



DEGRADACIÓN SIMULTÁNEA DE Cr (VI) Y NAFTALENO EMPLEANDO COMPUESTOS TIPO HIDROTALCITA CuZnGa

Cr (VI) AND NAFTALENE SIMULTANEOUS DEGRADATION USING LAYERED DOUBLE HYDROXIDES CuZnGa

Y. Zarazúa-Aguilar^{1*}, S.P. Paredes-Carrera¹, M.A. Valenzuela-Zapata², J.C. Sánchez-Ochoa¹

¹Laboratorio de Nanomateriales Sustentables ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México, CP 07738, México.

²Laboratorio de Catálisis y Materiales. ESQIE-Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México, CP 07738, México.

Recibido 21 de Mayo 2017; Aceptado 26 de Febrero 2018

Resumen

Se sintetizaron compuestos tipo hidrotalcita (CTH) ZnGa, CuGa y CuZnGa a una relación metálica molar $x=0.29$, por el método de coprecipitación con irradiación de microondas/ultrasonido. En todas las muestras se confirmó por difracción de rayos-X (DRX) la formación de CTH, con tamaños de cristal entre 0.96-1.93 nm y áreas superficiales específicas de 35-75 m²/g. Por microscopía electrónica de barrido (MEB) pudieron identificarse morfologías tipo: laminar, hexagonal y agujas; las cuales son dependientes del método de irradiación y de la combinación metálica. Los valores de brecha energética (Eg) resultaron menores a 3.0 eV, lo que permite su activación con luz visible. Los DRX de los CTH calcinados presentaron que las reflexiones corresponden a los óxidos mixtos generados de Cu, Ga y Zn. Las muestras sintetizadas calcinadas y sin calcinar, se evaluaron en un proceso combinado de adsorción-fotodegradación simultánea de la mezcla Cr(VI)-naftaleno utilizando luz visible. Se encontró que el mejor material ensayado fue el CTH ZnGa calcinado y sintetizado por irradiación ultrasónica. El CTH ZnGa fue capaz de degradar a la mezcla de ambos contaminantes hasta en un 98%, en comparación al 35% del TiO₂ comercial fase anatasa.

Palabras clave: hidrotalcita, microondas, ultrasonido, naftaleno, cromo hexavalente.

Abstract

Hydrotalcite-like compounds (HTlc) ZnGa, CuGa and CuZnGa were synthesized with metal molar ratio $x = 0.29$ by the coprecipitation method using microwave and ultrasound irradiation. In all the cases, the HTlc were obtained free of crystalline impurities, this was confirmed by X-ray diffraction patterns (XRD) with crystal sizes between 0.96-1.93 nm and specific surface areas from 35 to 75 m²/g. By scanning electron microscopy (SEM) different morphologies were identified: laminar, hexagonal and structures in the shape of a needle; the morphologies depend on the irradiation method and the metallic combination. The Band gap (Eg) values were lower than 3.0 eV, this allows their activation with visible light. The XRD of calcined HTlc support that the reflections correspond to mixed oxides of Cu, Ga and Zn. The calcined and uncalcined synthesized samples were evaluated in a combined adsorption-photodegradation process of the mixture Cr(VI)-naphthalene using visible light. It was found that the best tested material was the HTlc ZnGa calcined and synthesized by ultrasonic irradiation. This HTlc ZnGa was able to degrade the mixture of both contaminants up to 98% in comparison with the 35% of the commercial TiO₂ anatase phase.

Keywords: hydrotalcite-like compound, microwave, ultrasound, naphthalene, chromium hexavalent.

1 Introducción

La producción industrial genera una gran cantidad de aguas residuales con alto contenido de contaminantes orgánicos e inorgánicos, los cuales son nocivos para los seres vivos, entre los cuales destacan el Cr (VI) y el naftaleno por su alta toxicidad y reactividad (Pathak y col., 2009). El Cr (VI) está incluido en la lista de contaminantes prioritarios

debido a su alta movilidad y su capacidad de reducir de manera efectiva a otras especies contaminantes (Romero y col., 2005), generando subproductos que en ocasiones suelen tener mayor toxicidad; por lo que su concentración en el agua potable ha sido regulada por muchos países (Carreño y col., 2017). En México la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 establece la concentración máxima permisible de Cr (VI) en aguas residuales de 0.05 ppm. El naftaleno es otro contaminante considerado tóxico y

* Autor para la correspondencia. E-mail: yozara1986@gmail.com
doi: 10.24275/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n2/Zarazua ; issn-e: 2395-8472

cancerígeno para los seres humanos, se ha encontrado en aguas residuales en concentraciones de 25-30 ppm a temperatura ambiente; considerado como residuo peligroso en base a su alta capacidad oxidativa hacia otras especies contaminantes, según la Norma Oficial Mexicana NOM-52-SEMARNAT-2005. Los tratamientos convencionales para tratamiento de aguas residuales son incapaces de remover sustancias tóxicas o recalcitrantes como en Cr (VI) y el naftaleno (Pramuro y col., 1998, Wang 2000). Por lo que se han empleado nuevas tecnologías, entre las cuales se encuentra la fotocatalisis, en la cual un fotocatalizador (semiconductor) absorbe radiación electromagnética promoviendo que los electrones de la banda de valencia migren a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco; este par puede interactuar con las especies presentes en el medio acuoso produciendo reacciones de oxidación por sustracción de electrones por parte de los huecos positivos y reacciones de reducción por medio de los electrones fotogenerados en la banda de conducción (Su y col., 2013). En la mayoría de los estudios publicados los procesos fotocatalíticos empleando TiO_2 ($E_g=3.2$ eV) y activados con luz UV han resultado ser poco eficientes (Tang y col., 1995), debido a que solo se han logrado fotodegradar bajas concentraciones de contaminantes (0.0520 a 0.2601 mM) además de que hay que separar el catalizador. Esto puede atribuirse en parte, a que al emplear solo una especie contaminante (oxidante o reductiva) permite que los pares electrón-hueco se recombinen disminuyendo la eficiencia del proceso. Por lo que en este trabajo se propone un sistema dual oxidante (Naftaleno) y reductivo (Cr(VI)), el cual permita realizar de manera simultánea las reacciones de óxido-reducción durante el proceso fotocatalítico, evitando así la recombinación de los pares electrón-hueco, por lo que se espera una mayor eficiencia aunado al método de síntesis de los fotocatalizadores, la cual se efectuará vía microondas/ultrasonido; en donde las propiedades morfológicas y texturales dependen de la potencia, frecuencia y tipo de irradiación (Bergada y col., 2007, Seida y col., 2002), además se pretende obtener fotosensibilizadores que puedan trabajar con luz visible ($E_g>3.0$ eV). Con la finalidad de utilizar luz solar para llevar a cabo los procesos fotocatalíticos, se han estudiado alternativas para la obtención de óxidos mixtos, como la síntesis a partir de compuestos tipo hidrotalcita (CTH), los cuales son arcillas aniónicas constituidas por láminas de hidróxidos mixtos de metales divalentes y trivalentes en la capa tipo brucita, conteniendo aniones y agua en la región interlamilar

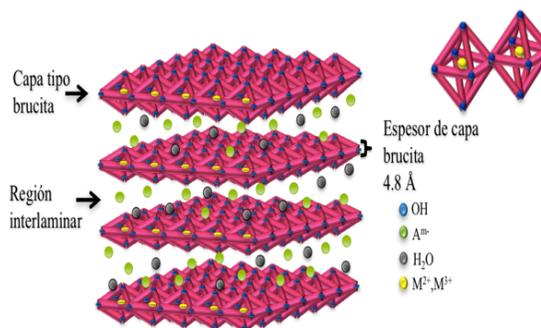


Fig. 1. Estructura de un compuesto tipo hidrotalcita.

(Ramos y col., 2015) (Figura 1); cuya fórmula general es: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2](A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ donde, M^{2+} es un catión divalente M^{3+} es un catión trivalente A es un anión de compensación con carga m- y x es la relación metálica molar $M^{3+}/M^{2+}+M^{3+}$ (Sommer y col., 2006, Rivera y col., 2006).

Al calcinar CTH se obtienen óxidos mixtos con propiedades morfológicas y texturales (área superficial específica y porometría) que dependen de la combinación metálica, de los tipos de aniones interlaminares y del método de síntesis.

Los CTH se han sintetizado por métodos convencionales como el sol-gel y coprecipitación, empleando en la etapa de cristalización tratamientos como el añejamiento y el autoclave los cuales requieren largos tiempos de síntesis, por lo que se propone implementar en la etapa de hidrotreamiento el uso de irradiación ultrasónica y de microondas.

Por tal motivo, en este trabajo se estudió la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita (CuZnGa) empleando métodos de irradiación de microondas y ultrasonido, los cuales permitan modificar y controlar las propiedades morfológicas y de porometría de los mismos; de tal forma que promuevan simultáneamente la foto-reducción del Cr (VI) y la foto-oxidación del naftaleno empleando luz visible tomando como referencia el TiO_2 -P25.

2 Experimental

2.1 Síntesis de CTH ZnGa, CuGa y CuZnGa

Los CTH ZnGa, CuGa y CuZnGa fueron sintetizadas a una relación metálica molar $x=0.29$, por el método de coprecipitación asistido por microondas y/o ultrasonido a partir de soluciones de nitratos de Ga,

Zn, Cu y una solución de NaOH (1M) como agente precipitante. El precipitado resultante se dividió en dos partes, la primera parte se trató por irradiación de microondas (horno de microondas marca LG), durante 5 minutos a una potencia de 120 W y frecuencia de 2.6 GHz, mientras que la segunda parte se trató por irradiación de ultrasonido (Baño ultrasónico marca Elma D-78224) por 5 minutos, a una potencia de 3.8 KW y frecuencia de 25 KHz. Las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron en una estufa a 70°C. Parte de las muestras se calcinaron a 550°C durante 18 horas con atmósfera de aire.

Las claves de las muestras sintetizadas comienzan con la combinación de metales (Zn, Cu o Ga) dependiendo de los precursores de síntesis, seguido de la letra U para ultrasonido o M para microondas y por último la letra H para las muestras sin calcar y la letra C para las calcinadas.

2.2 Caracterización de CTH ZnGa, CuGa y CuZnGa

Para la identificación de la estructura y cristalinidad de las muestras se empleó un equipo Rigaku modelo miniflex 600 para polvos, con tubo de rayos X con irradiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) con foco lineal y con 0.60 W (40kV y 15 mA); el área específica de los materiales se determinó en un equipo Micromeritics Autochem II; la morfología de los materiales se observó en un MEB Quanta 3D marca FEI; para obtener el valor de brecha energética se empleó un espectrofotómetro UV-Vis GBC Cintra 20.

2.3 Degradación simultanea de Cr (VI) y naftaleno con CTH

Los CTH sintetizados se evaluaron, antes y después de ser calcinados, en una reacción simultanea de óxido-reducción de naftaleno y cromo (Cr VI), empleando como referencia al TiO_2 Degussa P-25. Se prepararon disoluciones de Cr (VI) y naftaleno a concentraciones de 28 ppm (cantidad optimizada) cada una con una relación de 1 g/L de catalizador. Se utilizó un reactor de vidrio pyrex y un sistema de iluminación a base de LEDs de luz visible (CREE LED light modelo LC503FBL1-15P-A3, 200 mW/cm² para LED-vis $\lambda=470$). Después se desgasificó en un ultrasonido por 15 min a 25 KHz. Se comenzó a irradiar la muestra durante un período de 3 horas, tomando alícuotas en $t=0$, 1h, 2h y 3h respectivamente. Para la cuantificación de Cr (VI) y del naftaleno, se utilizaron las técnicas de espectrofotometría UV/Vis (espectrofotómetro GBC, modelo Cintra 20) y espectrofluorometría (espectrofluorómetro Shimadzu, modelo RF-5301 PC), respectivamente.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de rayos-X de (A) los CTH ZnGa, CuGa y CuZnGa sintetizados por irradiación de microondas/ultrasonido y (B) después de la calcinación.

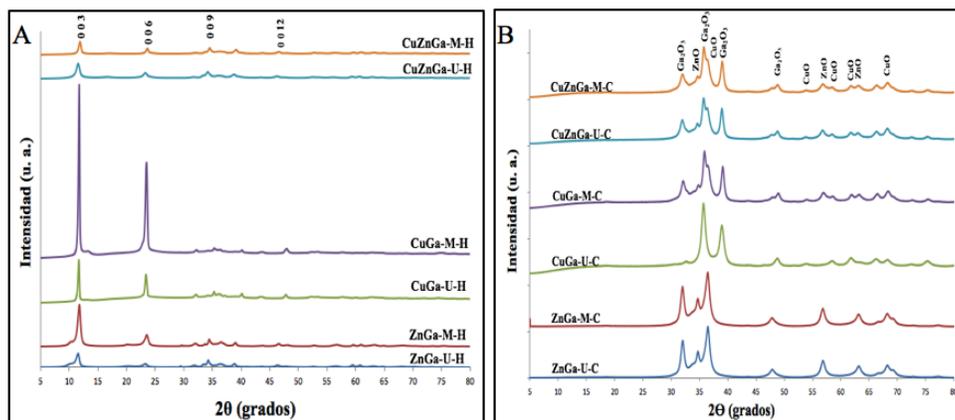


Fig. 2. Difractograma de Rayos-X para: A) los CTH sintetizados por irradiación de microondas y ultrasonido, B) CTH calcinados.

Tabla 1. Parámetros de red para los CTH sin calcinar.

Muestra	a (Å)	c (Å)
ZnGa-M-H	3.1	22.8
ZnGa-U-H	3.1	22.5
CuGa-M-H	3.1	23.0
CuGa-U-H	3.1	23.2
CuZnGa-M-H	3.1	22.9
CuZnGa-U-H	3.1	22.7

Tabla 2. Tamaños de cristal determinados por la ecuación de Scherrer.

Muestra	t (nm)
ZnGa-M-H	1.93
ZnGa-U-H	1.93
CuGa-M-H	0.96
CuGa-U-H	0.95
CuZnGa-M-H	1.27
CuZnGa-U-H	1.26

Tabla 3. Área superficial específica para las muestras irradiadas por ultrasonido y microondas respectivamente.

Muestra	Área BET (m ² /g)
ZnGa-M-H	35
ZnGa-U-H	75
CuGa-M-H	52
CuGa-U-H	70
CuZnGa-M-H	64
CuZnGa-U-H	58

(A) En todos los casos pueden observarse los picos característicos para los CTH, con respecto a la tarjeta 22-0700 del JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Con respecto al método de irradiación se puede observar que las muestras irradiadas por microondas son más cristalinas que las irradiadas por ultrasonido, ya que el fenómeno de cavitación en el proceso ultrasónico impide el crecimiento de los agregados cristalinos, confirmando a estos defectos morfológicos y texturales (Paredes y col., 2015).

Con respecto a un mismo método de preparación (microondas o ultrasonido); para las muestras obtenidas mediante microondas y con base en la intensidad de la reflexión 003, la combinación de metales que resultó más ordenada fue CuGa-M, seguida de ZnGa-M y CuZnGa-M; esto indica que la combinación de metales influye en la cristalinidad

de los materiales sintetizados mediante un mismo tipo de irradiación, ya que se encontró el mismo efecto por irradiación ultrasónica.

Se determinaron los parámetros de red a y c de la celda unitaria de los CTH CuGa-M-U, ZnGa-M-U y CuZnGa-M-U por el método de Rietveld utilizando el programa X'Pert High Score Plus, con base a los DRX (Tabla 1).

Los resultados obtenidos para los parámetros de red son similares a los reportados en la referencia 22-700, para la hidrotalcita sintética de acuerdo al patrón del JCPDS, por lo que el método de preparación no alteró estos parámetros.

Para las muestras calcinadas (Figura 2B), en todos los casos se aprecian reflexiones características de los óxidos de cobre, zinc y galio dependiendo de los precursores con que fueron sintetizados los CTH, por lo que en todos los casos se logró la obtención de óxidos mixtos.

En la Tabla 2 se presentan los tamaños de cristal de las muestras sintetizadas, determinados por la ecuación de Scherrer (Scherrer Ohtani y col., 2007).

Con respecto al método de irradiación se puede observar que prácticamente no hay diferencia en el tamaño de cristal a una misma combinación metálica, no dependiendo del método de irradiación.

En la Tabla 3 se muestran las áreas superficiales específicas calculadas por el método BET para los CTH sintetizados.

Para las especies bimetalicas analizando los métodos de irradiación durante la síntesis, se obtuvieron especies con mayor área superficial con irradiación por ultrasonido en comparación a las irradiadas por microondas, esto puede ser atribuido al efecto de cavitación del ultrasonido, el cual provoca defectos texturales en la superficie de las muestras, mientras que el microondas genera sobrecalentamientos inusuales que favorecen la sinterización de las partículas y por lo tanto en este caso una menor área superficial específica. En el caso de las especies trimetalicas puede observarse que las áreas superficiales específicas obtenidas por microondas y ultrasonido tienen una diferencia de 6 m²/g.

En la Figura 3 se presentan las micrografías electrónicas de barrido así como sus mapeos a 5000X de las muestras ZnGa-M-H y ZnGa-U-H.

Se observa que para ambas muestras se presenta una morfología tipo laminar, con zonas donde existen diferentes contrastes atribuidos a la cantidad de láminas agrupadas.

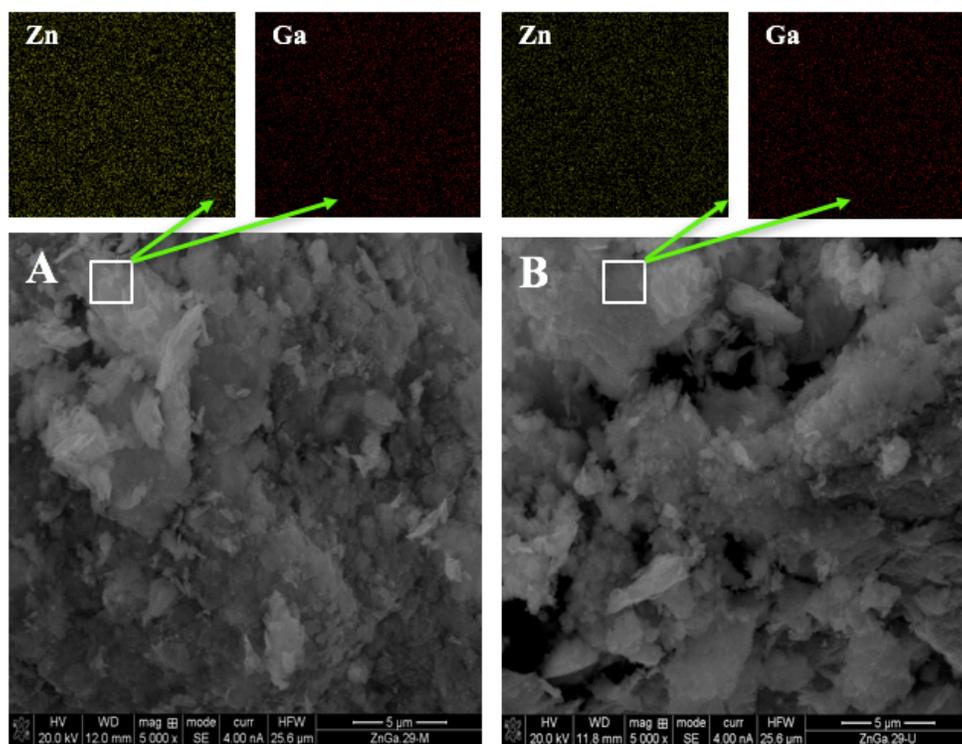


Fig. 3. Microcopias electrónicas de barrido y mapeos de Zn y Ga de las muestras ZnGa-M-H y ZnGa-U-H a 2,000X.

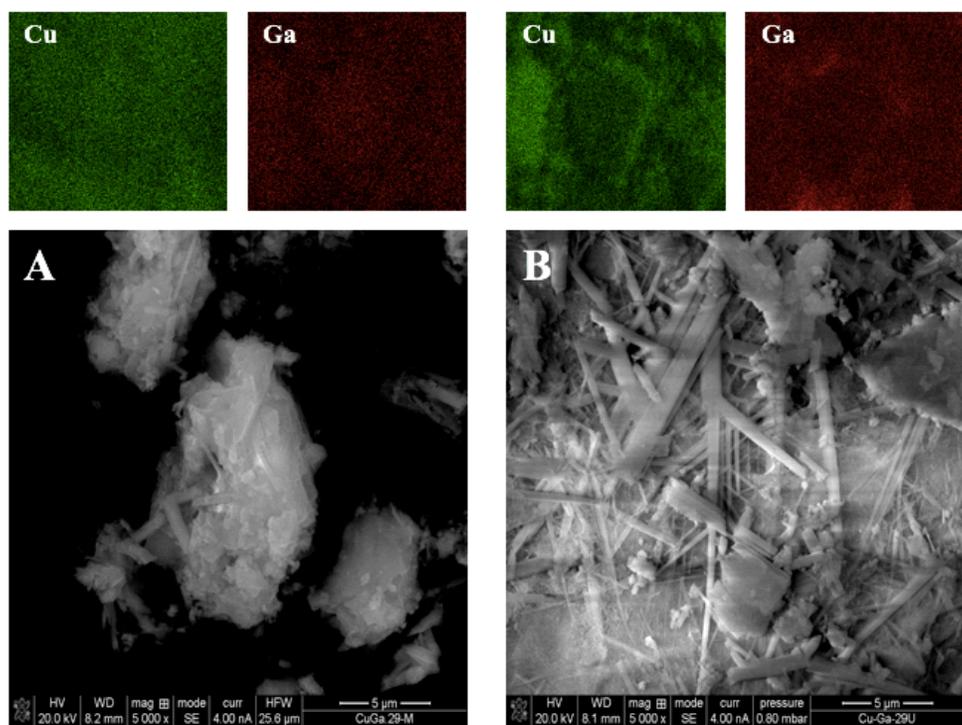


Fig. 4. Microcopias electrónicas de barrido y mapeos de las muestras CuGa-M-H y CuGa-U-H a 5,000X.

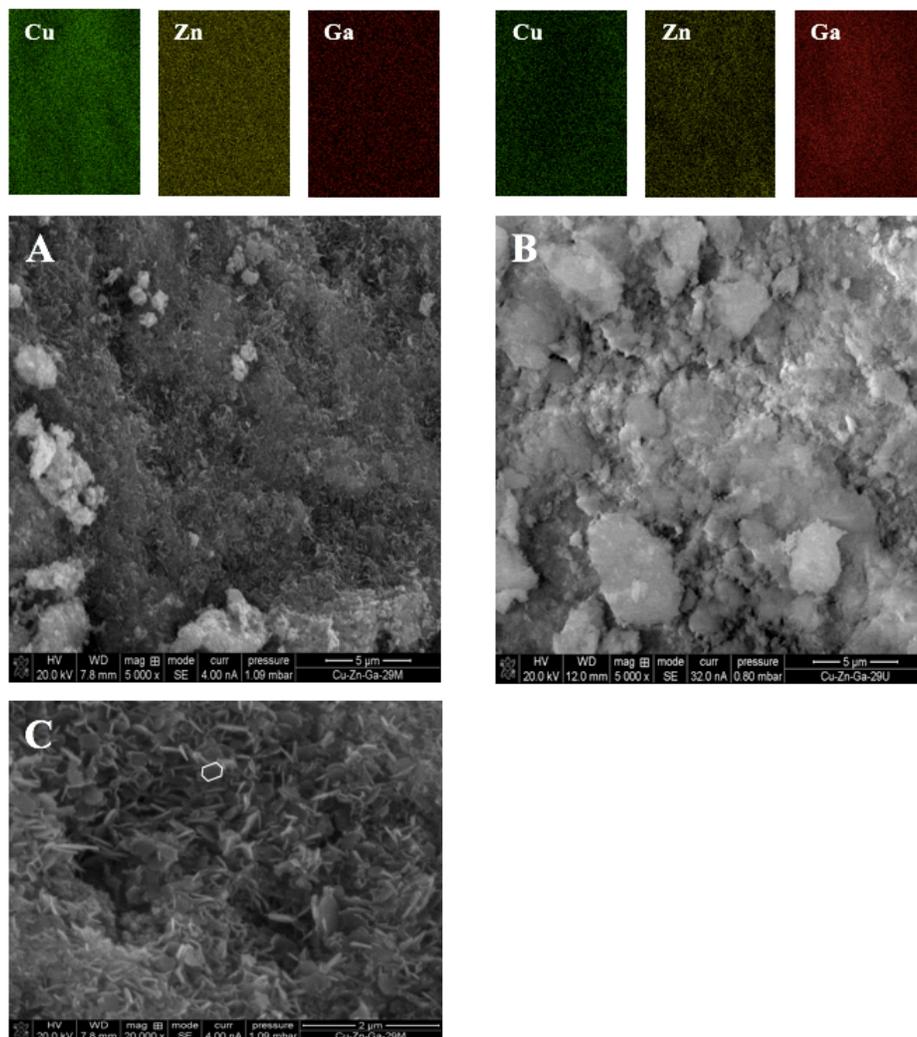


Fig. 5. Microcopías electrónicas de barrido de las muestras a) CuZnGa-M-H y b) CuZnGa-U-H a 5,000X y c) CuZnGa-M-H a 20,000X

Para las muestras irradiadas por microondas (3A) se observan partículas monolíticas integradas por laminas y sobre estas, crecimientos de aglomerados en forma laminar; los que resultan en partículas de mayor tamaño que los obtenidos por irradiación ultrasónica. Para las muestras irradiadas por ultrasonido (3B) se observa una superficie muy accidentada la cual es producida por el efecto de la cavitación que además impide el crecimiento en la superficie de agregados de láminas. En los mapeos para Zn y Ga puede observarse que la distribución de estos metales es uniforme para ambas muestras. Los análisis por EDS mostraron una relación metálica molar igual a 0.29, acorde a lo calculado.

Por lo que, para esta combinación metálica, la técnica de irradiación por microondas promueve el crecimiento de las partículas y el ordenamiento en mayor grado que la técnica de ultrasonido durante el proceso de síntesis.

Para las muestras CuGa-M-H y CuGa-U-H se presentan los microgramas a 5,000X y los mapeos correspondientes (Figura 4).

Se pueden observar dos tipos de morfologías para ambos sistemas de irradiación, una tipo laminar y otra tipo agujas, apreciándose más la estructura tipo aguja en las muestras irradiadas por ultrasonido (4B). Por lo que el ultrasonido promueve el crecimiento de este tipo de morfología.

Tabla 4. Brecha energética (Eg) de los materiales sintetizados.

Muestras tipo CTH		Muestras calcinadas	
	Eg (eV)		Eg (eV)
ZnGa-M-H	2.9	ZnGa-M-C	2.8
ZnGa-U-H	2.8	ZnGa-U-C	2.1
CuGa-M-H	2.5	CuGa-M-C	nc
CuGa-U-H	2.6	CuGa-U-C	nc
CuZnGa-M-H	nc	CuZnGa-M-C	nc
CuZnGa-U-H	2.5	CuZnGa-U-C	nc

nc=no calculado debido a que la función de Kubelka-Munk no presentó pendiente

Acorde a los mapeos se muestra una distribución CuGa uniforme para ambas morfologías, los análisis EDS indicaron que la relación metálica molar esta acorde con la teorica propuesta ($x=0.29$). Por lo que el método de preparación influye en las propiedades morfológicas de los materiales.

En la Figura 5 se tienen las micrografías electrónicas de barrido a 5,000X y los mapeos correspondientes, para las muestras CuZnGa-M-H (5A) y CuZnGa-U-H (5B) y para la muestra CuZnGa-M-H (5C) a 20,000X.

Para la muestra irradiada por microondas (5A) se observa una estructura laminar aglomerada con facetas, la cual al magnificarse a 20,000X (5C) pueden apreciarse detalles de estas facetas las cuales forman estructuras hexagonales aglomeradas. Con respecto a la muestra irradiada por ultrasonido (5B) ésta presenta estructuras monolíticas integradas por laminas en donde se pueden apreciar defectos ocasionados por la cavitación, no promoviendo el crecimiento hexagonal. Con base en los mapeos en ambas muestras se observa una adecuada y uniforme distribución de Cu, Zn y Ga. De acuerdo a la relación metálica molar experimental esta resultó muy cercana a la teórica ($x=0.29$) y determinada por microanálisis EDS.

Se muestran a continuación los valores de brecha energética directa, empleando la función de Kubelka-Munk (Lin y col., 2006) para las muestras sintetizadas (Tabla 4), cabe mencionar que en algunas muestras no fue posible la determinación de la brecha energética debido a que en la función de Kubelka-Munk no se observó pendiente.

Se puede observar que para casi todos los CTH sin calcinar, los valores de brecha energética son menores a 3.0 eV y por tanto adecuados para trabajar con luz visible. Para las muestras calcinadas ZnGa-M-C y ZnGa-UC se obtuvieron valores menores a 3.0 eV, por lo que pudiera ser factible, al igual que las muestras sin calcinar su activación con luz visible.

Por lo que el valor de brecha energética esta determinado por la combinación metálica molar y es independiente del método de irradiación.

3.2 Evaluación

La fotodegradación de Cr (VI) y naftaleno ha sido estudiada de forma separada en otros trabajos (Mondai y col., 2014; Ku y col., 2001). En este trabajo se degradó la mezcla de estas especies de manera simultánea; sin embargo, debido a que el naftaleno emite señal por espectrometría de fluorescencia y el Cr (VI) por espectrometría de UV-Vis, se pudo determinar la degradación de cada especie por separado en la mezcla. Previamente se realizó un estudio del sistema variando las concentraciones de ambos contaminantes, encontrándose como óptimo con base a la solubilidad del naftaleno y al tiempo de equilibrio; una concentración de 28 ppm para ambos contaminantes en 4 h (240 min). En todos los casos los datos fueron modelados matemáticamente obteniendo un modelo cinético de primer orden que predice que a partir de una gráfica de $\ln C/Co$ vs. t (min), es posible obtener una línea recta en donde la pendiente corresponde a la constante cinética k en min^{-1} (Amin y col., 2009).

Durante el proceso fotocatalítico se determinó la capacidad de absorción de la mezcla Cr (VI)-naftaleno en los CTH calcinados y sin calcinar, dejando en oscuridad las soluciones durante 60 min y posteriormente se comenzó a irradiar con luz visible el sistema.

En la Figura 6 se presentan los porcentajes de adsorción para el Cr (VI) y naftaleno en los CTH.

Se aprecia que los CTH tienen mayor capacidad de adsorción para el Cr (VI) que para el naftaleno, lo cual se considera acorde a la naturaleza aniónica de los CTH para atraer al anión Cr (VI), además de considerar las propiedades texturales generadas

(área superficial y las propiedades de los poros) por el método de preparación microondas y ultrasonido. En el caso del naftaleno la absorción se atribuye a las propiedades texturales más que a las electrónicas del material; exceptuando a la muestra ZnGa-M-H que adsorbe menos del 50% de ambos contaminantes lo cual podría atribuirse a su área superficial menor la cual dió un valor de 35 m²/g. Se aprecia que el área superficial y la combinación metálica son una función de la capacidad de adsorción. En todos los casos los catalizadores adquirieron una coloración naranja atribuida al Cr (VI) después de la adsorción, en donde la velocidad de adsorción es mayor para la adsorción de Cr (VI) ($k=0.001 \text{ min}^{-1}$) debido a que las constantes de velocidad promedio calculadas fueron mayores que para naftaleno ($k=0.0005 \text{ min}^{-1}$).

En la Figura 7 se muestra el porcentaje fotodegradado para el Cr (VI) y naftaleno en los CTH irradiados (después de 60 min de adsorción) con luz visible.

La cinética de degradación dio como resultado un modelo cinético de primer orden. Se observa para el Cr (VI) no hay degradación empleando los CTH sintetizados y para el TiO₂ se alcanzó un valor de 32% ($k=0.001 \text{ min}^{-1}$). Para el caso del naftaleno se encuentra la mayor fotoactividad para la muestra ZnGa-U-H con un porcentaje de degradación del 98% ($k=0.004 \text{ min}^{-1}$), esto puede ser explicado en términos del valor de la brecha energética la cual resultó de 2.8 eV y por consiguiente adecuado a este tipo de irradiación; además de ser la muestra con mayor área superficial. Otras teorías mencionan que los CTH son fotoactivos a pesar de no ser semiconductores, debido a la gran cantidad de oxígeno e hidrógeno que

contienen las láminas tipo brucita, las cuales durante el proceso fotocatalítico podrían producir radicales libres del tipo O₂[•], HO₂[•] y HO[•] como lo indican Hykrdova y Paredes causando la fotodegradación (Hykrdova y col., 2002 y Paredes y col., 2011).

La segunda especie que presentó actividad fotocatalítica para el naftaleno fue el TiO₂ con 30% de degradación ($k=0.001 \text{ min}^{-1}$), seguido del CTH CuGa-U-H con un 18% ($k=0.0003 \text{ min}^{-1}$) y el trimetálico (CuZnGa-U-H) con 8% ($k=0.0008 \text{ min}^{-1}$) de degradación para naftaleno. En donde la velocidad de degradación para Cr(VI) y naftaleno fue similar empleando TiO₂, ya que la k calculada en ambos casos fue de 0.001 min^{-1} . Para el resto de los materiales la velocidad estuvo en función al porcentaje degradado.

Después del proceso de adsorción-degradación los catalizadores mantuvieron la coloración naranja a excepción del TiO₂, estos se desorbieron con agua destilada (24 horas con agitación), en donde en el agua destilada después de la desorción no se cuantificó Cr(VI) ni naftaleno mediante espectrometrías UV-vis y fluorimetría respectivamente. Sin embargo en los catalizadores después de la desorción la coloración naranja persistió, lo que indica que los contaminantes quedaron fuertemente ocluidos en la estructura cristalina después del proceso adsorción-degradación. Este proceso es ilustrado en la Figura 8.

Para los CTH calcinados también se determinó la capacidad de adsorción y fotodegradación de la mezcla Cr (VI)-naftaleno, a las mismas condiciones que para los CTH sin calcinar.

En la Figura 9 se muestran los porcentajes de adsorción (VI) y naftaleno en los CTH calcinados.

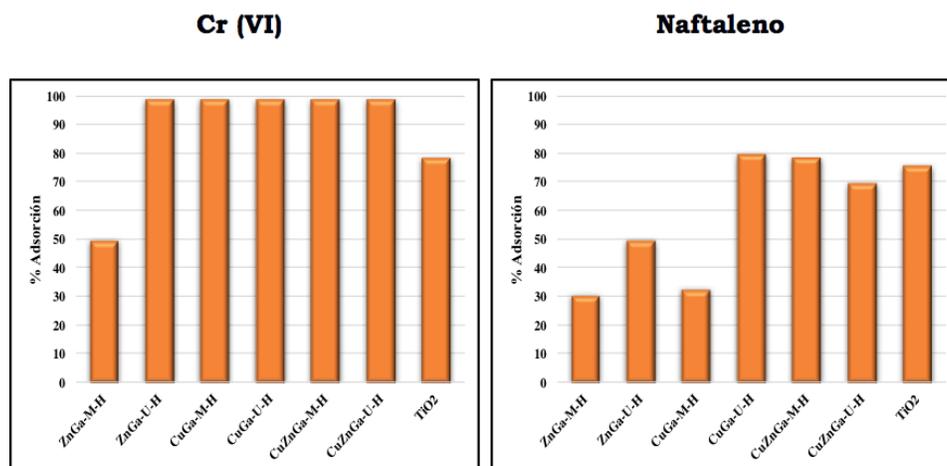


Fig. 6. Porcentaje adsorción de Cr (VI) y naftaleno con CTH sin calcinar.

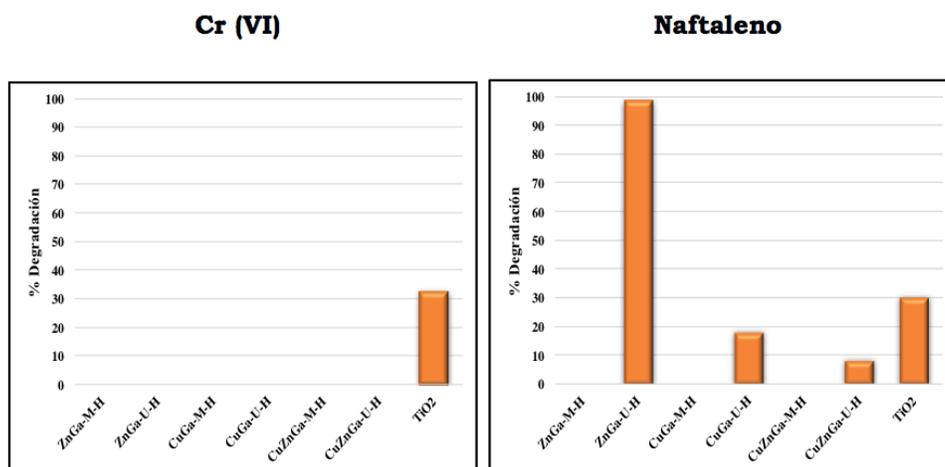


Fig. 7. Porcentaje de degradación de Cr (VI) y naftaleno con CTH sin calcinar.

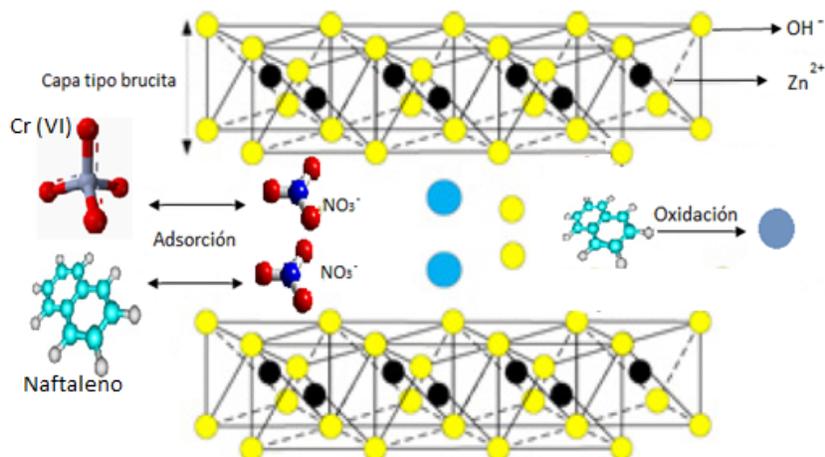


Fig. 8. Diagrama del proceso de adsorción en los CTH.

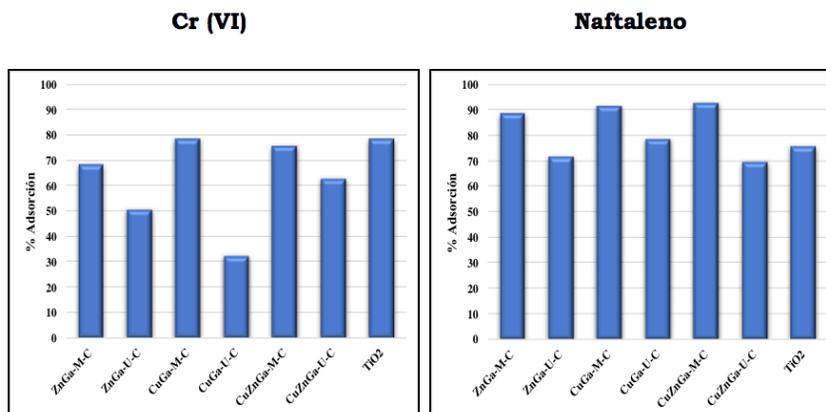


Fig. 9. Porcentaje de adsorción de Cr (VI) y naftaleno en CTH calcinados.

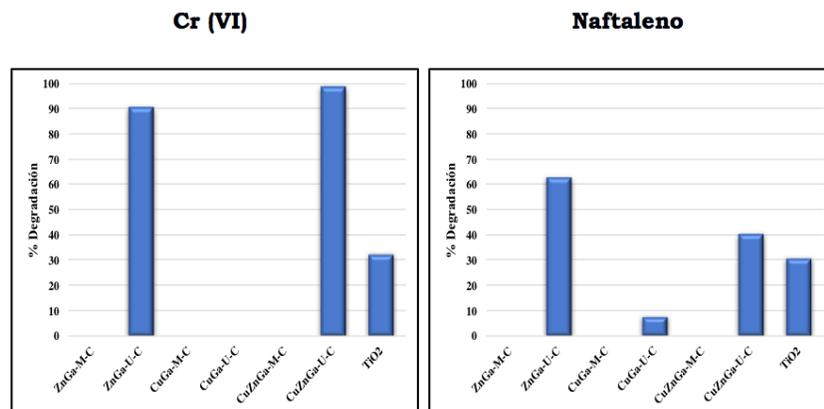


Fig. 10. Porcentaje de degradación de Cr (VI) y naftaleno en CTH calcinados.

Se puede observar que los CTH calcinados presentan un alto porcentaje de adsorción tanto para el Cr (VI) como para el naftaleno, superando en la mayoría de los casos los porcentajes obtenidos para los CTH sin calcinar y la capacidad de adsorción resultó entre especies de un mismo tipo acorde y proporcional a su área específica; en el caso del TiO₂ el porcentaje adsorbido fue el mismo, todos los materiales adquirieron la coloración naranja atribuida al Cr(VI). Nuevamente la velocidades promedio de adsorción para el Cr (VI) resultaron mayores ($k_{prom} = 0.007 \text{ min}^{-1}$) que para el naftaleno ($k_{prom} = 0.002 \text{ min}^{-1}$).

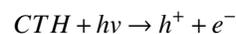
En la Figura 10 se presentan los perfiles de degradación para Cr(V) y naftaleno, después de la adsorción con luz visible en los CTH calcinados y el TiO₂.

Se aprecia que la muestra ZnGa-U-C calcinada degrada un 90% de Cr (VI) ($k=0.003 \text{ min}^{-1}$) y un 62% de naftaleno ($k=0.002 \text{ min}^{-1}$), mientras que la muestra CuZnGa-U-C presenta un 98% Cr (VI) ($k=0.003 \text{ min}^{-1}$) y un 40% de degradación de naftaleno ($k=0.001 \text{ min}^{-1}$). Por lo que la mejor combinación en cuanto a porcentajes de degradación es para la muestra ZnGa-U-C para luz visible, se recuerda que esta muestra también fue la que dio mejores resultados para las muestras no calcinadas. A diferencia de los CTH no calcinados en esta ocasión ambos componentes son degradados, además no se observó la coloración naranja atribuida al Cr(VI) en ningún catalizador después de la degradación y el agua remanente del proceso fotocatalítico mostró un cambio de coloración de naranja a verde, en donde el color verde es característicos del Cr(III).

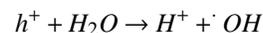
Nuevamente los catalizadores utilizados se desorbieron con agua destilada en agitación por un tiempo de 24 h, en donde de nueva cuenta en el agua

destilada después de la desorción no se cuantificó Cr(VI) ni naftaleno mediante espectrometrías UV-vis y fluorometría respectivamente. En todos los casos el catalizador no presentó la coloración naranja característica del Cr (VI) como en el caso de los CTH sin calcinar, por lo que los contaminantes fueron fotodegradados en el interior de la estructura cristalina (adsorbidos) y en solución; en cuanto al TiO₂ este mantuvo la misma capacidad de degradación para el Cr (VI) del 32 % y para el naftaleno de 30 %; superado por un 66 % por el CTH óptimo (ZnGa-U-C).

El proceso de adsorción-degradación de Cr (VI)-naftaleno sobre CTH calcinados y en base a los subproductos cualitativos, puede considerarse en base a lo propuesto por Farhadian (Farhadian y col., 2016) un mecanismo de oxidación en donde: en primera instancia los contaminantes son adsorbidos por el fotocatalizador, posteriormente se irradia el semiconductor (energía superior a la brecha energética), lo que origina un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos en la banda de valencia.



En la superficie del fotocatalizador, los huecos reaccionan tanto con H₂O adsorbida como con grupos OH⁻ para formar radicales hidroxilo ([•]OH).



Por otra parte los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular, que actúa como aceptor de electrones para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno.

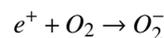
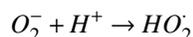
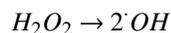
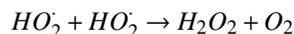




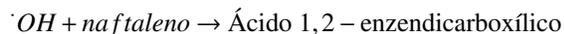
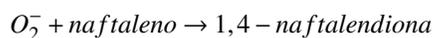
Fig. 11. Diagrama de adsorción de Cr (VI) y naftaleno sobre CTH calcinado.



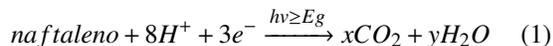
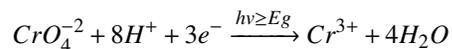
Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno, generan más radicales hidroxilo.



Finalmente, los radicales hidroxilo generados, son capaces de atacar y oxidar los compuestos orgánicos presentes.



Para el mecanismo de fotodegradación del Cr (VI) se debe a la captura de electrones de la banda de conducción seguido por la reducción (Wu y col., 2013).



Al tener un sistema dual, en el que por una parte, en la banda de valencia se lleva a cabo la oxidación del naftaleno y en la banda de conducción se reduce el Cr (VI), se evita la recombinación de cargas y se obtiene un mayor porcentaje de degradación de ambos contaminantes.

En la Figura 11 se esquematiza el proceso de adsorción-degradación de Cr (VI)-naftaleno sobre CTH calcinados en base a los mecanismos propuestos por Farhadian y Wu.

Conclusiones

Se pudo obtener mediante las técnicas de irradiación de microondas y ultrasonido CTH CuGa, ZnGa, CuZnGa libres de impurezas cristalinas.

El tamaño de cristal es dependiente de la combinación metálica molar e independiente del método de irradiación; el método de irradiación por microondas produce materiales más cristalinos que los irradiadas por ultrasonido, la combinación metálica CuGa resulta en especies más cristalinas que las combinaciones ZnGa y CuZnGa.

En base a los microgramas por MEB se puede establecer que la morfología y la textura de los materiales sintetizados depende de la combinación metálica y el método de irradiación; encontrándose partículas más grandes y menos accidentadas por irradiación de microondas que por irradiación de ultrasonido.

Los CTH calcinados y sin calcinar tienen mayor capacidad de adsorción para Cr (VI) que para naftaleno, siendo mayor para los CTH calcinados y dependientes del área superficial.

El Cr (VI) y el naftaleno son adsorbidos fuertemente y no fotodegradados en los CTH sin calcinar. Sin embargo ambos contaminantes son susceptibles a fotodegradarse el interior en la estructura cristalina (adsorbido) y el solución en los CTH calcinados, siendo el material más eficiente para este fin el CTH ZnGa-U sintetizado por irradiación de ultrasonido empleando luz visible.

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional proyecto SIP20171410, a COFAA y al Centro de micro y nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional.

Referencias

- Amin, NK. (2009). Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 165, 52-62.
- Bergada, O., Vicente, I., Salagre, P., Cesteros, Y., Medina, F. y Sueiras, J. (2007). Microwave effect during aging on the porosity and basic properties of hydrotalcites. *Microporous and Mesoporous Materials* 101, 263-273.
- Carreño, M.C., Solache, M.J., Cosme, I., Hernández, M.C., y Flores, N. (2017). Adsorption of Cr(VI) by *Zea mays* rachis. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16, 263-271.
- Farhadian, M., Sangpour, P. Y Hosseinzadeh, G. (2016). Preparation and photocatalytic activity of WO₃-MWCNT nanocomposite for degradation of naphthalene under visible light irradiation. *RSC Advances* 6, 39063-39073.
- Hykrdova, L., Jirkovsky, J., Mailhot, G. y Bolte, M. (2002). Fe(III) photoinduced and Q-TiO₂ photocatalysed degradation of naphthalene: comparison of kinetics and proposal of mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 15, 181-193.
- Ku, Y. y Jung, I. (2001). Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Research* 35,135-142.
- Lin, H., Huang, C.P., Li, W., Ni, C., Ismat, S., Yao, T. (2006). Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental* 68, 1-11.
- Mondai, K., Bhattacharyya, S. y Sharma, A. (2014). Photocatalytic degradation of naphthalene by electrospun mesoporous carbon-doped anatase TiO₂ nanofiber mats. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53,18900-18909.
- NORMA OFICIAL MEXICANA-NOM-001-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en agua y en bienes nacionales, 06 enero de 1997.
- NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-52-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, 23 junio 2006.
- Ohtani, B. (2007). Preparing articles on photocatalysis-beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chemistry Letters* 37, 217-229.
- Pathak H., Kantharia D., Malpani A. y Madamwar D. (2009). Naphtalene degradation by *Pseudomonas* sp. HOB1: *In vitro* studies and assessment of naphthalene degradation efficiency in simulated microcosms. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1466-1473.
- Paredes, S.P., Valencia, R. F., Valenzuela, M.A., Sánchez J.C. y Castro, L.V. (2015). Study of hexavalent chromium sorption by hydrotalcites synthesized using ultrasound vs microwave irradiation. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14, 429-426.
- Paredes, S.P., Valenzuela, M., Fetter, G. y Flores, S.O. (2011). TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, 914-919.
- Pramuro, E., Bianco A., Vincenti M. y Gamberini R., (1998). Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO₂ dispersions: effect of nonionic surfactants. *Chemosphere* 36, 1523.

- Ramos, E., Gutiérrez, N.L., Ángel, G., Tzompantzi, F., Acevedo, F. y Mendoza, L.E. (2015). Materiales mesoporosos tipo hidrotalcita obtenidos por sol-gel asistido con irradiación de microondas y su evaluación catalítica y adsorbente. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14, 711-722.
- Rivera, J. A., Fetter, G. y Bosch, P. (2006). Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación de microondas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 263-268.
- Romero, J., Cano, I., Walton, J. C., Peralta, J.R., Rodríguez, R. y Gardea, J.L. (2005). A model to describe the adsorption and reduction of Cr (VI) from an aqueous solution by *Agave lechuguilla* biomass. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 261-271.
- Seida, Y., Nakano, Y. y Nakamura, Y. (2002). Crystallization of layered double hydroxides by ultrasound and the effect of crystal quality on their surface properties. *Clays and Clay Minerals* 50, 525-532.
- Sommer, A.E., Rivera, J.A., Fetter, G. y Bosch, P. (2006). Utilización de arcillas aniónicas sintetizadas por irradiación de microondas en la condensación aldólica de la acetona. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 245-251.
- Su, Y., Yang, Y., Zhang, H., Wu, Z., Jiang, Y., Fukata, N., Bando, Y., y Li, Z. (2013). Enhanced photodegradation of methyl orange with TiO₂ nanoparticles using a triboelectric nanogenerator. *Nanotechnology* 24, 295401-295406.
- Tang, W. y An, H. (1995). UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. *Chemosphere* 31, 4157-4170.
- Wang, Y. (2000). Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension. *Water Research* 34, 990.
- Wu, Q., Zhao, J., Qin, G., Wang, C., Tong, X., Xue, S. (2013). Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143, 142-148.