



HIDOTALCITAS ACTIVADAS DE Cu/Al DOPADAS CON NANOPARTICULAS DE Fe CEROVALENTES PARA EL ABATIMIENTO FOTOCATALITICO DE CLOROFENOLES

Nieto-Zambrano, S.¹, Ramos-Ramirez, E.¹, Tzompantzi-Morales F².

¹ Laboratorio de Materiales y Procesos Avanzados: Materiales Catalíticos, Adsorbentes y Cerámicos/Departamento de Química/División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE)/Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México

² *Ecocatal, Departamento Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, 09340 Ciudad de México, México*

* Autor Correspondiente: ¹s.nietozambrano@ugto.mx, ¹ramosre@ugto.mx

Resumen

Para remediación de aguas contaminadas con clorofenoles, se han sintetizado hidrotalcitas (HT) de Cu⁺²/Al⁺³. La HT fue obtenida por coprecipitación a pH variable con $r = M^{II}/M^{III} = 3$, en el rango $M^{III}/M^{III} + M^{II}$ entre 0.2-0.4. La síntesis se llevó a cabo adicionando el precipitante (3M NaOH+2M Na₂CO₃). DRX, determinación de energía de banda prohibida (E_g) por UVVis-DRS y evaluación fotocatalítica con 2,4,6-triclorofenol (TCF) fueron realizadas. Dos métodos de síntesis empleados produjeron sólidos con características estructurales y de cristalinidad diferente. Por DRX se identificaron fases altamente cristalinas y características de HT. Las E_g indicaron cambios electrónicos importantes con respecto al pH y t_{maduración}. El monitoreo de la fotocatalisis se siguió a $\lambda = 310.5$ nm. La HT de r=3 a pH9 y secada a 70 °C (H3/9/70) presentó una relevante capacidad de adsorción (ADS) de TCF en ausencia de luz, con subsecuente y moderada fotoactividad a 2h. El sólido calcinado a 300 °C (H3/9/300) presentó un ligero incremento en absorbancia (Abs) durante la ADS y posterior disminución a 16.45 % en 2h.

Introducción

La conocida toxicidad de clorofenoles (daños al sistema immune, hígado y riesgo carcinogénico), expuestos en diferentes matrices ambientales, ha motivado el establecimiento de estricta normatividad ambiental que muestran la necesidad de eliminarlos^{1,2}. En éste trabajo, se proponen hidrotalcitas (HT) de Cu⁺²/Al⁺³ para su fotoeliminación. Las HT constan de octaedros con centro metálico M⁺² coordinados con oxígeno, los cuales, unidos por los bordes forman láminas que adquieren carga positiva por la sustitución parcial de los M⁺² por M⁺³ y así diferentes aniones junto con el H₂O, se ubican entre las láminas compensando dicha carga. Su fórmula general es $[M^{+2}_{(1-x)}M^{+3}_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-}.mH_2O$ y la relación de iones $M^{+2}/M^{+3} + M^{+2}$ debe estar entre 0.2-0.4³. La HT Cu⁺²/Al⁺³ se obtuvo por coprecipitación a pH variable en relación $M^{+2}/M^{+3} = 3$, se caracterizó por DRX, FTIR, SEM-EDS, BET, TGA-DTA y se determinó su salto de energía prohibida por UVVis-DRS. Los ensayos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un reactor tipo batch a 25 °C y agitación continua. 200 mL de solución 50 ppm del 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCF) fueron



irradiado a 245 nm. Inicialmente, se agitó la solución del contaminante con el sólido por 1 h en ausencia de luz para permitir la adsorción en su superficie. Luego, muestras tomadas a diferentes intervalos de tiempo se monitorearon a la λ de 310.5 nm del 2,4,6-TCF.

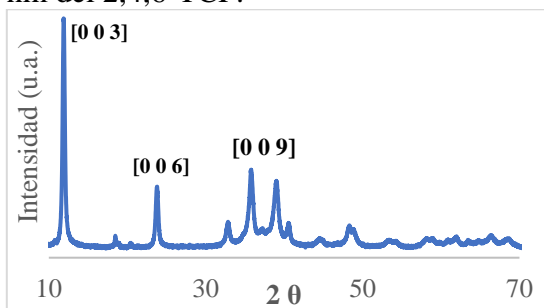


Figura 1. Difractograma de HT $\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$

En la figura 1 se observa el patrón de difracción con señales muy agudas y simétricas propias de las reflexiones de sus planos (003), (006) y (009), indicando un patrón bien definido y cristalino. Se espera que el orden de las capas en HT $\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ sea menor que para la bien estudiada $\text{Mg}^{+2}/\text{Al}^{+3}$, debido al efecto Jahn-Teller del Cu, que origina pobre ordenamiento a largo rango. Se observó, un ligero desplazamiento posicional de los planos 001 hacia 2θ más pequeños, lo que indica un incremento en el espacio basal. Con una morfología similar a copos de algodón, se notaron agregados de 3500-3800 nm en micrografías. Su área BET fue de $7.43 \text{ m}^2/\text{g}$ con volumen y diámetro de poro de $0.0572 \text{ cm}^3/\text{g}$ y 5.77 nm , respectivamente. Esto se puede atribuir a una disminución en el orden cristalino del hidróxido doble laminar cuando hay un componente alto de Cu. Análisis de EDS indicaron una relación molar $\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ de 2.5 dentro del rango $\text{M}^{+3}/\text{M}^{+2} + \text{M}^{+3}$ de 0.2-0.4. Previo a los fotoensayos se llevó a cabo la fotólisis y 1 h de adsorción. Los datos de fotólisis mostraron significativa eliminación con la radiación UV usada,

llegando a un 87.6 % al cabo de 2 h. También, se observaron pequeños pero notables desplazamientos hipocrómicos en la fotólisis al igual que en las pruebas, inclusive desde los 10 minutos de reacción, lo que podría sustentar que probablemente el compuesto aún en presencia del sólido, ésta siendo degradado en gran parte por la luz y dichos desplazamientos pueden atribuirse a otros compuestos que se están formando. Adicionalmente, se observaron incrementos en absorbancia de las alícuotas provenientes de las pruebas con la HT calcinada a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, probablemente atribuido a alguna especie química con mayor coeficiente de extinción molar³, mientras que con la HT seca a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, se observó una disminución en absorbancia posterior a la hora de adsorción hasta casi no detección ($A=0.1283$). El subsiguiente monitoreo de las muestras, mostro un incremento en absorbancia, señalando una fotodesorción del 2,4,6-TCF al iniciar la radiación.

Conclusiones: Se obtuvo la hidrotalcita CuAl, la cual presentó un área específica baja y su micrografía mostró una textura porosa con apariencia de copos de algodón, una alta capacidad de adsorción en ausencia de luz y valores de energía de banda prohibida menores que el del TiO_2 , lo que las hace potencialmente útiles como buenos fotocatalizadores.

Referencias

- [1] Pepelko. W.E., Gaylor. D.W. and Mukerjee. D. *Toxicology and Industrial Health*. 21 (2005) (5-6): p. 93-111.
- [2] Sustancias, U.A.P. and ATSDR. Resumen de salud pública: Clorofenoles CAS #95. (1999), US.
- [3] Tzompantzi. F., Mantilla. A., Banuelos. F., Fernández. J.L., Gómez. R. *Top. Catal.* (2011) 54, 257-263.