posee la habilidad de formar cristales líquidos y el tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de sílice. Una vez que terminada esta etapa de síntesis, la plantilla orgánica se elimina mediante una variedad de métodos, que son la calcinación y / o lavar con solventes puros, etanol, acetona o agua.⁶²

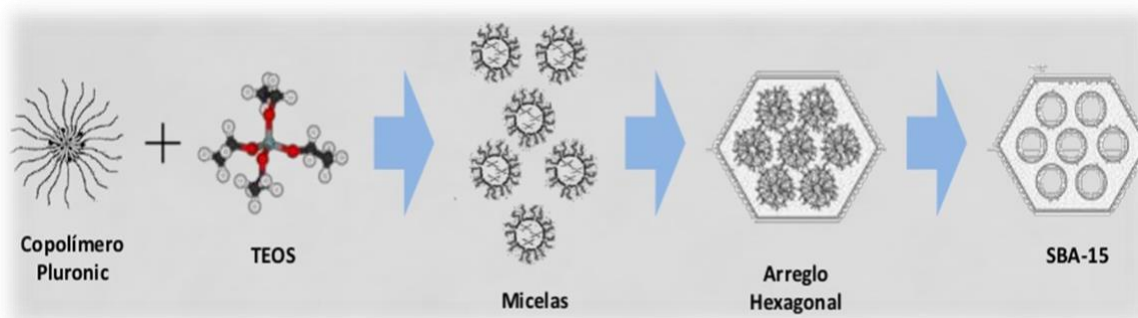


Figura 10. Ruta sintética de la SBA-15

Este material ha recibido una atención significativa por sus excelentes propiedades texturales y alta estabilidad hidrotérmica, cuenta con un sistema de poros amplios que permite alojar en el interior de estos sólidos especies activas para reacciones catalíticas ya sean del tipo rédox, ácida, básica, enzimática y hasta enantioselectivas; dichas especies pudieran ser voluminosas tales como los heteropoliácidos, los heteropoliácidos son macromoléculas que exhiben una acidez cercana a la de los superácidos.⁶³

Se considera uno de los materiales más prometedores para aplicaciones prácticas en el área de la catálisis heterogénea, este material tiene una estructura en la cual se pueden contener partículas metálicas individuales dentro de sus mesoporos, ya que sus poros son lo

suficientemente anchos para permitir una fácil difusión de reactivos y productos⁶⁴. Los materiales de sílice mesoporosa son anfitriones atractivos para la encapsulación de macromoléculas porque ofrece tamaño de poro controlado, área de superficie alta y volumen de poro grande. Este material mesoestructurado es de gran interés por ser un candidato prometedor para su uso en amplias aplicaciones que van desde catalizadores^{65,66,67}, adsorbentes^{68,69,70}, sensores⁷¹ y como receptor para alojar moléculas encapsuladas en materiales compuestos.⁷²

2.4 Métodos generales para el dopaje de materiales sólidos porosos con metales

2.4.1 SBA-15

Los procedimientos utilizados para la síntesis de materiales mesoporosos modificados con metales de transición son por medio de métodos de síntesis directa y métodos de deposición también conocido como “grafting”, que hace referencia a una técnica que se basa a la funcionalización post-síntesis, la cual genera una estructura definida y estable hidrolíticamente.

Los materiales SBA 15 se han sintetizados utilizando procedimientos de síntesis directa y por síntesis directa ajustando el pH en el gel de síntesis final (pH=7) o por métodos de deposición-inserción, por ejemplo, la incorporación por intercambio iónico, se han sintetizado materiales mesoporosos con diferentes relaciones de Si/Metal, usando un proceso de síntesis directa sol-gel, esto gracias a su elevada estabilidad que permite el ordenamiento hexagonal de la estructura.⁷³

Otro aspecto importante para la síntesis de materiales modificados con metales es cuando se usa un alto contenido del metal, ajustando la relación molar de H₂O/HCl con un pH=2, esto bajo condiciones de síntesis hidrotérmica directa, el tamaño de poro puede modificarse al incorporar diferentes fuentes del metal.⁷⁴

2.4.2 SBA-15 modificada con galio

En los últimos años, se han utilizado materiales mesoporos que contienen galio, atrayendo considerable atención debido a su notable actividad como catalizadores y a sus interesantes estructuras y aplicaciones potenciales en catálisis. La sustitución isomorfa con

cationes trivalentes como Al^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+} y Fe^{3+} es generalmente acompañado de la formación de sitios ácidos de Bronsted.⁷⁶

Sin embargo, los materiales SBA-15 son materiales puramente silíceos, y es difícil preparar sílice mesoporosa introducida por heteroátomos bajo condiciones de síntesis fuertemente ácidas. Esto se debe a que, bajo tales condiciones fuertemente ácidas, los metales existen solo en la forma catiónica en lugar de sus correspondientes especies de oxo y, por lo tanto, los heteroátomos no pueden introducirse en las paredes mesoporosas a través de un proceso de condensación con especies de silicio.⁷⁷

Para la obtención de materiales mesoporosos modificados con galio son utilizados procedimientos de síntesis directa y síntesis directa con ajuste de pH en el gel de síntesis al final de la reacción o bien por métodos de deposición/inserción⁷⁸. La estabilidad de los materiales permite mantener el ordenamiento hexagonal y sus propiedades físicas.⁷⁹

Es de gran importancia para introducir heteroátomos en las paredes de estos materiales de sílice mesoporosos preparados en condiciones fuertemente ácidas condiciones, varios heteroátomos que contienen SBA-15 (MSBA-15, M = Al, Fe, V, Ti, Ga) materiales han sido sintetizados por síntesis directa o método de injerto post-sintético para crear los sitios activos en la superficie de sílice, y los materiales sintetizados también se han probado para sus activos catalíticos para una determinada reacción.^{80,81}

La eficiencia de la síntesis directa es baja porque solo una pequeña parte de los heteroátomos en la inicial geles se introduce en el marco de materiales mesoporosos en solución acuosa. Además, los procedimientos de injerto post-síntesis puede ser capaz de introducir más heteroátomos en la sílice mesoporosa como en comparación con la síntesis directa, sin embargo, las rutas posteriores a la síntesis son relativamente complejas y en algunos casos el proceso de post-síntesis debe realizarse en condiciones que no incluyan agua y oxígeno.⁸²

Otra desventaja de la post-síntesis es que la mesoestructura uniforme a veces se destruye severamente⁸³. Además, también es difícil incorporar heteroátomos cuantitativamente en los materiales por post-síntesis porque los procedimientos de injerto se procesan principalmente sumergiendo sílice mesoporosa sólida en una solución acuosa o no

acuosa seguida de filtración y calcinación, y los heteroátomos pueden ser parcialmente lixiviados durante la filtración.⁸⁴

Además, la mayoría de los heteroátomos introducidos por la post-síntesis no pueden ubicarse en el mesoporoso, para evitar las desventajas anteriores, varios iones metálicos están altamente sustituidos en SBA-15 mesoporoso tamices moleculares que utilizan el método de "ajuste del pH" ^{85,86}. Bajo el método de ajuste de pH, el GaSBA-15 ha sintetizado con diferentes relaciones molares de nSi/nGa. Hasta ahora se han estudiado los efectos de las condiciones ácidas, la temperatura de cristalización y la estabilidad hidrotermal para cargas más altas de iones Ga junto con la naturaleza de las fuentes de Ga.⁸⁷

3. Hipótesis

Los materiales mesoporosos son utilizados como soportes y pueden ser modificados con metales, permitiendo la degradación de compuestos orgánicos gracias a su distribución, tamaño de poro uniforme y a sus propiedades fisicoquímicas. Con la adición de galio a la estructura SBA-15 se espera un aumento de la actividad fotocatalítica del material sintetizado con una adecuada dispersión del galio en la estructura, la estabilización del galio en la matriz de sílice al utilizar una cantidad de galio apropiada.

La presencia de galio, como dopante, permitirá mejorar la transferencia de carga, disminuyendo la recombinación del par electrón-hueco, lo que beneficiará la degradación de compuestos orgánicos.

4. Objetivos

4.1 General

Estudiar el efecto de la incorporación de galio a la red estructural de materiales mesoporosos tipo SBA-15 como material activo en la degradación de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales como 2-clorofenol y 4-clorofenol en presencia de irradiación de luz UV.

4.2 Específicos

1. Llevar a cabo la síntesis de sílice mesoporosa de SBA-15 por el método de coprecipitación incorporando el galio a contenidos de 1, 3, 5 y 10%, en peso de galio.
2. Estudiar del efecto de la incorporación de galio a la red estructural de materiales SBA-15 y de esa forma evaluar su actividad catalítica en la degradación de compuestos orgánicos mediante el proceso de fotocatalisis, empleando luz UV.

5. Metodología experimental

5.1 Método de síntesis SBA 15 modificada con galio

El material mesoporoso Ga-SBA-15 se sintetizó utilizando Pluronic P123 como agente director de estructura, se añadieron 4 g de Pluronic P123 a 60 ml de una solución de HCl a 2.0 M, después se agregaron 60 ml más de agua para llegar a un pH entre 1.8 y 2.1, la solución será agitada de nuevo durante 1 hora más para que los iones hidronio se incorporen con las unidades de óxido de alquileno. A continuación, se agregaron 9 g de tetraetilortosilicato y una cantidad requerida de nitrato de galio hidratado que será nuestra fuente de Ga (1%, 3%, 5% y 10% en peso), la mezcla resultante se sometió a un baño térmico a 313.15 K la cual se dejará agitando durante 20 horas, posteriormente se dejó sin agitación a 353.15 K durante 24 horas, de esta manera se obtuvo una solución blanquizca, la cual fue filtrada con etanol durante 4 horas, la mezcla resultante es secado a 373.15 K durante 12 horas aproximadamente, el polvo resultante será calcinado a 813.15 K durante 5 horas.

5.2 Caracterización de los Fotocatalizadores

Las técnicas que se utilizaran para la caracterización de las propiedades de los materiales mesoporosos SBA-15 modificados con galio son: Difracción de rayos-X, Espectroscopia infrarroja (FTIR), Espectroscopia Raman, UV-Vis (reflectancia difusa para verificar la incorporación de galio en la estructura. Para conocer más sobre el material se puede utilizar la adsorción física empleando el método BET y BJH para conocer su área superficial y su sistema poroso (volumen total, forma, tamaño y distribución de poros), haciendo uso de las isoterms de adsorción y desorción de nitrógeno.

5.2.1 Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X es un método de análisis estructural, que está basado en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

La difracción de Rayos X tiene como fundamento la ley de Bragg la cual tiene como hipótesis imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por "espejos"

imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina que pasan por los centros de los átomos, debido a esta naturaleza estos planos estarían separados entre si, por distancias constantes, a estas distancias se les asigna un valor (d_{100} , d_{200} , d_{001} ,... d_n) y de este modo permite su identificación. La ley de Bragg establece que los rayos X se reflejan sobre los planos reticulares de los cristales según un ángulo (ángulo θ) que depende del cristal y de la longitud de onda de los Rayos X, en la figura 11 se pueden observar dos planos paralelos de un sólido cristalino, donde en cada una se producirán diferencias para el trayecto y de esta manera se generara diferencias de fase y cuando estas diferencias de fase son igual a un número entero (n) de onda ocurrirá una diferencia de los rayos que han sido dispersados.⁸⁸

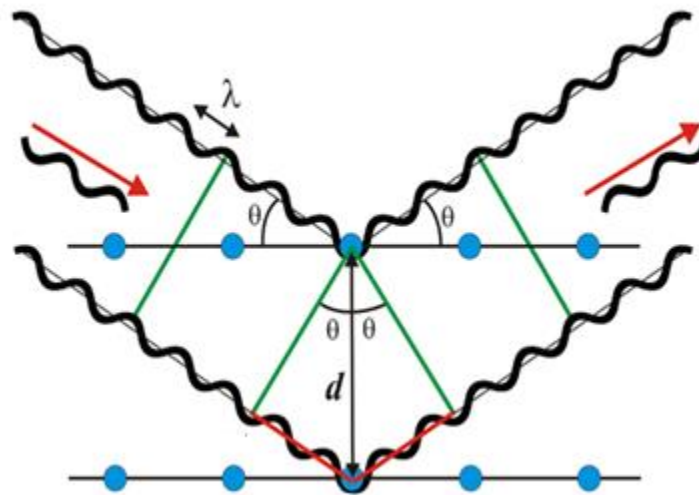


Figura 11. Diagrama de difracción de Rayos X en un sólido.

La ley de Bragg se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Donde λ es la longitud, d_{hk} es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción.

Todos los materiales sólidos pueden ser caracterizados y de esta manera obtener una serie de valores (d_{hkl}), estos valores se encuentran en una base de datos y de este modo, mediante los valores obtenidos a partir de la difracción, y consultando la base de datos, podemos identificar un material. Puede ocurrir que dos materiales sólidos distintos tengan parámetros de celda casi idénticos y que sus distancias características sean casi iguales, en este caso, hay que tener en cuenta otro resultado que nos da la difracción, que es la intensidad con la que cada plano reticular refleja los rayos X. La intensidad depende de los átomos de

la celda, y de su distribución. De esta manera podemos decir que los espacios reticulares de los materiales difractados dependen de los parámetros de la red, mientras que la intensidad de los rayos X reflejados por los planos reticulares depende de la estructura. La identificación de minerales mediante difracción utiliza, en primera instancia, los valores de las distancias interplanares y las intensidades reflejadas.⁸⁹

El método para identificar un sólido consiste en que a partir de la difracción, se pueden obtener los ángulos θ de las reflexiones para poder medir la intensidad reflejada y mediante la ley de Bragg, calcular la distancia interatómica, que se encuentra en orden creciente del ángulo θ , cada uno con una intensidad reflejada que es producida mediante difracción.

Para el presente trabajo, los patrones de difracción de Rayos X de los materiales sólidos porosos tipo SBA-15 modificados con galio sintetizados fueron obtenidos en un difractómetro de Rayos X - Bruker con un ánodo de cobre en el intervalo de 2θ a bajo ángulo de 0.5° a 7° y de 5° a 70° con un tamaño de paso de 0.01° con duración de 0.7 segundos.

5.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica espectroscópica utilizada en el análisis y caracterización de materiales, que permite realizar un análisis, cuando se analiza una muestra, se produce un espectro con señales de absorción correspondientes a las frecuencias vibratorias de los enlaces entre los átomos que componen el material, cada material tiene un espectro característico, este patrón característico se puede comparar con bases de datos de referencia para identificar la identidad de compuestos. Esta técnica también es útil para la identificación de contaminantes enlaces químicos.

El principio básico de esta técnica se basa en la excitación de grupos moleculares por un haz de luz infrarroja (2.5 a $15 \mu\text{m}$; equivalentes a número de onda comprendido entre 4000 a 650 cm^{-1}), que genera movimientos vibratoriales en los enlaces de la molécula⁹⁰, estos se distinguen por el tipo de desplazamiento generado en los enlaces, conociéndose como vibraciones de tensión o flexión. Las tensiones provocan un estiramiento o estrechamiento del enlace y las flexiones generan una deformación del enlace

Si el número de átomos que forman un enlace es de tres o más, los movimientos también pueden presentarse como simétricos y antisimétricos⁹¹. Los movimientos simétricos se caracterizan porque los enlaces se desplazan en direcciones contrarias y los movimientos antisimétricos se caracterizan por un movimiento en la misma dirección o sentido.⁹²

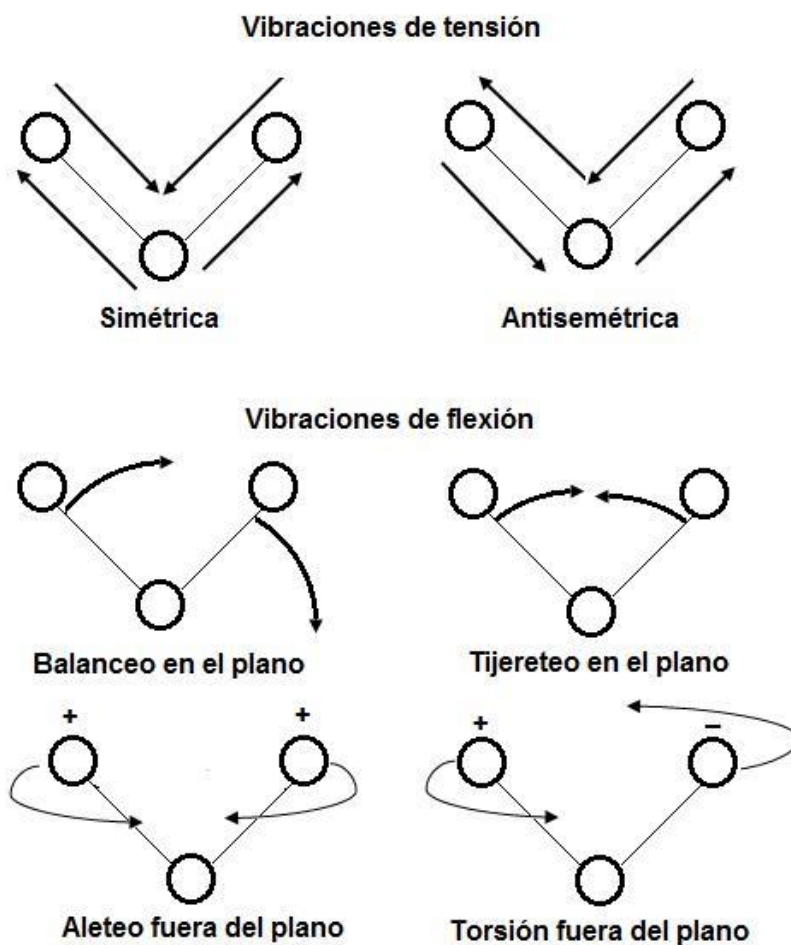


Figura 12. Movimientos vibracionales.

Al realizar un análisis FTIR se obtiene como resultado un espectro de absorción de infrarrojo, el cual proporciona información sobre un material. Todas las moléculas pueden manifestar una serie de bandas de absorción, cada banda corresponde a un movimiento de vibración en la molécula⁹³, la radiación es absorbida por un enlace cuando la frecuencia vibracional de la onda electromagnética usada es la misma que la del propio enlace, haciendo posible la asignación de señales de absorción a grupos funcionales específicos.⁹⁴

5.2.3 Adsorción de nitrógeno

La adsorción física fue reportada por Kaiser en 1881, siendo una de las técnicas más utilizadas para determinar propiedades texturales como el área superficial, volumen de poro y la distribución de tamaño de poro y se define como la manera en que un sólido al que llamaremos adsorbente se pone en contacto con una superficie de nitrógeno (adsorbato) y donde cierta cantidad será adsorbida, siendo la adhesión de moléculas de gases o líquidos a la superficie de sólidos porosos donde se describe como un proceso mediante el cual un sólido poroso es capaz de retener partículas de gas en su superficie al entrar en contacto con este, este fenómeno físico pasa porque hay un flujo que se encuentra en exceso con respecto a la que habría si este adsorbente no tuviera alguna influencia en el comportamiento del sólido, en función de sus parámetros de estados, que corresponden a su presión en el equilibrio o a su temperatura de adsorción, dependiendo de la estructura física y química del adsorbente y de la naturaleza del adsorbato, en los próximos años se introdujeron los términos de isoterma y curva isotérmica.

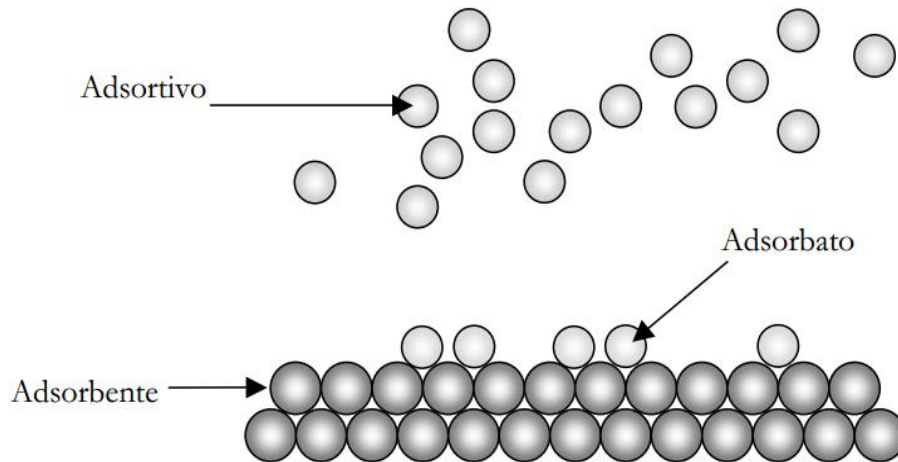


Figura 13. Proceso de adsorción física.

La adsorción de nitrógeno es un mecanismo donde las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals, las fuerzas de Van der Waals se pueden clasificar como una interacción de dipolo-dipolo, dipolo- dipolo inducido o fuerzas de London, correspondiente a una interacción débil.⁹⁵

Las isothermas pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC, los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT3, también referenciada como clasificación de Brunauer, la isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada estas isothermas se observan en la figura 14.

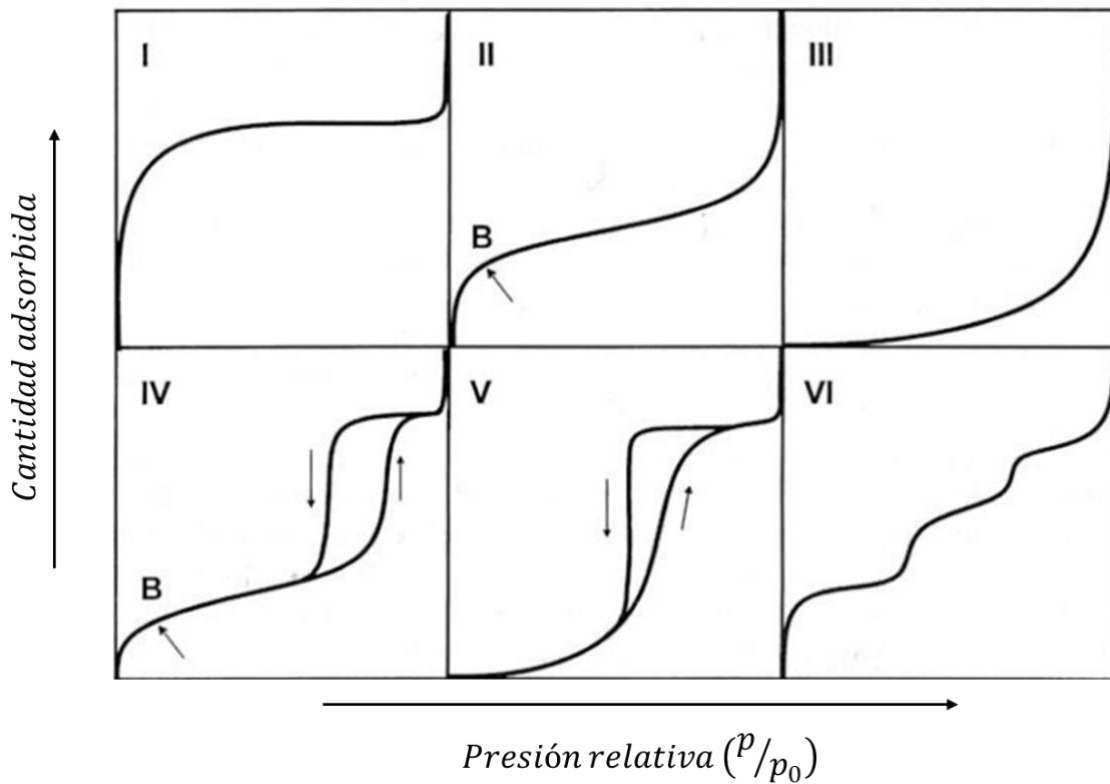


Figura 14. Isothermas de adsorción.

Tipos de isothermas:

Tipo I: Se caracteriza porque la absorción se produce a presiones relativamente bajas y es característica de los sólidos microporosos, esto es porque la alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones, es cóncava respecto al eje de la presión relativa p/p_0 , aumenta rápidamente a baja presión y se caracteriza por alcanzar un plateau (meseta) de saturación horizontal.

Tipo II: Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta lineal y finalmente se vuelve convexa. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa.) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la capacidad de monocapa, también se caracteriza porque tienen ausencia del lazo de histéresis y total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción.

Tipo III: Es cuando hay una interacción adsorbato-adsorbente baja, es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión y se caracteriza por tener interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente, no es común encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo IV: Es característica de sólidos mesoporosos, presenta un incremento en la cantidad adsorbida a presiones relativamente intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado de multicapas. A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar.

Tipo V: Este tipo de isoterma, al igual que la de tipo III, es característica de interacciones adsorbato- adsorbente débil, pero se diferencia en que en su tramo final no es asintótico. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros, es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.

Tipo VI: Este tipo de isoterma es poco frecuente y su tipo de adsorción es escalonada, solo ocurre para sólidos con una superficie no porosa muy uniformes. Se le asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato y la forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.⁹⁶

La histéresis ocurre durante la desorción, en las interacciones entre adsorbente y el adsorbato, en los sitios físicos donde ocurre la adsorción, la histéresis se presenta cuando el

proceso de adsorción sigue una trayectoria y el proceso de desorción otra diferente, formándose lo que se conoce como ciclo de histéresis, existen 6 tipos de histéresis, cada uno de estos está relacionado con características de la estructura de los poros (Figura 15).

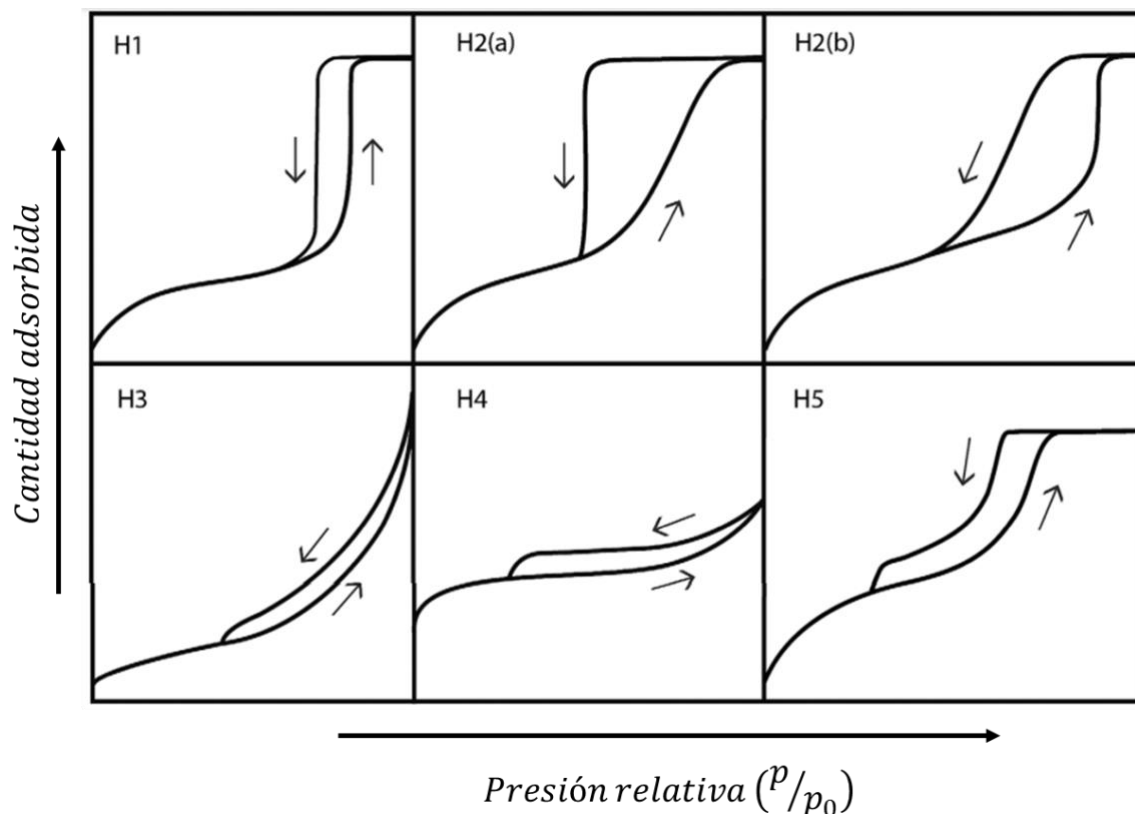


Figura 15. Tipos de histéresis.

Tipo H1: Es característico de materiales que exhiben un rango estrecho de mesoporos uniformes, por lo general, los efectos de la red son mínimos y el ciclo de histéresis es estrecho y empinado como consecuencia de la condensación retardada en la adsorción debido a los canales casi cilíndricos que forman las partículas.

Tipo H2: Se encuentra en estructuras de poros más complejas en las que los efectos de red son importantes. La forma de la desorción tiene una forma muy empinada, que es un rasgo característico para este ciclo de histéresis, existen dos categorías más para las histéresis de tipo H2, en la primera (a), se le atribuye el bloqueo o percolación de los poros en un rango estrecho de cuellos de poros por la evaporación inducida por cavitación, el ciclo de histéresis

tipo H2 (b) está asociado con bloqueo de los poros, pero la distribución de tamaños de los anchos de cuello es ahora mucho mayor.

Tipo H3: Hay dos características distintivas, la primera (i) la rama de adsorción se asemeja a una isoterma de Tipo II y la segunda (ii) el límite inferior de la rama de desorción se encuentra normalmente en el p/p_0 inducido por cavitación, el ciclo de histéresis de este tipo está dado por agregados no rígidos de partículas en forma de placa, pero también por poros si la red consta de macroporos que no están completamente llenos con condensados.

Tipo H4: Es algo similar a la histéresis tipo H3, pero la rama de adsorción ahora es una combinación de los tipos I y II, la absorción es más pronunciada a una presión relativa baja.

Tipo H5: Resulta ser inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados.

Para los ciclos de histéresis H3, H4 y H5, la característica más común es la reducción brusca de la rama de desorción. Generalmente, esto se encuentra en un rango estrecho de la presión relativa para el adsorbente y la temperatura en particular.⁹⁷

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el procedimiento más utilizado para evaluar la superficie de materiales porosos bajo ciertas condiciones cuidadosamente controladas, el área BET de material poroso, macroporoso o un sólido mesoporoso (es decir, que da una isoterma de Tipo II o Tipo IV (a) bien definida) se puede considerar como la "sonda área accesible" (el área efectiva disponible para la adsorción del adsorbente especificado). Hay dos etapas involucradas en la aplicación del método BET. Lo primero que se realiza es transformar una isoterma de fisisorción en el "gráfico tipo BET" y de él derivar un valor de la capacidad de la monocapa BET, n_m , a partir de esto se obtiene el área BET y se calcula a partir de n_m , adoptando un valor apropiado del área de la sección transversal, σ .

La forma de la ecuación BET es:

$$\frac{p/p'}{n(1-p/p')} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p')$$

Donde n será la cantidad específica adsorbida a la presión relativa p/p' , C es una constante relacionada con la energía de adsorción y finalmente n_m es la capacidad de la monocapa.

En este trabajo de investigación se determinaron las áreas superficiales de los materiales sinterizados y el tamaño del poro, utilizando el método BET, esto se realiza a partir de las isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno, las cuales se obtuvieron utilizando un equipo Quantachrome® ASiQwin™, las muestras fueron desgasificadas al vacío a 6.58×10^{-5} Torr, tratadas a una temperatura de 120 °C durante 7.30 horas.

5.2.4 Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés) es una técnica para el estudio de catalizadores heterogéneos, una de sus aplicaciones es la determinación de la energía del ancho de banda de diversos materiales, esta es una técnica espectroscópica basada en la reflexión de la luz en la región UV, visible y del infrarrojo cercano (NIR). Para obtener un espectro de DRS, la luz es dispersada por una capa de espesor infinito y la dispersión de luz causada por una muestra de referencia no absorbente es medida en función de la longitud de onda (λ), la luz incidente es parcialmente absorbida y dispersada, de esta manera la radiación dispersada que emana de la muestra es colectada en una esfera de integración y desviada hacia el detector.

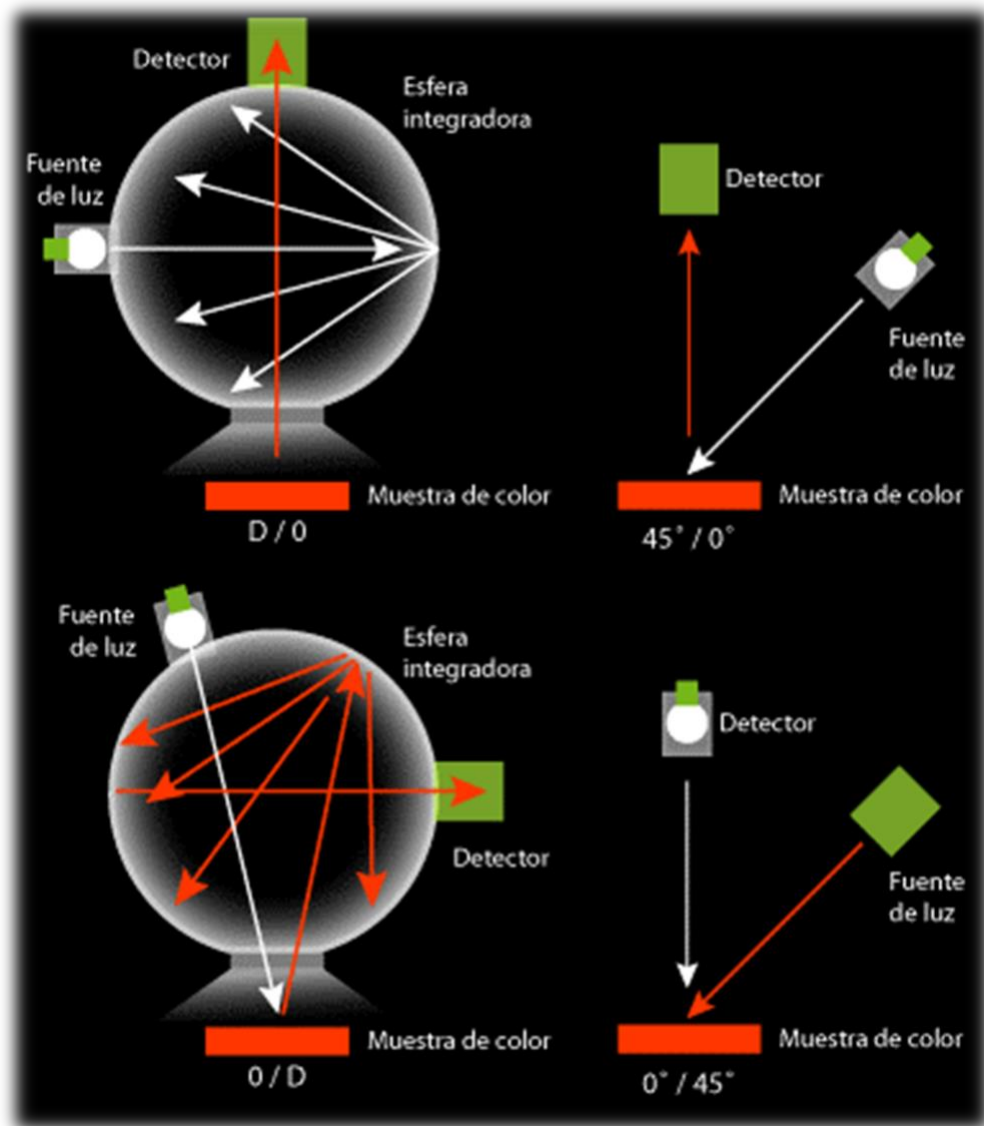


Figura 16. Geometría de un espectrofotómetro de reflectancia.

La elección del material de referencia es crucial para mediciones de DRS confiables. Un material de referencia deseable debe ser totalmente reflejante en un amplio intervalo de frecuencia. Adicionalmente, debe ser químicamente inerte y estable⁹⁸, las mediciones de DRS con un espectrofotómetro UV-vis constituyen una técnica estándar en la determinación de propiedades de absorción de luz de los materiales. En el caso de semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas, las propiedades que potencialmente pueden ser estimadas se encuentra la energía de ancho de banda y el coeficiente de absorción. En el caso de

estimaciones de energía de ancho de banda, se debe considerar que la muestra sólida debe ser suficientemente delgada para que la totalidad de la luz incidente sea absorbida o dispersada antes de alcanzar la superficie posterior de la muestra. En el caso de recubrimientos y soportes no opacos con interferencias ópticas, la combinación de mediciones de reflectancia y transmitancia permiten determinar las propiedades ópticas mediante el ajuste de los datos a ecuaciones que consideran la reflexión y transmisión de la luz en cada interfase.⁹⁹

La energía de banda prohibida de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). En 1966 Tauc propuso un método para estimar la energía de banda prohibida de semiconductores utilizando espectros de absorción óptica¹⁰⁰, El método de Tauc se basa en la suposición de que el coeficiente de absorción (α) dependiente de la energía, la cual se expresa en la siguiente ecuación:

$$(h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuacion 1}$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de banda prohibida y B es una constante y el factor γ depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a 1/2 o 2 para las brechas de banda de transición directa e indirecta.¹⁰¹

La energía de banda prohibida generalmente se determina a partir de espectros de reflectancia difusa. Según la teoría de P. Kubelka y F. Munk presentaron en 1931¹⁰², los espectros de reflectancia se pueden transformar a los correspondientes espectros de absorción aplicando la función de Kubelka-Munk, expresándose conforme a la ecuación 2.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Ecuacion 2}$$

Donde F(R) está asociado con el coeficiente de extinción (α) y R es la reflectancia, K y S es la absorción y la dispersión, para poder calcular de una manera más precisa el valor de (E_g), se ocupa la ecuación de Kubelka – Munk la función se modifica al multiplicarla por la energía del fotón ($h\nu$), usando un coeficiente ($1/\gamma$) asociado a la transición electrónica, de

esta manera se obtiene la ecuación 3 y representa la energía del fotón, que es similar a la constante de adsorción (B), multiplicada por la energía reflejada en el material, por lo tanto, el valor de E_g , se obtiene al considerar el coeficiente de extinción (α).

$$(F(R) \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad \text{Ecuacion 3}$$

En el presente trabajo se obtuvieron E_g , utilizando el método de Kubelka – Munk, los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales sintetizados se realizaron utilizando un espectrómetro Evolution 220 equipado con una esfera de integración ISA-220, en un intervalo de 200 a 600 nm a temperatura ambiente.

5.3 Evaluación fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos

5.3.1 Sistema de reacción para la degradación de 2-Clorofenol y 4-Clorofenol

El análisis de la degradación de los compuestos orgánicos 2- clorofenol y 4- clorofenol se siguió por espectroscopia de Uv-vis en un rango de 200 a 800 nm para poder observar los cambios en la concentración de las especies químicas resultantes de la degradación.

La evaluación fotocatalítica de los materiales SBA-15 y SBA-15 modificado con galio (1,3,5 y 10% peso) para la degradación de 2-clorofenol y 4-clorofenol se realizó con 200 mg del catalizador en una solución de 10 ppm de contaminante en un volumen de 200 ml de agua destilada a temperatura ambiente (25°C).

Antes de iniciar la degradación la solución de 2-clorofenol y de 4-clorofenol fue burbujeada por 1 hora para tener oxígeno disuelto en la solución, posteriormente se tomaron 200 ml de esta solución y se colocó en el reactor tipo Batch equipado con un sistema de recirculación de agua para mantener la temperatura a 25°C y una lampara UV que emite una radiación de 254 nm. Dicha lampara se encuentra totalmente sumergida en la solución encaquetada en un tubo de vidrio de cuarzo. Posteriormente, se comenzó con la irradiación en el sistema cerrado por 1 h para determinar si se produce la reacción de fotólisis, esto para ver si hay alguna descomposición de las moléculas por efecto de la irradiación de luz sin fotocatalizador. Se realizaron experimentos por separado, sin catalizador (fotólisis) y con 200

mg con cada uno de los materiales sintetizados. Todos los experimentos se mantuvieron en agitación constante durante el experimento y flujo de aire. Al comenzar cada uno de los experimentos en ausencia de catalizador y con 200 mg de cada uno de los catalizadores, se mantienen durante una hora sin luz, esto se realiza para lograr el equilibrio de adsorción-desorción, lo que llamamos hora cero. Al término del proceso anterior, se enciende la fuente de luz y comienza a la irradiación del sistema.

La evolución de la reacción se llevó a cabo tomando muestras cada media hora durante 3 horas, después de que se inició la irradiación, estas muestras se analizaron en un espectrofotómetro de UV-Vis Cary 60. Para determinar la concentración de la solución de 2-clorofenol se utilizó la banda de 273 nm y para 4-clorofenol se utilizó la banda de 279 nm, aplicando la ecuación de Lambert-Beer se calculó la concentración en cada una de las muestras tomadas.

6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización de materiales mesoporosos

6.1.1 Difracción de RX

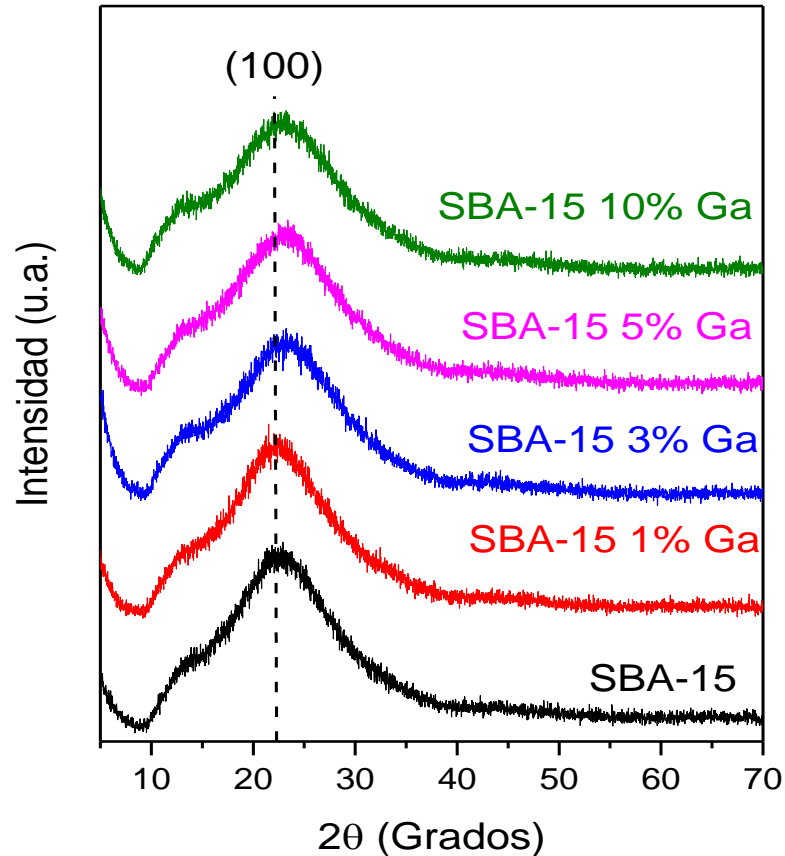


Figura 17. Patrones de difracción de materiales SBA-15 y SBA-15 modificado con diferente proporción en % peso de galio.

En la figura 17, se muestra el difractograma de Rayos X de SBA-15 y de los materiales SBA-15 modificados con galio en el intervalo de 5° a 70° en 2θ . En los patrones de difracción de SBA-15 y SBA-15 modificada con galio se aprecia un pico ancho en el intervalo de 10 y 35° en 2θ , lo que puede ser asociado a sílice (SiO_2) y que corresponde a materiales que tienen una estructura amorfa, esto es atribuido a un arreglo estructural de las micelas dentro de la estructura hexagonal, característica de los materiales mesoporosos tipo SBA-15. En los patrones de difracción de los materiales modificados con galio se observa un corrimiento del pico de la estructura amorfa hacia la izquierda conforme va incrementando el contenido de galio a la estructura de la SBA-15. También es importante señalar, que no se

observa ningún otro pico en los difractogramas a ángulos mayores de los materiales modificados que sea asociado a la cristalización de óxido de galio, lo que indica que el galio se encuentra dentro de la estructura de la SBA-15. En la Tabla 1 se muestran las distancias interplanares de SBA-15 y los materiales modificados con galio donde podemos observar el primer plano de difracción el cual corresponde a (100), si bien el material tiene 2 planos más, esto no se pueden observar fácilmente, lo que requiere de un acercamiento para poder distinguirlos y es por eso que se realiza la difracción de Rayos X a bajo ángulo.

Tabla 1. Distancias interplanares del plano (100) para SBA-15 y SBA-15 modificados con galio.

	Grado $2(\theta)$	$d(\text{Å})$
SBA-15	22.5	2.01
SBA-15 1% Ga	23.1	1.96
SBA-15 3% Ga	22.3	2.03
SBA-15 5% Ga	21.8	2.07
SBA-15 10% Ga	22.1	2.04

6.1.1.2 Difracción de rayos X a bajo ángulo

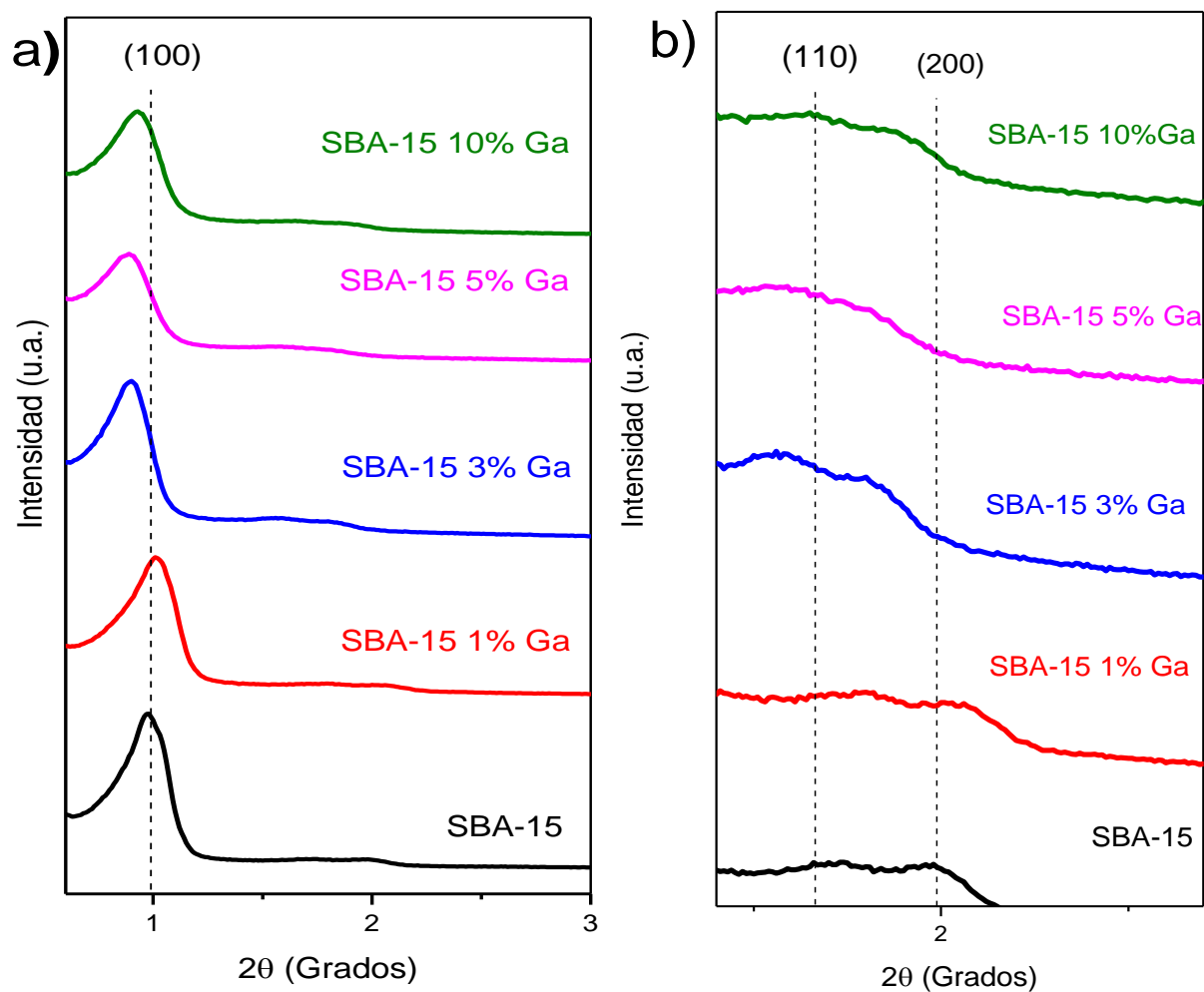


Figura 18 a) y b). Patrones de difracción a bajo ángulo de materiales SBA-15 modificados con galio

Tabla 2. Distancias interplanares a bajo ángulo de SBA-15 y SBA-15 modificados con galio.

	SBA-15	SBA-15 1% Ga	SBA-15 3% Ga	SBA-15 5% Ga	SBA-15 10% Ga
Plano de difracción					
	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)
(100)	45.05	35.32	48.00	49.05	47.47
(110)	26.75	24.53	27.95	29.43	28.49
(200)	22.30	21.03	23.86	24.53	23.24

En el patrón de difracción de rayos X de ángulo bajo de las muestras de SBA-15 y SBA-15 modificadas con diferente proporción de galio, se obtienen difractogramas en el intervalo de 2θ entre 0.5° y 3.0° , donde podemos observar las tres reflexiones típicas que corresponden a los planos (100), (110) y (200) que corresponden a la estructura hexagonal mesoporosa de la SBA-15. Las muestras modificadas con galio al compararlas con el material de referencia mantuvieron la estructura mesoporosa. Sin embargo, muestran una disminución en la intensidad del pico máximo y un desplazamiento a un ángulo menor en función del incremento del contenido de galio en 2θ .

El desplazamiento del pico en los materiales modificados es asociado a la incorporación de los elementos de galio en la estructura cristalina de la SBA-15. La disminución de la intensidad del pico del plano cristalino (100), es asociado a que el 3% de galio es la cantidad máxima para incorporarse a la red estructural de la SBA-15 y, por lo tanto, por arriba del 5% de galio, este elemento se encuentre totalmente disperso en la estructura y forme nanoestructuras de óxido de galio que pueden estar segregadas en superficie o dentro de las micelas de la SBA-15, estas nanoestructuras no pueden ser detectadas por la técnica de difracción de rayos-X.

La modificación de este material al incorporar galio a la estructura conduce a una ligera distorsión en la regularidad estructural que afecta los parámetros de la red y esto pasa porque incluso en los materiales mesoporosos, a pesar de que son amorfos, tienen una morfología típica y estructural, que permite que los poros estén ordenados. La incorporación de galio en los poros provoca estrés en el material causando cambios en los picos de difracción, en la Figura 18 a se observa este corrimiento hacia la izquierda y en la figura 18 b se realiza un acercamiento para ver las otras dos señales que no tienen mucha intensidad en la Tabla 2 podemos observar las distancias interplanares para cada uno de los difractogramas obtenidos y así poder tener una mejor referencia sobre la modificación del material.

6.1.2 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de FTIR de los diferentes catalizadores se muestran en la Figura 19 donde se puede observar la presencia de una vibración de sílice hidroxilada en 1074 cm^{-1} y

es atribuido a la asimétrica del enlace Si-O-Si vibraciones de estiramiento simétricas, también podemos observar flexión de vibraciones de moléculas de agua adsorbidas y unidas coordinadamente, es mostrado por la banda 1622 cm^{-1} , las vibraciones en 2280 cm^{-1} corresponden al CO_2 que está presente en el ambiente al momento del análisis y por último la vibración que se encuentra en 2990 cm^{-1} que indican la presencia de H_2O . Encontramos una disminución de la intensidad de las bandas de absorción para el estiramiento. Encontramos una reducción en la intensidad de las bandas de absorción para vibraciones de estiramiento Si-O-Si y un cambio en su máximo a frecuencias más bajas a medida que la cantidad de galio.

Existe un alto contenido de sílice en el compuesto, así como también observamos que hay una mayor absorción de moléculas de agua, ya que las señales correspondientes se ensanchan.

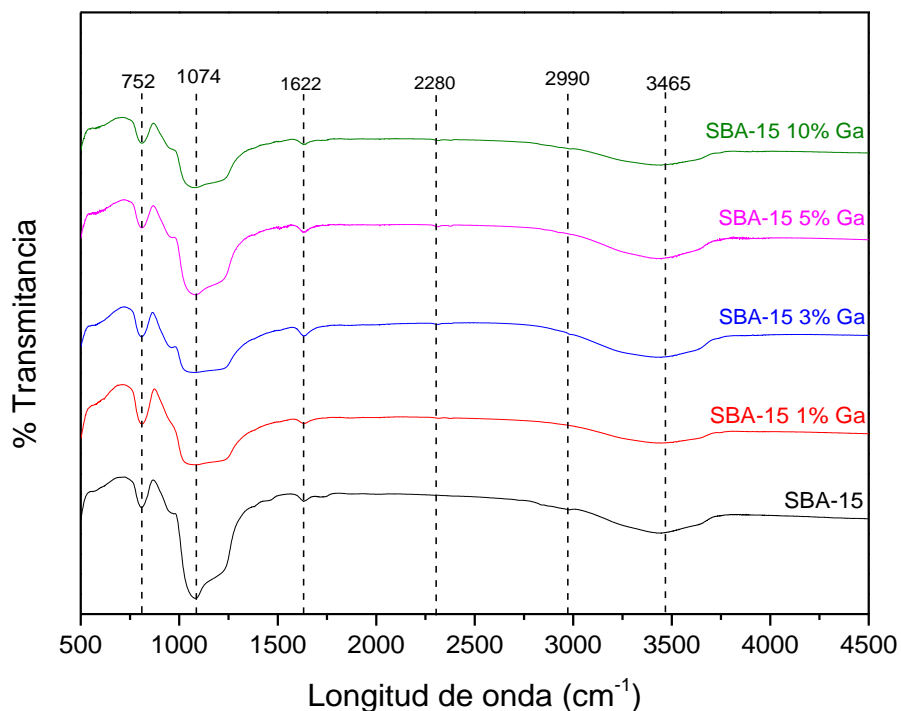


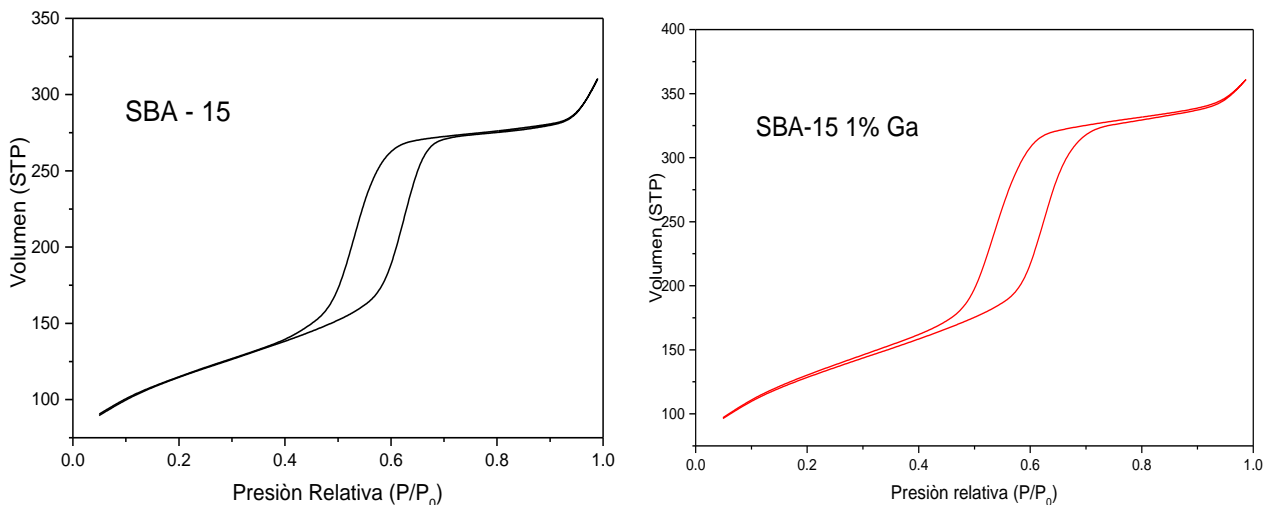
Figura 19. Espectros de FTIR de materiales SBA-15 modificados con galio.

6.1.3 Adsorción de Nitrógeno

Se realizó adsorción de nitrógeno y se obtuvieron isothermas de adsorción-desorción de N_2 para SBA-15 y SBA-15 con diferente contenido de galio. Las isothermas obtenidas son de tipo IV con ciclo de histéresis H1, que es una adsorción típica para mesoporosos con canales cilíndricos unidimensionales típicos de la estructura SBA-15. Los resultados obtenidos muestran una distribución de tamaño de poro estrecha y uniforme. En cada una de las isothermas se muestran las propiedades más relevantes para cada material sintetizado. El diámetro de los poros tuvo un aumento al ser modificado con galio, esto indica que los átomos de galio se encuentran dentro de la estructura mesoporosa y que hay una sustitución de átomos de silicio por átomos de galio. De esta manera, el aumento en el diámetro de los poros puede deberse a la mayor longitud de enlace de Ga-O que el de Si-O.

El efecto asociado a una disminución del área superficial, el tamaño y el volumen de los poros disminuye, esto es debido a que hay un bloqueo o a que los poros han sido recubiertos por la formación de un óxido.

Las isothermas de adsorción – desorción de N_2 y la distribución del diámetro de poro de los materiales se muestran en la figura, presentan un diámetro de poro entre 43.2 y 56.5 Å, con un área superficial que va de 384.3 a 639.5 m^2/g , presentando un volumen de poro que va de 0.4 a 0.9 cm^3/g , lo que muestra un llenado de los mesoporos uniformes, debido a la condensación capilar de los materiales mesoporosos, en la Tabla 3 se muestra un resumen de los datos obtenidos.



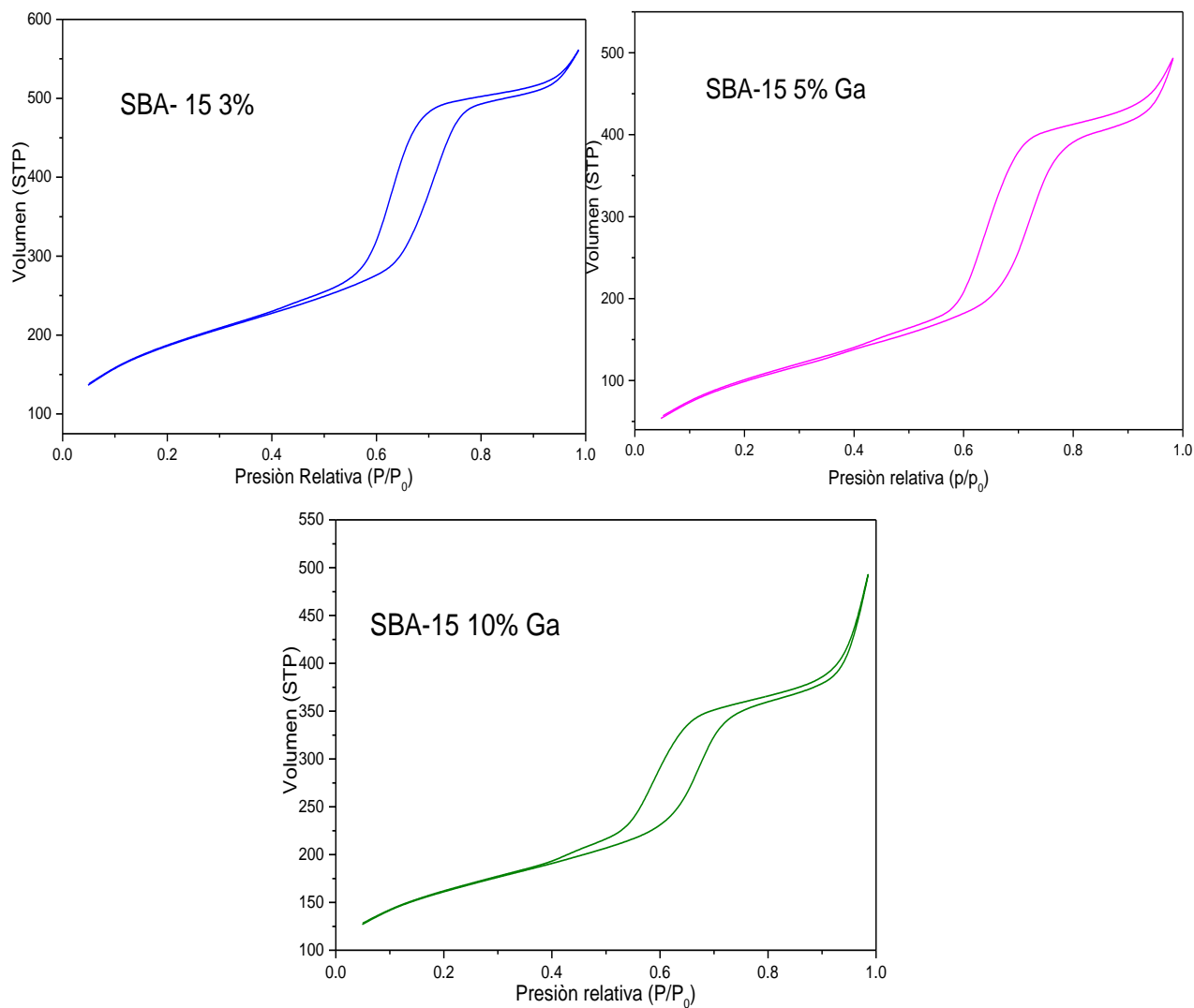


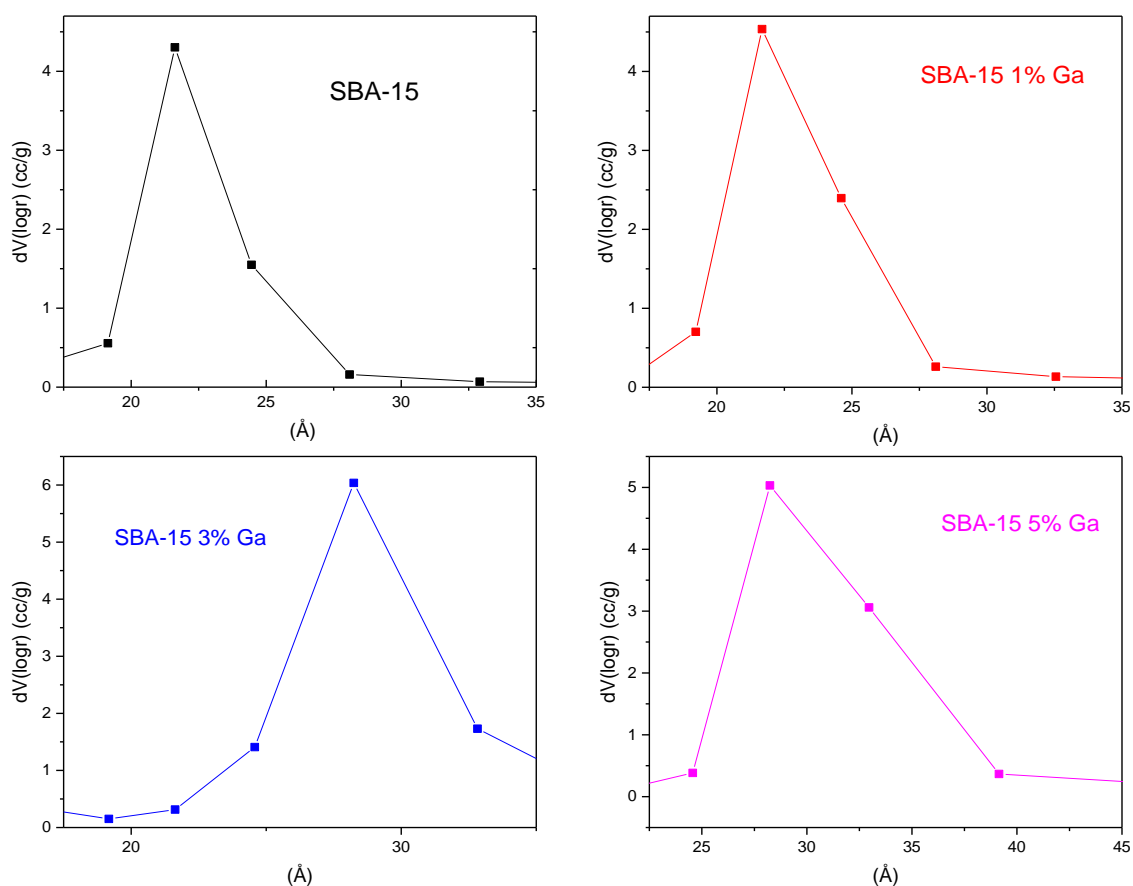
Figura 20. Isothermas de adsorción de N₂ de SBA-15 y SBA-15 modificada con diferente contenido de galio.

Tabla 3. Propiedades físicas de los materiales SBA-15 y SBA-15 modificados con galio.

	SBA-15	SBA-15 1% Ga	SBA-15 3% Ga	SBA-15 5% Ga	SBA-15 10% Ga
Área superficial (m ² /g)	384.3	440.9	639.5	393.5	532.8
Diámetro de poro (Å)	43.2	43.3	56.5	56.5	49.2
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.48	0.56	0.87	0.77	0.77

Es evidente que el material SBA-15 modificado con 3% de galio posee una área superficial mayor a las demás en comparación con SBA-15 y los demás materiales modificados, posiblemente es atribuido a que la estructura se ve modificada por la introducción de heteroátomos de galio, también podemos observar que el diámetro de poro también es mayor en este material así como su volumen, otra de las razones por las cuales se ve este cambio en los parámetros puede ser por el contenido de galio que es introducido en la estructura lo que haría que se tuviera cierta protuberancia en la superficie de la SBA-15.

La disminución del área superficial de los materiales modificados por arriba del 3% de galio, es debido a que el 3% de galio es la cantidad máxima a incorporarse a la estructura mesoporosa de SBA-15 esto corroborado a la disminución de la intensidad del pico (100) de la SBA-15 caracterizado por difracción de rayos-X, es decir que la estructura solo permite que se intercalen cierta cantidad de heteroátomos dentro de sus micelas y que el galio excedente se encuentre sobre la superficie del material, formando nano cristales de Ga_2O_3 entre las partículas de SiO_2 , o la ocupación de cristales acumulados Ga_2O_3 en canales y sobre la superficie de SBA-15, lo cual está de acuerdo con la variación de diámetro (Figura 21).



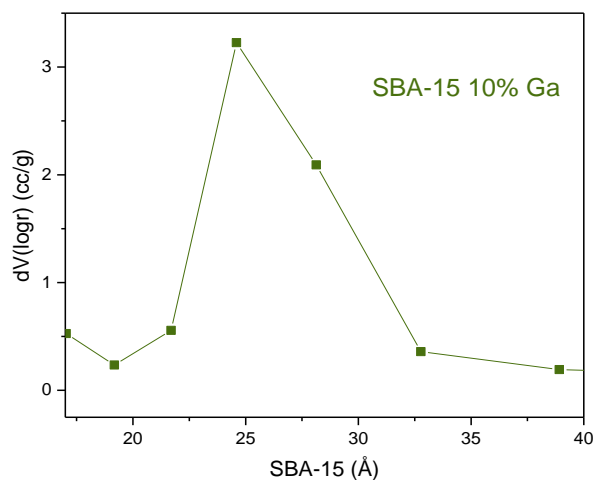


Figura 21. Radio promedio de los materiales modificados con galio.

Si comparamos los datos obtenidos de los materiales SBA-15 modificados con galio con el óxido de galio Ga_2O_3 (figura 22), podemos notar una gran diferencia en los parámetros obtenidos y de esa manera podemos descartar al final de la síntesis que no se tiene óxido de galio, sino que hay un intercambio de heteroátomos de silicio por los de galio y que posiblemente se formará solo un poco de óxido de galio el cual se cree que puede estar sobre la superficie o dentro de las micelas.

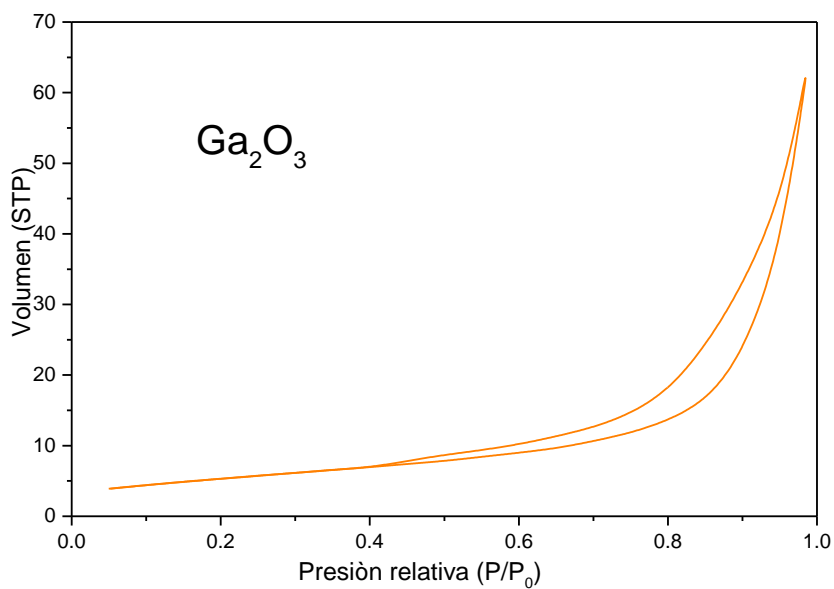


Figura 22. Isothermas de adsorción de N_2 de óxido de galio

Tabla 4. Propiedades físicas del óxido de galio

Oxido de galio	
Área superficial (m ² /g)	19.3
Diámetro de poro (Å)	34.226
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.09751

6.1.4 Espectroscopia UV – Vis de reflectancia difusa

Como parte de la caracterización de los materiales para conocer sus propiedades electrónicas se obtuvieron los valores de banda prohibida (E_g) de los materiales sintetizados, los cuales tienen como diferencia entre ellos la cantidad de galio con la que fueron modificados, para este parámetro se utilizó UV-vis en el intervalo de 200 a 600 nm. Debido a que el SBA-15 es un material amorfo, no se obtiene una señal muy definida, se sabe que el óxido de silicio es un aislante y no se observa absorción, razón por la cual tampoco se define la señal de una manera regular. Por lo tanto, no se tiene una banda definida que este relacionada con la morfología de la estructura del material SBA-15.

Con los espectros de UV-Vis se calcularon los valores de energía E_g mediante un ajuste lineal de la pendiente a la abscisa, utilizando el método Kubell-Muller y se observa que el valor se desplaza a un valor en el intervalo de 3.0 a 3.8 eV lo que indica un corrimiento hacia el azul. Estos resultados presentan dos fenómenos; el primero es relacionado a la incorporación del galio a la estructura de SBA-15. Y el segundo es asociado a la segregación de las nanopartículas de óxido de galio (por arriba del 3% de galio) que están dispersas en superficie e interaccionan fuertemente, logrando una heterounión entre la SBA-15-Ga₂O₃.

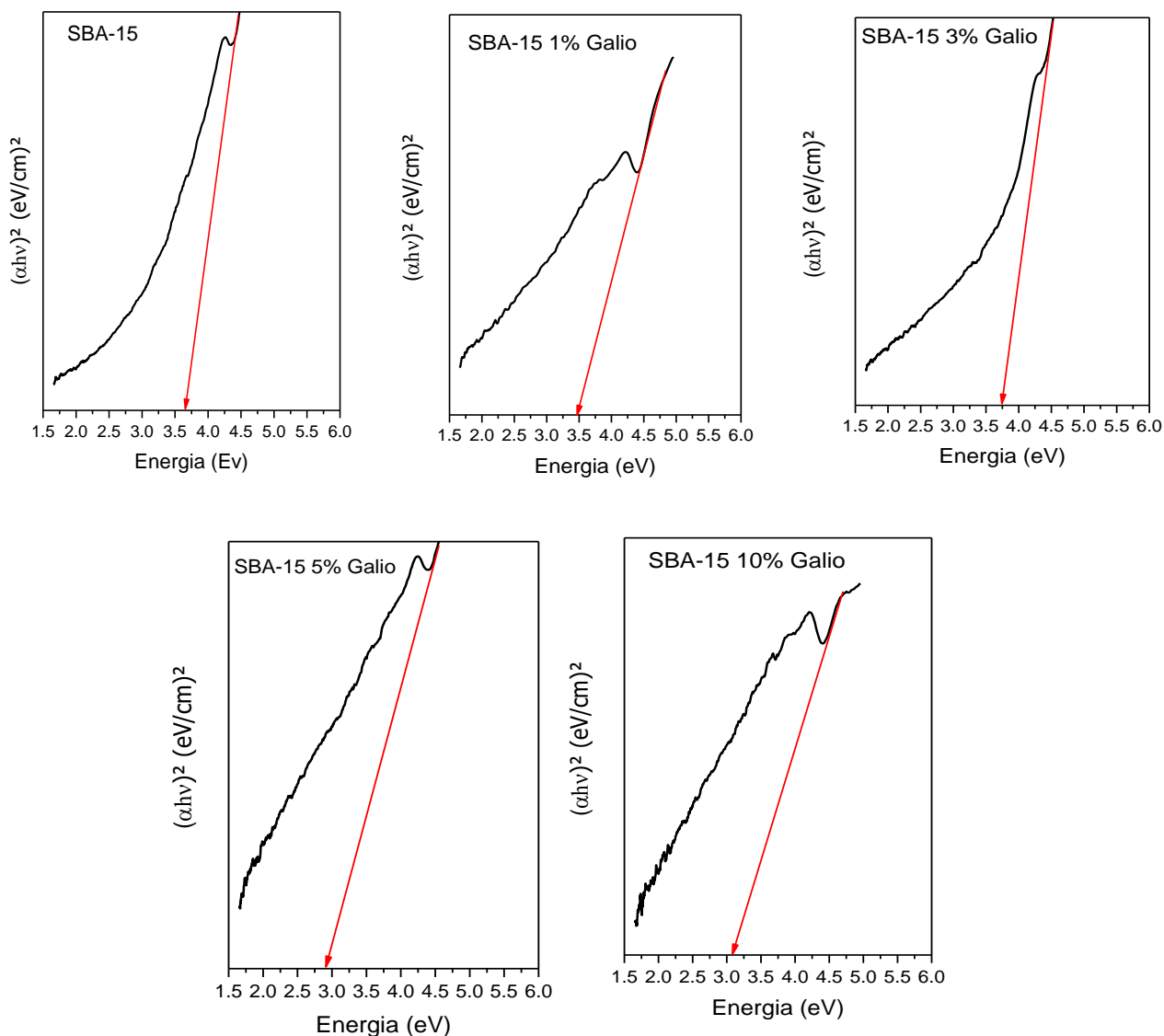


Figura 23. Espectros de UV–Vis (DRS) de materiales SBA-15 modificados con galio

En el caso donde se realiza la misma caracterización para el óxido de galio para comparar las diferencias ópticas de estos obtenemos resultados muy diferentes, ya que se tiene una mayor definición en el espectro, lo que implica que se pueda ver de forma más clara la cristalinidad del este, es importante mencionar que ancho de banda prohibida esta entre 4.2 a 4.7 eV, lo cual resulta en gran diferencia comparada con los materiales SBA-15 modificados con galio (Figura 24).

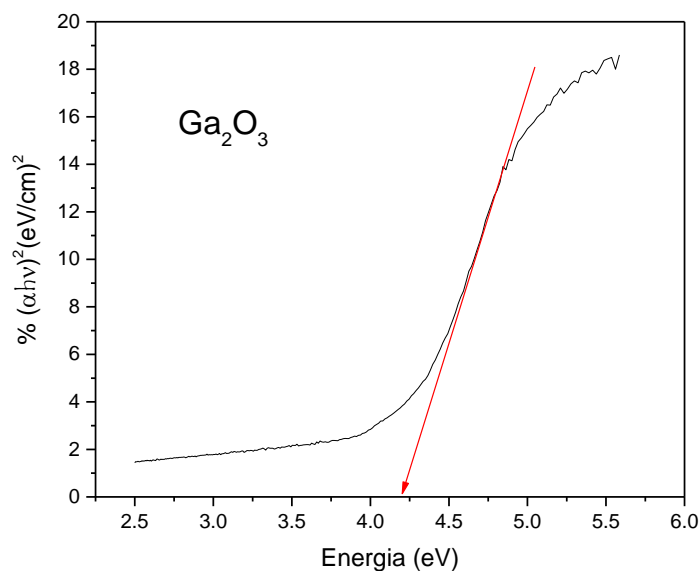


Figura 24. Espectros de UV–Vis (DRS) Oxido de galio.

6.2 Actividad Catalítica

6.2.1 Foto degradación de 2-Clorofenol y 4-Clorofenol

En este apartado se discutirán los resultados obtenidos de la degradación de 2-clorofenol y 4- clorofenol, vía fotocatalítica, empleando una solución de 10 ppm del contaminante en 200 ml de agua y 200 mg de catalizador e irradiada con luz UV. Se evaluó la actividad catalítica del SBA- 15, así como la de los materiales modificados con 3, 5 y 10 % de galio en peso, y como referencia también se utilizó el óxido de galio para de esta manera poder comparar la eficiencia de los materiales sintetizados. La degradación de 2-clorofenol y 4- clorofenol fue monitoreada midiendo la concentración a diferentes tiempos durante 3 horas de reacción. Se empleó la ley de Lambert-Beer, con el propósito de conocer la concentración a determinados tiempos y de esta manera obtener el porcentaje de degradación del contaminante.

En el caso de la determinación de la reacción de fotólisis en la primera hora, el contaminante 2-clorofenol en medio acuoso y en presencia de luz UV no mostró actividad. No se observó descomposición de la molécula por efecto de la luz. Es decir, no hubo interacción de fotones con la molécula.

Cuando los materiales fotocatalíticos se encuentran en medio de la solución con el contaminante 2-clorofenol y sin luz UV solo presentaron adsorción, siendo el SBA-15 el que presentó la mayor adsorción, seguido por el óxido de galio (Ga_2O_3). Los fotocatalizadores SBA-15 el cual es tomado como referencia y los materiales modificados con galio, SBA-15 3% Ga, SBA-15 5% Ga, SBA-15 10% Ga mostraron una menor adsorción, debido probablemente a que la presencia del galio bloquea los sitios de adsorción.

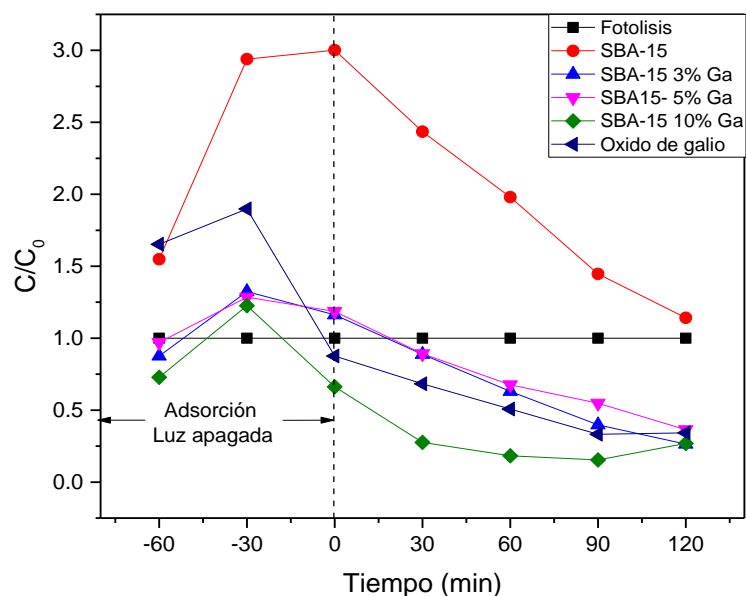


Figura 25. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 10 ppm de 2-Clorofenol seguida por UV-Vis

Después de 2 horas hay una liberación del contaminante a la solución y se le hace incidir energía encendiendo la lámpara de luz UV, comenzando la degradación del 2-clorofenol. La degradación de los materiales de referencia Ga_2O_3 y SBA-15 presentan actividad en la degradación del 2-clorofenol, el Ga_2O_3 presenta una fotoactividad importante de 67.5% de degradación y el SBA-15 con 14.2%, mientras que los materiales SBA-15 dopados, con 3, 5 y 10% muestran actividades en la degradación de 73.6, 63.6 y 73% respectivamente, estas conversiones como se puede observar al final de las 2 horas se mueven en un rango estrecho de 73.6-63.6 %. Siendo el catalizador SBA-15 con 3% de Ga el que

muestra la mayor conversión, aunque muy cercano al fotocatalizador con SBA-15 con 10% de Ga, estos resultados se pueden observar en la figura 25.

En la Figura 26 se muestra la cinética de pseudo primer orden, la constante de velocidad (K_{ap}) para todos los fotocatalizadores se reportan en la tabla 5, donde se muestra que el fotocatalizador SBA-15 Ga 3% (73.6 % de fotodegradación) presenta la mayor constante de velocidad con valor de $2.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y el menor valor del tiempo de vida media $t_{1/2}$ de 3,040 s. El fotocatalizador que sigue en actividad de degradación (73%) es el SBA-15 10%, sin embargo, la constante de velocidad k_{ap} es menor, así como el $t_{1/2}$, con 1.3×10^{-4} y 5331 s^{-1} respectivamente, es importante mencionar que el fotocatalizador SBA-15 3% presenta también la mayor área superficial.

Las moléculas pueden adsorberse en el material de SiO_2 , como se muestra en la Figura. 25 y como se ha observado por las diversas técnicas mencionadas, que la estructura del SiO_2 puede sufrir distorsión por efecto de la sustitución de iones Si^{4+} por Ga^{3+} en SBA-15, lo que puede llevar a defectos estructurales en la superficie, resultando en la presencia de cationes superficiales insaturados, que son sitios que favorecen la adsorción de la molécula orgánica, lo que llevaría a una mayor confluencia de moléculas en materiales con mayor área superficial. Esto favorecería una mayor conversión de moléculas, en este caso la cantidad óptima de concentración de galio como se observa con un contenido del 3 %.

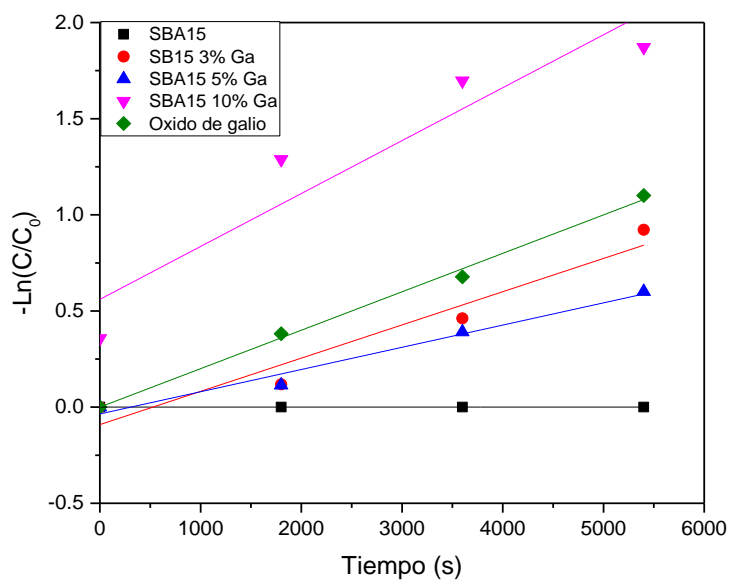


Figura 26. Cinética de pseudo primer orden para los fotocatalizadores

La constante de velocidad aparente fue calculada graficando $-\ln(C/C_0)$ en función del tiempo (segundos) mientras que los valores de vida media, $t_{1/2}$ (segundos), fueron determinados por utilizando la siguiente ecuación 1:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Donde C_0 y C son las concentraciones (ppm) en el tiempo inicial $t(0)$ y en un tiempo dado t (min) respectivamente y k es la constante de velocidad de degradación de primer orden.

Tabla 5. Superficie específica, banda prohibida (E_g) y parámetros cinéticos para la degradación de 10 ppm de 2-Clorofenol sobre fotocatalizadores SBA-15 modificado con galio.

	Área superficial (m^2g^{-1})	E_g (eV)	% Degradación	Constante de velocidad k (s^{-1})	Tiempo de vida media (s)
SBA-15	384.3	3.7	-14.2	1.51 E-04	4590.4
SBA-15 3% Ga	639.5	3.75	73.6	2.28E-04	3040.1

SBA-15 5% Ga	393.5	2.85	63.6	1.61E-04	4305.3
SBA-15 10% Ga	532.8	3.1	73	1.30E-04	5331.9
Oxido de galio	19.3	4.2	65.7	1.0E-04	6931.5

Los sitios ácidos del SBA-15 favorecen la adsorción de la molécula orgánica en la superficie cuando se modifica con galio, donde la molécula es oxidada por la fotogeneración de huecos en la banda de valencia. La incorporación de iones de galio a la estructura conduce a un aumento en vacantes de oxígeno superficial en SBA-15, que pueden inducir niveles cerca de la parte inferior de la banda de conducción, esta banda puede capturar los electrones fotoinducidos y mejorar la separación de los cargadores fotoexcitados, lo que da como resultado una mejora en la foto- actividad fotocatalítica del SBA-15 modificado con galio.

Los radicales hidroxilos inhibir la recombinación electrón-hueco. Sin embargo, el oxígeno, donde se forman las vacantes, puede actuar como centros de recombinación y la fotoactividad disminuye, una mayor cantidad de galio produce una mayor deformación y distorsión de la estructura, lo que podría hacer que el galio no siempre sea intercambiado por iones de silicio y las partículas de galio se pueden encontrar sobre la superficie del material, lo que resulta en la disminución de la fotoactividad.

La degradación de 4-Clorofenol se estudió de manera similar como en el caso anterior de la degradación del 2-Clorofenol, para ello se monitoreó la concentración a los diferentes tiempos de irradiación hasta 2 horas de reacción, fue seguida por medio de UV-Vis y empleando la ley de Lambert-Beer en la degradación de 10 ppm, se utilizó la misma cantidad de catalizador.

Conforme a los resultados en la figura 27 se puede observar una disminución de la concentración de 4CF cuando se utiliza como catalizador SBA-15 modificado con galio a un 3% en peso, es un resultado favorable, ya que se está observando que el material si cumple la función de degradar, donde después de la segunda hora de reacción, haciéndole incidir luz UV, prácticamente ya había sido degradado el 4-clorofenol.

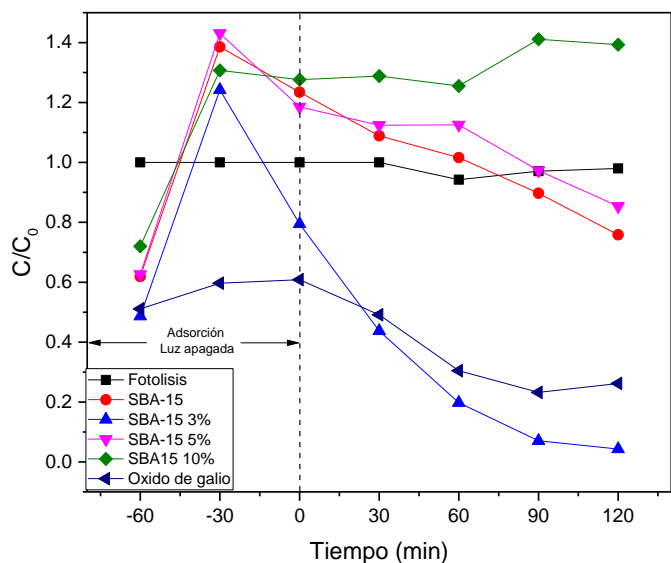


Figura 27. Actividad catalítica de los fotocatalizadores en la degradación de 10 ppm de 4-Clorofenol seguida por UV-Vis

La fotodescomposición sigue una cinética de pseudo primer orden, la cual se puede observar en la figura 28, donde se tiene una degradación de 60.2, 71, 95.2% al utilizar SBA-15, óxido de galio, SBA-15 modificada al 3% en peso de galio, después de 180 minutos de reacción.

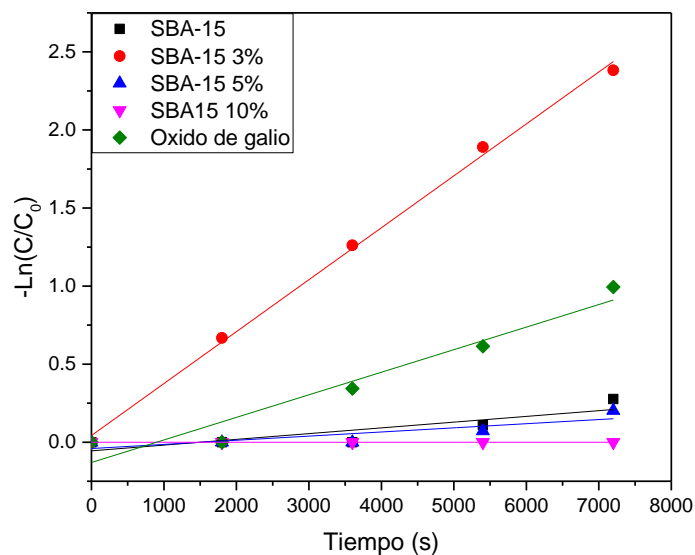


Figura 28. Cinética de pseudo primer orden para los fotocatalizadores

Los resultados demuestran que los materiales SBA-15 modificados con galio participa de una manera importante en la actividad de descomposición fotocatalítica de 4-Clorofenol, el fotocatalizador SBA-15 3% Ga muestra el mayor valor de conversión de 95.2 %, la vida media estimada $t_{1/2}$ es de 27.2 minutos aproximadamente. El comportamiento de estos materiales se puede atribuir al intercambio de átomos de silicio por átomos de galio dentro de la estructura de SBA-15, cuando el intercambio pasa en proporciones adecuadas se tienen buenos resultados en la degradación de contaminantes, algo que también favorece es el tamaño de partícula específico (Tabla 6).

Tabla 6. Superficie específica, banda prohibida (E_g) y parámetros cinéticos para la degradación de 10 ppm de 4-Clorofenol sobre fotocatalizadores SBA-15 modificado con galio

	Área superficial (m^2g^{-1})	E_g (eV)	% Degradación	Constante de velocidad k (s^{-1})	Tiempo de vida media (s)
SBA-15	384.3	3.7	60.2	2.00E-04	3465.7
SBA-15 3% Ga	639.5	3.75	95.2	4.24E-04	1634.8
SBA-15 5% Ga	393.5	2.85	5.5	4.40E-05	15753.3
SBA-15 10% Ga	532.8	3.1	54.3	1.47E-05	49510.5
Oxido de galio	19.3	4.2	71.0	1.0E-04	6931.5

7. Conclusiones

1. Por medio de la caracterización de los materiales sintetizados con la técnica de rayos-X se puede observar que existe una sustitución de átomos de galio por átomos de silicio dentro de la estructura de la SBA-15 y que hay un contenido límite para que se realice la sustitución de galio en la red estructural de la SBA-15.

2. En la evaluación catalítica realizada sobre el SBA-15 modificada con diferentes proporciones de galio en peso, se puede concluir que el material que presenta una mayor actividad catalítica para la degradación de contaminantes como 2-clorofenol y 4-clorofenol, presentes en aguas residuales, es el galio estabilizado en SBA-15 con una cantidad óptima de 3% en peso.

3. Emplear el SBA-15 como matriz del Ga_2O_3 permite obtener buenos resultados en la degradación de contaminantes, ya que permite una mayor dispersión del Ga debido a su alta área específica (menor tamaño de partícula del Ga) que llevaría a una probable reducción de la recombinación de los portadores de carga para mejorar la actividad fotocatalítica.

4. Una mayor cantidad del material semiconductor satura la estructura lo que limita la movilidad de los portadores de carga llevando a un aumento en la velocidad de recombinación en la superficie de las especies hueco-electrón disminuyendo la actividad fotocatalítica.

5. Se cree que el intercambio de heteroátomos de galio por silicio en la estructura de SBA-15 es en gran parte la responsable de la actividad catalítica del material, permitiendo una buena dispersión del galio dentro de la estructura disminuyendo la recombinación de portadores de carga.

6. Existe una posibilidad donde la interacción entre la SiO_2 y el Ga_2O_3 permitiría reducir la recombinación de carga, favoreciendo una buena actividad para la degradación de contaminantes, evitando la recombinación del electrón-hueco.

8. Perspectivas

Para esta familia de materiales SBA-15 modificados con galio se podría profundizar en las caracterizaciones y análisis de los materiales sintetizados, los cual nos permitirá conocer más acerca de sus propiedades físicas, químicas y electrónicas y de esta manera tener una mayor discusión de cómo es que este material trabaja para la degradación e incluso para otras actividades fotocatalíticas y no solo eso, se podría realizar diferentes síntesis de materiales modificados con otro tipo de metales y conocer sus propiedades, así como su actividad fotocatalítica.

De acuerdo con los resultados obtenidos durante esta investigación sobre la fotoactividad catalítica de materiales sólidos mesoporoso tipo SBA-15 modificados con galio, se podría hacer un mayor análisis si se efectua un cambio de masa en el catalizador para saber si se mejora la actividad catalítica y de esta manera obtener una mayor eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales.

8. Referencias bibliográficas

- [1] D.J. Vallero, M.T. Vallero, D.A. Waste, Land pollution. In: Letcher, Academic Press, 631-648, 2019.
- [2] I. Ivanov, El medio ambiente a nivel regional: ESTUDIO, evaluación y ayuda a problemas, 793 – 801, 2019.
- [3] P.J. Landrigan, R. Fuller, N. J. R. Acosta, O. Adeyi, R. Arnold, N. Basu, The Lancet Commission on pollution and health. *Lancet* 391, 10119, 462512, 2017.
- [4] I.V. Muralikrishna, V. Manickam, Analytical methods for monitoring environmental pollution, *Environmental Management*. Butterworth Heinemann, 495570, 2017.
- [5] F.W. Lipfert, Contaminación del aire y mortalidad en la población medicare *JAMA* , 319 , 2133 – 2134, 2018.
- [6] M.G. Ghozikali, M. Mosafiri, G.H. Safari , Efecto de la exposición a O₃, NO₂ y SO₂ en las hospitalizaciones por enfermedad pulmonar obstructiva crónica en Tabriz, *Sci. Pollut. Res.*, 22, 2015, 2817 – 2823, 2015.
- [7] D.E. Schraufnagel, J. Balmes, C.T. Cowl, S. De Matteis, S.-H. Jung, K. Mortimer, Air pollution and non-communicable diseases: a review by the Forum of International Respiratory Societies' Environmental Committee, Part 1: the damaging effects of air pollution. *Chest* 155 (2), 409 416, 2018.
- [8] Y. Tan , J. Liao , B. Zhang , Exposición prenatal a contaminantes del aire y trayectorias de crecimiento en la primera infancia: un estudio prospectivo de cohorte de nacimientos basado en la población, *Reinar. Res.*, 194, 110627, 2020.
- [9] B. Bekkar , S. Pacheco , R. Basu , Asociación de la contaminación del aire y la exposición al calor con el parto prematuro, el bajo peso al nacer y la muerte fetal en los EE. UU.: una revisión sistemática, *JAMA Netw*, 3, 6, 208243, 2020.
- [10] U. Ewuzie, I.C. Nnorom, S.O. Eze, Lithium in drinking water sources in rural and urban communities in Southeastern Nigeria. *Chemosphere* 245, 25593, 2020.
- [11] T.R. Walker, O. Adebambo, M.C. Del Aguila Feijoo, E. Elhaimer, T. Hossain, S.J. Edwards, Environmental effects of marine transportation. In: Sheppard, *World Seas: An Environmental Evaluation*. Academic Press, 505-530., 2019.
- [12] D.O. Cliver. Significance of water and the environment in the transmission of virus disease, Melnick JL, *Monographs in Virology*, Karger Basel, 30-42, 1984.

- [13] D. Barceló, M. J. López, Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes, Panel Científico- Técnico de seguimiento de la política de aguas, CSIC, 2007.
- [14] K.E. Murray, S.M.Thomas, A. Bodour, A. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. En: *Environmental Pollution*, 158, 3462–3471, 2010.
- [15] C. Yao, Selective extraction of emerging contaminants from water samples by dispersive liquid–liquid microextraction using functionalized ionic liquids, *Journal of Chromatography*, 1218, 1556-1566, 2011.
- [16] W. Jardim, And integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water, *Separation and Purification Technology*, 84, 3-8, 2012.
- [17] D. J Lapworth, Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence, *Environ Pollut*, 163, 287–303, 2012.
- [18] Semarnat, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Acciones Ambientales. México líder internacional en el combate al cambio climático, 2018.
- [19] J. Micheli, Política ambiental en México y su dimensión regional, *Región Soc* , 14, 23, 1 – 28, 2016.
- [20] Dirección de Ecología, Programa Municipal para el Cuidado del Medio Ambiente en Colima, 2017.
- [21] SEDESU, Secretaría de Desarrollo Sustentable de Querétaro, Querétaro orgullo de México, 2020.
- [22] Semarnat, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de Tabasco, Programa sectorial de Energía, recursos naturales y protección ambiental, 2014.
- [23] CONABIO, Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad SDS, Secretaría de Desarrollo Sustentable, Estrategia para la Conservación y el Uso Sustentable de la Biodiversidad del Estado de Yucatán, 2019.
- [24] J. Mohan, R. Prakash, J.R. Behari, Electrochemical detection and catalytic oxidation of phenolic compounds over nickel complex modified graphite electrode, *Applied Ecology and Environmental Research* 2, 25 – 33, 2004.
- [25] E. R. Train, *Quality Criteria for Water*, Castle House Publications Ltd, 256, 1979.

- [26] Y. T. Wang, Muthukrishnan, S. Effect of acclimates on methanogenic degradation of chlorophenols. Proceedings of the 50th Conference Industrial Waste, 469, 1997.
- [27] Z. Ghorbanian, Removal of 2, 4 dichlorophenol using microwave assisted nanoscale zero-valent copper activated persulfate from aqueous solutions: mineralization, kinetics, and degradation pathways. *J. Mol. Liq.* 296, 111873, 2019.
- [28] X. Shu, Electrocatalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol on Pd supported multi-walled carbon nanotubes particle electrodes. *Chem. Eng. J.* 358, 903–911, 2019.
- [29] U.S E.P.A., 1987. Federal Register, vol. 52, pp. 25861–25962. Washington, DC
- [30] X. Song, Preparation of Pd-Fe/graphene catalysts by photocatalytic reduction with enhanced electrochemical oxidation-reduction properties for chlorophenols. *Appl. Catal. B Environ.* 203, 442–451, 2017.
- [31] C. Chen, X. Geng, W. Huang, Adsorption of 4-chlorophenol and aniline by nanosized activated carbons. *Chem. Eng. J.* 327, 941–952, 2017.
- [32] M. Zhao, Enhancing chlorophenol biodegradation: using a co-substrate strategy to resist photo-H₂O₂ stress in a photocatalytic-biological reactor. *Chem. Eng. J.* 352, 255–26, 2018.
- [33] H. Zangeneh, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review. *J. Ind. Eng. Chem.* 26, 1–36, 2015.
- [34] A. Shojaie, Hydrothermal synthesis of Fe-TiO₂-Ag nano-sphere for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP): investigating the effect of hydrothermal temperature and time as well as calcination temperature. *Journal of environmental chemical engineering* 5 (5), 4564–4572, 2017.
- [35] E.B. Estrada-Arriaga, J.A. Zepeda-Aviles, L. García-Sánchez, Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step, *Chem. Eng. J.* 285, 508–516, 2016.
- [36] E. Ferrer-Polonio, J.A. Mendoza-Roca, A. Iborra-Clara, J.L. Alonso-Molina, L. Pastor-Alcañiz, Biological treatment performance of hypersaline wastewaters with high phenols concentration from table olive packaging industry using sequencing batch reactors, *J. Ind. Eng. Chem.* 43, 44–52, 2016.

- [37] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone: Science & Engineering*, 9, 4, 335-352, 1987.
- [38] S. Gligorovski, Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$), *Chemical Reviews*, 115, 24, 2014.
- [39] C. W. Jones, C. H. James, Activation of hydrogen peroxide using inorganic and organic species, *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Socie, 37-78, 1999.
- [40] A. H. Ltaïf, Electrochemical treatment of aqueous solutions of catechol by various electrochemical advanced oxidation processes: Effect of the process and of operating parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 96, 1-8, 2017.
- [41] M. Dorfman, E. G. Adams, "Reactivity of the Hydroxyl Radical" Aqueous Solutions (NSRDS), 1973.
- [42] S. Chatterjee, T. K. Dutta, Complete degradation of butyl benzyl phthalate by a defined bacterial consortium: role of individual isolates in the assimilation pathway, *Chemosphere*, 70, 933-941, 2008.
- [43] C. Li, N. Gao, W. Li, Photochemical degradation of typical herbicides simazine by UV/H₂O₂ in aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 36, 1-3, 197-202, 2011.
- [44] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research*, 8: 501-551, 2004.
- [45] Y. Saatci, Decolorization and Mineralization of Remazol Red F3B by Fenton and Photo-Fenton Processes. *Journal of Environmental Engineering*, 136, 9, 1000-1005, 2010.
- [46] M. Kallel, B. Elleuch, Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal*, 150: 391-395, 2009.
- [47] S.D. Ovhal, D. Sheetal, P. Thakur, Kinetics of photocatalytic degradation of methylene blue in a TiO₂ - slurry reactor. *Research Journal Of Chemistry And Environment*, 14, 9-13, 2010.
- [48] D. Zhao, J. Cheng, M.R. Hoffmann, Kinetics of microwave-enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide, *Front. Environmental Science and Engineering*, 5, 57-64, 2011.

- [49] P.K. Khatri, S.L. Jain, B. Sain, Ultrasound-Promoted Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide under Catalyst-Free Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 701-704, 2011.
- [50] A. Rodríguez-Gregorich, L.B. Ramos-Sánchez, Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores sólidos (Parte I). *Tecnología Química*, 31(2), 226-232, 2011.
- [51] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications, *Top. Catal.* 34, 49–65, 2005.
- [52] P. Poole, J.R Charles, F.J. Owens ., *Introducción a la Nanotecnología*, Editorial Reverté, E.U.A. 2007.
- [53] R. Candal, S. A. Bilmes y M. A. Blesa, *Semiconductores con actividad fotocatalítica*, 2012.
- [54] G. S Catalan, *Nuevos avances en plataformas plasmónicas de nanopartículas de galio y sus aplicaciones*, Universidad de Madrid, 2018.
- [55] S. Yamane, N. Kato, S. Kojima, A. Imanishi, S. Ogawa, N. Yoshida, S. Nonomura, Y.J.Nakato. *Phys. Chem. C, High Density n-Si/n-TiO₂*, 113, 2009.
- [56] V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand I. Grillo I. Initial stages of SBA-15 synthesis: an overview. *Adv Colloid Interface*, 42:67–74, 2008.
- [57] Z.A Allothman, A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5, 2874–2902, 2012.
- [58] N. Sharma, H. Ojha, A. Bharadwaj, D.P. Pathak, R.K. Sharma. Preparation and catalytic applications of nanomaterials: A review. *RSC Adv.* 5, 53381–53403, 2015.
- [59] A. Feliczak-Guzik. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 259, 33–4, 2018.
- [60] B. Naik, N. Ghosh. A review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials. *Recent Pat. Nanotechnol.* 3, 213–224, 2009.
- [61] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069, 2015.

- [62] S. Singh, R. Kumar, H.D Setiabudi, S. Nanda, D.V.N. Vo. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review. *Appl. Catal. A Gen.* 559, 57–74, 2018.
- [63] Z. Kónya, V.F. Puentes, I. Kiricsi, J. Zhu, J.W. Ager III, M.K. Ko, H. Frei, P. Alivisatos, G.A. Somorjai, *Chem. Mater.* 15, 242, 2003.
- [64] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 125, 170–223, 2009.
- [65] R.J.P. Corriu, E. Lancelle-Beltran, A. Mehdi, C. Reyé, S. Brandès, R. Guillard, Ordered mesoporous hybrid materials containing cobalt(II) Schiff base complex, *J. Mater. Chem.* 12, 1355, 2002.
- [66] Y. Kim, P. Kim, C. Kim, J. Yi, A novel method for synthesis of a Ni/Al₂O₃ catalyst with a mesoporous structure using stearic acid salts, *J. Mater. Chem.* 13, 2353, 2003.
- [67] D. Eliche-Quesada, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. RodríguezCastellón, A. Jiménez-López, *Langmuir*, Hydrogenation and Ring Opening of Tetralin on Supported Nickel Zirconium-Doped Mesoporous Silica Catalysts. Influence of the Nickel Precursor, 19, 4985, 2003.
- [68] S. Rengaraj, Y. Kim, C.K. Joo, J. Yi, Removal of copper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetics and equilibrium, *J. Colloid Interface Sci.* 273, 14, 2004.
- [69] T. Kang, Y. Park, K. Choi, J.S. Lee, J. Yi, Ordered mesoporous silica (SBA-15) derivatized with imidazole-containing functionalities as a selective adsorbent of precious metal ions, *J. Mater. Chem.* 14, 1043, 2004.
- [70] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, J. Yi, Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method, *Environ. Sci. Technol.* 38, 924, 2004.
- [71] H.S. Zhou, H. Sasabe, I. Honma, Synthesis of phthalocyanine-doped silica mesostructured materials by ferrocenyl surfactant, *J. Mater. Chem.* 8, 515, 1998.
- [72] M. Kruk, M. Jaroniec, S.H. Joo, R. Ryoo, Characterization of Regular and Plugged SBA-15 Silicas by Using Adsorption and Inverse Carbon Replication and Explanation of the Plug Formation Mechanism, *J. Phys. Chem. B* 107, 2003.
- [73] L. Aoudjit, F. Madjene, H. Lebig, B. Boutra, A. Sebti, S. Igoud, Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Supported on Hexagonal Mesoporous Silica and its

Application as Photocatalyst for the Wastewater Treatment, Biological and Chemical Research, 104-107, 2014.

[74] Z. El Berrichi, B. Louis, J. P. Tessonnier, O. Ersen, L. Cherif, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu. One-pot synthesis of Ga-SBA-15: Activity comparison with Ga-post-treated SBA-15 catalysts., *Appl. Catal. A*, 316, 219, 2007.

[75] M. Selvaraj, S. Kawi, Dae-Won Park, Chang-Sik Ha., Synthesis and characterization of GaSBA-15: Effects of synthesis parameters and hydrothermal stability., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 117, 586, 2020.

[76] R. Luque, A.M. Balu, J.M. Campelo, M.D. Gracia, E. Losada, A. Pineda, A.A Romero, J.C. Serrano-Ruiz, Catalytic applications of mesoporous silica-based materials, *Catalysis*, 24, 253–280, 2012.

[77] C.Nozaki, C. G. Lugmair, A. T. Bell, T. Don Tilley, Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Single-Site Iron(III) Centers on the Surface of SBA-15 Silica, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 44, 13194–13203, 2002.

[78] R. Hernández Morales, J. G. Pacheco Sosa, J. G. Torres Torres, H. Pérez Vidal, M. A. Lunagómez Rocha, D. De la Cruz Romero, Pt/Ga-SBA-15 composites synthesis and characterization, *Superficies y Vacío* 33,1-8, 2020

[79] M. J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, Activity of Gallium and Aluminum SBA-15 materials in the Friedel–Crafts alkylation of toluene with benzyl chloride and benzyl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 349(1-2), 148–155, 2008.

[80] K. Searles, G. Siddiqi, O. V. Safonova, C. Copéret, Silica-Supported Isolated Gallium Sites as Highly Active, Selective and Stable Propane Dehydrogenation Catalysts, *J. Name.*, 00, 1-3. 2013.

[81] Y. Wang, Selective oxidation of hydrocarbons catalyzed by iron-containing heterogeneous catalysts. *Res. Chem. Intermed.* 32, 235–251, 2006

[82] L. Rivoira, M.L. Martínez, O. Anunziata, A. Beltramone, Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 modified with Al and Ga as a highly active catalyst in the ODS of DBT. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 96–113, 2017.

- [83] Y. Yue, A. Gédéon, J. L. Bonardet, J. B. D'Espinoze, J. Fraissard, N. Melosh. Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. *Chemical Communications*, (19), 1967–1968. 1999.
- [84] C.F. Cheng, H. H. Cheng, Synthesis and characterization of gallosilicate mesoporous molecular sieves SBA-15. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 133–138, 2005.
- [85] M. Selvaraj, V. Narayanan, S. A. Kawi, new approach for synthesis of CSA-SBA-15: Its characterization and superior catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(3), 494–500, 2010.
- [86] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, Direct Synthesis of Al-SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-Controlled Approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(28), 9739–9744, 2004.
- [87] M. Selvaraj, S. Kawi, Direct synthesis and catalytic performance of ultralarge pore GaSBA-15 mesoporous molecular sieves with high gallium content. *Catalysis Today*, 131(1-4), 82–89, 2008.
- [88] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X – Ray Diffraction*: Reading, Massachusetts, Addison–Wesley, 664, 2001.
- [89] J.C. Melgarejo, J. A. Proenza, G. Salvador, X. Llovet, Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Bol. Soc. Geol. Mex*, 62, 1, 1-23, 2010.
- [90] J. Kowalskaa, M. Gajdab, Chemical Composition of Atherosclerotic Plaques of apoE/LDLR-Double Knockout Mice by Synchrotron Radiation FTIR Microspectroscopy. *Acta physica polonica* 121, 2, 555-560, 2012.
- [91] M. Bonda, V. Perrin, B. Vilenó, H. Runne, A. Kretlow, R. Luthicarter, L. M. Miller, Synchrotron infrared micro-spectroscopy detects the evolution of Huntington's disease neuropathology and suggests unique correlates of dysfunction in white versus grey brain matter. *Analytical Chemistry* 83, 20, 7712-7720, 2011.
- [92] P. Dumas, F. Polack, B. Lagarde, O. Chubar, J.L. Giorgetta, S. Lefrancois, Synchrotron infrared microscopy at the French Synchrotron Facility SOLEIL. *Infrared Physics & Technology* 49, 1-2, 152-160, 2006.

- [93] A. H. Colagar, M. J. Chaichi, T. Khadjvand, Fourier transform infrared microspectroscopy as a diagnostic tool for distinguishing between normal and malignant human gastric tissue. *Journal of Biosciences* 36, 4, 669-677, 2011.
- [94] A. Didonna, L. Vaccari, A. Bek, G. Legname, Infrared microspectroscopy: a multiple-screening platform for investigating single-cell biochemical perturbations upon prion infection. *ACS chemical neuroscience* 2, 3, 160-174, 2011.
- [95] K.S.W. Sing, Adsorption methods for the characterization of porous material, *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 1998.
- [96] S. J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption surface area and porosity, *Londres*, 6-9, 1969.
- [97] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 3-11, 2015.
- [98] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 49, 4, 441-451, 1999.
- [99] A.B. Murphy, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 14, 1326-1337, 2007.
- [100] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties And Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B*, 15, 627-637, 1966.
- [101] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*; Courier Corporation, 1971
- [102] P. Kubelka, F.A. Munk, Contribution to the Optics of Pigments. *Z. Technol. Phys*, 12, 593-599, 1931.