



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

# **HIDRÓXIDOS LAMINARES PARA TRATAMIENTOS DE RESIDUOS ORGÁNICOS EN AGUA Y EL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO.**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL  
QUÍMICO

**STEFAN ERICH BERNER BELTRAN**

**PROFESOR GUÍA:**

HUMBERTO PALZA CORDERO

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:**

FRANCISCO GRACIA CAROCA

PAULO ARAYA FIGUEROA

SANTIAGO DE CHILE

2017

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE: INGENIERO CIVIL QUÍMICO  
POR: STEFAN ERICH BERNER BELTRÁN  
FECHA: 06/03/2017  
PROFESOR GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO**

**HIDRÓXIDOS LAMINARES PARA TRATAMIENTOS DE RESIDUOS  
ORGÁNICOS EN AGUA Y EL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE  
ÓXIDO DE GRAFENO.**

El agua es de vital importancia para la subsistencia de seres vivos y de los ecosistemas, y su escasez hoy en día es tal que, en el peor de los escenarios, para el año 2050 afectará a un 72% de la población mundial. La contaminación industrial del agua es uno de los principales motivos, donde entre un 17 y un 20% de esa contaminación se debe a procesos de teñido de telas en la industria textil. Estos compuestos pueden ser eliminados, entre otros mecanismos, por fotocatalisis y adsorción. Se sintetizaron materiales con potencial uso en ambos mecanismos. Estos materiales corresponden a hidróxidos bilaminares (LDH) de Cobre con otros metales y fueron caracterizados mediante DRX, BET, DRS y SEM. Además, se buscó combinar estos LDH con grafeno oxidado (GO), buscando mejores resultados en cuanto a adsorción.

LDH de Cobre/Aluminio con un alto grado de cristalinidad fueron sintetizados, logrando introducir Cobalto. Sin embargo, al reemplazar el Aluminio por Cromo, se obtuvo un material con baja cristalinidad. Estos LDH deben su capacidad de adsorción principalmente al intercambio iónico entre las moléculas de pigmento aniónico y las de  $\text{CO}_3^{2-}$ , y al ser calcinados, la adsorción se rige por otro mecanismo, conocido como 'efecto de memoria'. Ambos mecanismos fueron comprobados a través de DRX. Además, mediante SEM, se constató la permanencia de la estructura laminar al calcinar un LDH con alta cristalinidad.

Los LDH con mejor desempeño fueron los calcinados, tanto de  $[\text{CuCo}]/\text{Al}$  como de  $\text{Cu}/\text{Al}$ , con capacidades máximas de adsorción de 583 y 780  $[\text{mg}/\text{g}]$  respectivamente. Además, el  $[\text{CuCo}]/\text{Al}$  alcanza una efectividad de un 60% luego de ser utilizado 4 veces, regenerándose mediante tratamientos térmicos.

Las pruebas de fotocatalisis no fueron fructíferas, ya que no mostraron una cinética distinta a la de adsorción, y, por otro lado, los LDH con GO, no mostraron la sinergia que se esperaba en la adsorción del naranjo de metilo.

*"Antorcha inmensa de gloria es su destino,  
que alumbra siempre con fuego de campeón"*

Carlos Ulloa Díaz

## Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a mis padres que me permitieron seguir el camino que yo elegí, y que siempre me apoyaron en las elecciones que quise tomar y me tuvieron confianza. También al resto de mi familia, desde mis hermanos hasta mis tatas, pasando por mis primos y tíos, siendo una parte fundamental de lo que soy ahora, y disfrutando con ellos veranos inolvidables en el sur.

A mi profesor guía (y miembro de los Chamullentos), el profesor Humberto Palza, quien me permitió realizar mi tesis a partir de una inquietud propia, entrando en una temática totalmente nueva en el laboratorio, y dándome el apoyo necesario y las palabras precisas para encaminar el proyecto.

También, darles las gracias a mis amigos, partiendo por los que conocí en plan común, y que por distintas razones (principalmente haber tomado especialidades distintas) nos vemos menos.

Luego, al gran grupo de personas que conocí al entrar a la especialidad, en especial el 'Potro' Uribe y la Coni (únicos nombres que mencionaré en estos agradecimientos para no dar la lata), con los cuales realizamos más de un trabajo en grupo, y nos apoyamos más allá de lo académico.

A la generación que me 'adoptó' luego de haber vuelto de mi periplo por el país de la hoja de Maple, de verdad me acogieron súper bien, y pude integrarme de muy buena manera con ellos, inclusive viajando juntos (mención especial para GruPET <3). A varios otros IQBTs, más viejos y más jóvenes, con los cuales también se formaron lazos e hicieron mucho más ameno el paso por la universidad. Por último, a otros 2 grupos de amigos, los de Punta Puyai y los de Crossfit, con los cuales siempre hay tiempo para quitarse el estrés de encima.

No puedo no agradecer al fútbol; a Real Calinos, equipo de IQBT con el cual ganamos 3 veces la copa de la especialidad y con los cuales pasamos extraordinarios momentos, y a Colo-Colo, que de manera inexplicable es capaz de cambiarme el ánimo pase lo que pase y logra abstraerme de lo complicado que puede estar siendo lo académico (o personal) en ese momento; siempre hay tiempo para ver un partido del popular, o para ir a la ruca.

¡Ah! Y gracias al Zeus, por recibirme siempre con tanta emoción al llegar a la casa.

# Tabla de contenido

01. INTRODUCCIÓN .....	1
01.1 Motivación .....	1
01.2 Fotocatálisis .....	5
01.3 Adsorción .....	11
01.4 Hidróxidos Bilaminares (LDH).....	15
01.4.1 LDH en fotocatálisis .....	19
01.4.2 LDH en adsorción .....	24
02. OBJETIVOS.....	30
01.5.1 Objetivo general .....	30
01.5.2 Objetivos específicos .....	30
03. MATERIALES Y METODOLOGÍAS .....	30
03.1 Materiales.....	30
03.2 Equipos .....	31
03.3 Metodologías.....	31
03.3.1 Síntesis 'A' .....	31
03.3.2 Síntesis 'B' .....	33
03.3.3 Compósitos con LDH.....	35
03.3.4 Calcinación de LDH.....	36
03.3.5 Ensayos de fotodegradación .....	36
03.3.6 Ensayos de adsorción .....	37
03.3.7 Medición de reciclabilidad .....	38
04. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	39
04.1 Optimización de la síntesis.....	39
04.1.1 LDH Cu/Al .....	40
04.1.2 LDH [CuCo]/Al .....	45
04.1.3 LDH Cu/Cr y [CuCo]/Cr.....	48
04.2 Compósitos con LDH .....	51
04.3 Calcinación de LDH .....	54
04.4 Fotocatálisis .....	58
04.5 Adsorción .....	63
04.5.1 LDH sin calcinar .....	63
04.5.2 LDH calcinados .....	65
04.5.3 Compósitos de LDH .....	67

04.6 Reciclabilidad .....	69
05. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES .....	71
06. BIBLIOGRAFÍA .....	74
07. ANEXOS .....	82
07.1 Parámetro de red 'c' .....	82
07.2 Parámetro de red 'a' .....	82
07.3 Band gap .....	83
07.4 Reciclabilidad .....	85
07.5 Constantes de Langmuir .....	87
07.6 Constantes de Freundlich.....	88

## Índice de figuras

Figura 01.1. ¿Cuántas Tierras se necesitan para mantener a la humanidad?[2] .....	1
Figura 01.2. Cantidad de fuentes renovables de agua per cápita (en m <sup>3</sup> ) para 2013 [4] .....	2
Figura 01.3. Esquema del mecanismo de la fotocatalisis [11]. .....	6
Figura 01.4. Rango de absorción del fotocatalizador TiO <sub>2</sub> [11]. .....	6
Figura 01.5. Energías para varios semiconductores en electrolitos acuosos a pH=1 [13].....	7
Figura 01.6. Gráfico de <i>E<sub>foton</sub> vs (α * E<sub>foton</sub>)<sup>2</sup></i> utilizado para calcular el band gap de un semiconductor con una transición directa [19]. .....	9
Figura 01.7. Parámetros isotérmicos obtenidos para la adsorción de <i>methyl orange</i> y <i>methyl violet</i> en PAAC [36].....	13
Figura 01.8. Estructura cristalina de la brucita (Mg(OH) <sub>2</sub> ). .....	15
Figura 01.9. Estructura en 3D y orientación espacial de los compuestos LDH [48].....	16
Figura 01.10. Celda unitaria hexagonal compacta y sus parámetros de red.17	
Figura 01.11. Patrón XRD para (a) CuMgAl-LDHs (b) CuZnAl-LDHs y (c) CuNiAl-LDHs [52]. .....	18
Figura 01.12. Fotodegradación de 2,4,6-TCP bajo irradiación de luz visible (λ>400nm)[43].....	20
Figura 01.13. Degradación fotocatalítica de MG disuelto sobre cada LDH [57]. .....	22

Figura 01.14. Fotodegradación del pigmento aniónico X-3B para los distintos productos sintetizados, sometidos a luz visible [58].	23
Figura 01.15. Degradación fotocatalítica de verde de metilo (MG) por los distintos LDH sintetizados [44].	24
Figura 01.16. Esquema de la síntesis de microesferas porosas de $Fe_3O_4@MgAl-LDH$ [59].	25
Figura 01.17. DRX para (a) $CuAl-LDH$ intercalado por $CO_3^{2-}$ , y $CuAl-LDH$ intercalados por 1-N-3,8-DS preparados de soluciones a (b) pH 8,0 (c) pH 9,0 (d) pH 10,0 [61].	26
Figura 01.18. Mecanismo propuesto para la adsorción de $As(V)$ y $Cr(VI)$ sobre LDH calcinados [63].	27
Figura 01.19. Pérdida de la eficiencia en la remoción de color luego de cada ciclo de adsorción-regeneración para LDH sobre efluentes tratados previamente (a) y sin tratar (B) [64].	28
Figura 01.20. Efecto del pH en la adsorción de MO en G-LDH y G-LDO [41].	29
Figura 03.1. Esquema de la síntesis 'A' para la coprecipitación de LDH	32
Figura 03.2. Esquema de la síntesis 'B' para la coprecipitación de LDH	33
Figura 03.3. Síntesis 'B2'	34
Figura 03.4. Síntesis 'B3'	35
Figura 03.5. Izquierda: $[CuCo]Al-LDH$ post-centrifugado. Derecha: $[CuCo]Al-LDH + TiO_2$ post-centrifugado.	36
Figura 03.6. Esquema de los ensayos de fotodegradación	37
Figura 03.7. Esquema de los ensayos de adsorción	38
Figura 03.8. Esquema de los ensayos de reciclabilidad	39
Figura 04.1. DRX de $Cu/Al(31)-LDH$ sintetizado mediante metodología A1.	40
Figura 04.2. DRX de $CuAl-LDH$ sintetizados mediante metodología A2.	41
Figura 04.3. DRX de $Cu/Al(21)-LDH$ sintetizado mediante metodología A3.	41
Figura 04.4. DRX de $Cu/Al(52)-LDH$ sintetizado mediante metodología B1.	42
Figura 04.5. Imágenes SEM de $Cu/Al(52)-LDH$ .	43
Figura 04.6. A) DRX de $CuAl-LDH$ a distintas razones sintetizadas mediante la metodología B2. B) Inset del gráfico A entre $2\theta = [58,62]$ .	44
Figura 04.7. DRX de $[CuCo](31)/Al(52)-LDH$ sintetizado mediante metodología B1.	46
Figura 04.8. DRX de $[CuCo](31)/Al(52)-LDH$ sintetizado mediante metodología B2.	46
Figura 04.9. Comparación de DRX para dos $[CuCo]Al-LDH$ sintetizados mediante B2 y B3.	47

Figura 04.10. Imágenes SEM de [CuCo](31)/Al(52)-LDH sintetizado mediante B3. ....	48
Figura 04.11. DRX de CuCr-LDH sintetizados mediante metodología B2.....	49
Figura 04.12. Imágenes SEM de Cu/Cr(52)-LDH sintetizado mediante B2. .	50
Figura 04.13. DRX de Cu/Cr(21)-LDH y [CuCo](13)/Cr(21)-LDH sintetizados mediante metodología B3. ....	50
Figura 04.14. Comparación de DRX para dos [CuCo]Al-LDH + GO sintetizados mediante B2 y B3. ....	52
Figura 04.15. Imagen SEM de [CuCo]Al-LDH +GO sintetizado mediante metodología B2. ....	52
Figura 04.16. Comparación de DRX para [CuCo]Al-LDH y [CuCo]Al-LDH + TiO <sub>2</sub> sintetizados mediante B3.....	53
Figura 04.17. DRX de CuAl-LDH y [CuCo]Al-LDH calcinados a 500°C por 4 horas. ....	55
Figura 04.18. (Izquierda): Imagen SEM de [CuCo]Al-LDH. (Derecha): Imagen SEM de [CuCo]/Al-LDH calcinado a 500°C durante 4 horas. ....	55
Figura 04.19. DRX de CuCr-LDH y [CuCo]Cr-LDH calcinados a 500°C por 4 horas. ....	56
Figura 04.20. Imagen SEM de CuCr-LDH calcinado a 500°C por 4 horas....	57
Figura 04.21. DRX de [CuCo]Al-LDH+TiO <sub>2</sub> calcinado a 500°C por 4 horas..	58
Figura 04.22. Tauc plot para [CuCo]Al-LDH y [CuCo]Cr-LDH.....	59
Figura 04.23. Ensayo de fotodegradación para CuCr-LDH. ....	60
Figura 04.24. Ensayo de fotodegradación para CuCoCr-LDH.....	61
Figura 04.25. Ensayo de fotodegradación para CuCoAl-LDH. ....	62
Figura 04.26. Ensayo de fotodegradación para CuCoAl-LDH+TiO <sub>2</sub> . ....	63
Figura 04.27. (Arriba): DRX de Cu/Al(52). (Abajo): DRX de Cu/Al(52) luego de ser sometido a una saturación de naranja de metilo. ....	64
Figura 04.28. (Izquierda): CuAl-LDH saturado con MO. (Derecha): CuAl-LDH sin ser utilizado. ....	65
Figura 04.29. (Arriba): DRX de Cu/Al(52) calcinado. (Abajo): DRX de Cu/Al(52) calcinado luego de ser sometido a una saturación de naranja de metilo. ....	67
Figura 04.30. (Izquierda): CuAl-LDH calcinado y saturado con MO. (Derecha): CuAl-LDH calcinado sin ser utilizado.....	67
Figura 04.31. Porcentaje de remoción de MO para el [CuCo](31)/Al(52)-LDH calcinado, luego de 4 ciclos de uso. ....	70
Figura 04.32. DRX de [CuCo]Al-LDH calcinado a 500°C por 4 horas luego de ser ocupado 4 veces consecutivas para adsorber MO. ....	71

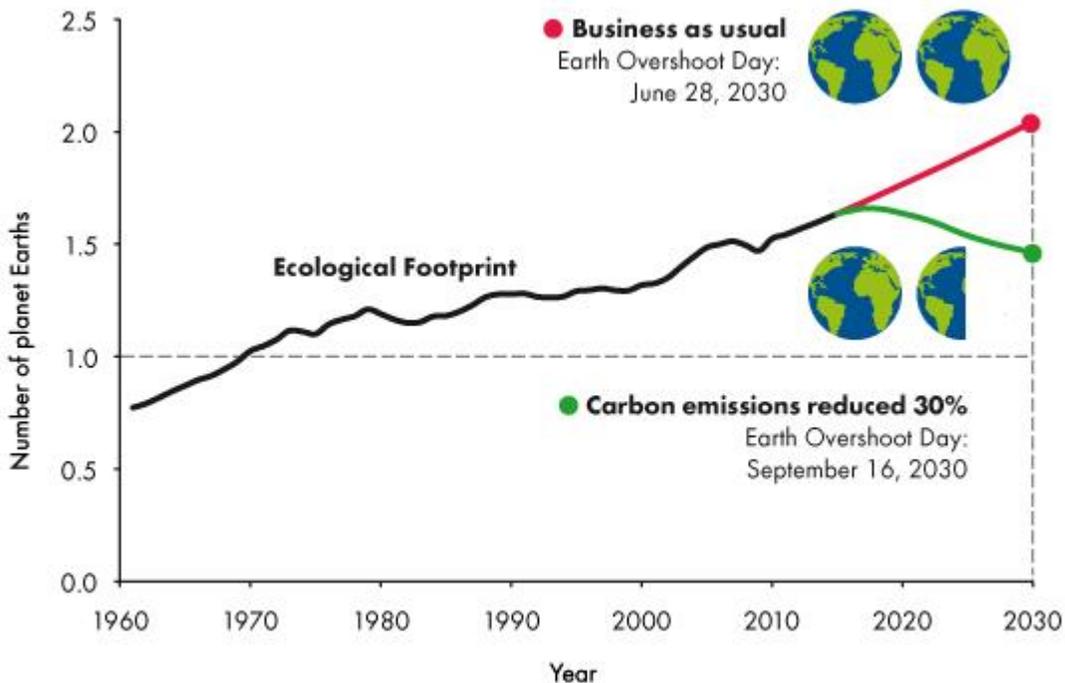
Figura 07.1. UV-DRS de LDH utilizados para ensayos de fotodegradación. .	84
Figura 07.2. Tauc plot de los LDH utilizados en los ensayos de fotodegradación. .....	85
Figura 07.3. UV-vis del líquido claro obtenido luego de cada ciclo de adsorción para [CuCo]Al-LDH calcinado. ....	86
Figura 07.4. Linealizaciones de isothermas de Langmuir para, A: CuAl-LDH, [CuCo]/Al-LDH, CuAl-LDH calcinado y [CuCo]/Al-LDH calcinado; B: CuCr-LDH y [CuCo]Cr-LDH; C: [CuCo]Al-LDH +GO (6,7 y 11,1%) y GO; D: [CuCo]Al- LDH+TiO <sub>2</sub> y [CuCo]Al-LDH+TiO <sub>2</sub> calcinado.....	87
Figura 07.5. Linealizaciones de isothermas de Freundlich para, A: CuAl-LDH, [CuCo]/Al-LDH, CuAl-LDH calcinado y [CuCo]/Al-LDH calcinado; B: [CuCo]Al- LDH+TiO <sub>2</sub> y [CuCo]Al-LDH+TiO <sub>2</sub> calcinado.....	88

# 01. INTRODUCCIÓN

## 01.1 Motivación

Hoy en día, uno de los más grandes problemas con los que se enfrenta la humanidad corresponde a la diferencia negativa que existe entre la capacidad de la Tierra de transformar residuos en recursos y la generación de residuos producidos, principalmente, por la humanidad. En relación a esto, está estipulado que, por ejemplo, en el año 2016, el 8 de agosto fue el día en el cual se comenzaron a utilizar más recursos comparados con los que la Tierra es capaz de renovar en el año, el cual se conoce como "Earth Overshoot Day" [1].

Esta diferencia negativa ha ido en constante aumento en los últimos años, como se aprecia en la Figura 01.1, donde se observa que de mantener la forma en cual operamos, se necesitarán los recursos correspondientes a los que generan dos planetas para el año 2030, y que, de reducir las emisiones de carbono, esta huella ecológica puede disminuir. [2]

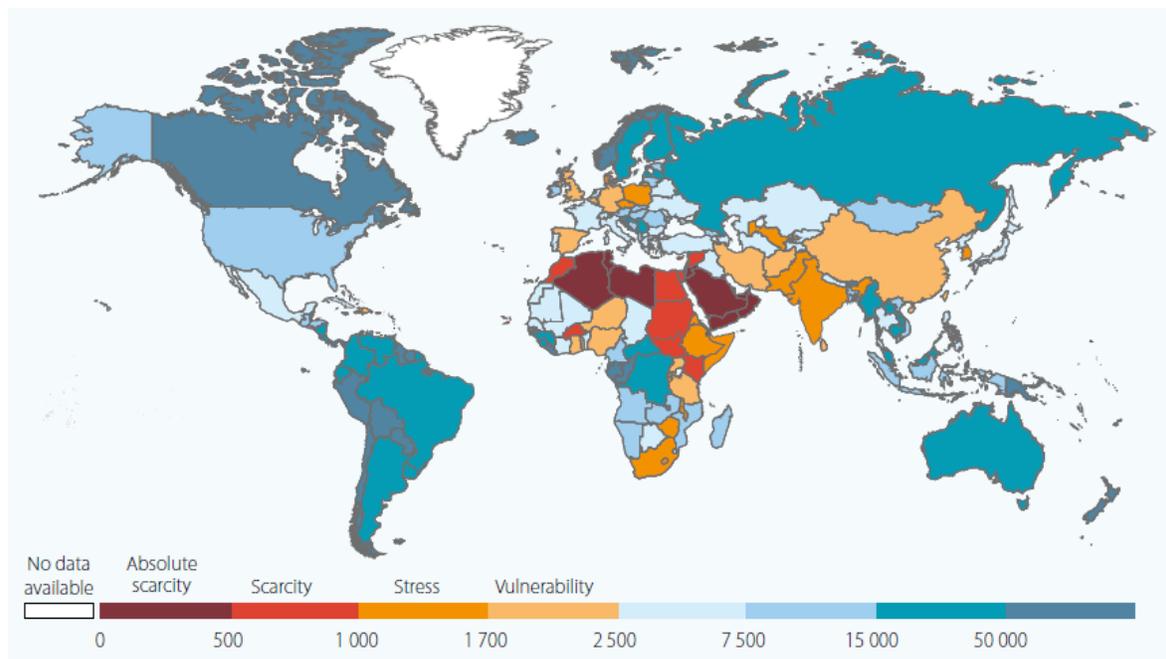


**FIGURA 01.1. ¿CUÁNTAS TIERRAS SE NECESITAN PARA MANTENER A LA HUMANIDAD?[2]**

El agua es uno de los recursos que es utilizado y contaminado, y que es provisto por el planeta, además, es también uno de los más importantes para

el ser humano y para todo ser viviente, sino el más importante. De toda el agua existente en el planeta, sólo un 2,5% corresponde a agua dulce (el agua salada debe ser tratada mediante costosos procesos para poder ser aprovechada) y de este porcentaje, un 0,26% representa la cantidad de agua que es usada habitualmente [3].

Por otro lado, el agua es un recurso no renovable (considerando como no renovable a aquel recurso cuya explotación o extracción se encuentra por encima de su ciclo de regeneración) y año tras año la escasez de éste va aumentando. La Figura 01.2 muestra la disponibilidad de los recursos hídricos en el año 2013.



**FIGURA 01.2. CANTIDAD DE FUENTES RENOVABLES DE AGUA PER CÁPITA (EN M<sup>3</sup>) PARA 2013 [4]**

Donde se ve que existen zonas con escasez de agua concentradas principalmente en África, y que incluso afecta a países más desarrollados (España se encuentra en estado vulnerable). Esta escasez de agua se ha ido produciendo principalmente debido al cambio climático, que afecta tanto los ciclos hidrológicos como los fluviales.

Se estima que, de no lograr una sensibilización en la conciencia general, en 2050 la escasez podría afectar cerca de 2.000 millones de personas en 48 países en el mejor de los casos, y en el peor escenario a aproximadamente 7.000 millones de personas en 60 países [5] lo cual correspondería aproximadamente a un 20 y un 72% de la población mundial estimada al 2050,

respectivamente [6]. Dicha cifra no se encuentra muy lejana a la realidad si consideramos que para el año 2007 la escasez ya alcanzaba cerca de un 40% de la población mundial [7].

Existen una serie de factores que provocan estrés en los ecosistemas de agua dulce, éstos son: el crecimiento demográfico y del consumo; el desarrollo de infraestructura; conversión de tierras; exceso de cosecha y explotación; la introducción de especies no nativas; la descarga de contaminantes en tierra, aire o agua [5]. Esta descarga de contaminantes es atribuible principalmente a la actividad industrial.

Un contaminante se define como "cualquier sustancia o materia física, química, biológica o radiactiva presente en el agua" [8]. Definición de la cual se extrae que cualquier cosa que no sea moléculas de agua será considerada un contaminante, pero no necesariamente la presencia de éstos involucra riesgos de salud en quien beba el agua, y solo aquellos con potenciales riesgos se encuentran regulados.

Dentro de los principales contaminantes se encuentran los compuestos orgánicos, tales como los PCB (policlorobifenilos), pesticidas, herbicidas, fenoles, PAH (hidrocarburos aromáticos policíclicos), entre otros, generados desde la industria y la agricultura. También son generados a partir de aguas residuales las cuales contienen contaminantes como petróleo, desechos de comida y algunos surfactantes. Estos compuestos son divididos en dos grupos de acuerdo a su habilidad de degradación biológica, donde aquellos con estructuras más simples e hidrofiliidad poseen una degradación más fácil, como lo son los polisacáridos, y por otro lado están, por ejemplo, la acetona y metanol que pueden causar gran toxicidad a altas concentraciones. Sin dudas, los más peligrosos son los POPs (compuestos orgánicos persistentes), que son lentamente metabolizados o degradados, además son solubles en lípidos por lo cual se pueden alojar por largos periodos de tiempo en la grasa corporal con consecuencias cancerígenas, teratogénicas y neurotóxicas [9].

Otro importante compuesto orgánico que provoca una alta contaminación ambiental corresponde a los pigmentos sintéticos, ampliamente utilizados en la industria textil. Dichos pigmentos fueron descubiertos en 1856 y su gran relevancia en la mencionada industria se contrapone con el daño que producen. Al momento de teñir las telas, cerca de un 20% no se adhiere a ellas y va a caer directamente a los sistemas de desagües. Por cada litro de tela que se produce se utilizan alrededor de 200 litros de agua, de los cuales

un 16% es debido al proceso de teñido. Lo relevante de todo esto radica en que entre un 17 y un 20 por ciento de la contaminación industrial de agua a nivel mundial viene justamente de la pigmentación y los tratamientos finales en la industria textil, por lo cual es un problema que debe ser atacado [10].

Los químicos presentes en los efluentes de las industrias textiles son de especial cuidado, ya que, por ejemplo, la cloración, método convencional utilizado en plantas de tratamientos de agua, es ineficaz debido a que dichos compuestos pueden reaccionar en el proceso formando compuestos cancerígenos.

Para poder eliminar estos compuestos existen una serie de tratamientos, por ejemplo: 1) biodegradación aeróbica y anaeróbica; 2) oxidación química donde se incluyen la reacción de Fenton, oxidación húmeda, ozonación, fotocatálisis, entre otras; 3) tecnologías de adsorción; 4) extracción por solvente; y 5) incineración y ultrasonido [9].

Dentro de las anteriormente mencionadas, la fotocatálisis ha sido ampliamente investigada en el último tiempo y dentro de sus ventajas se encuentra que este proceso se puede desarrollar a temperatura ambiente y sin altas presiones, se logra oxidar los compuestos orgánicos a dióxido de carbono y otras sustancias inorgánicas de manera completa, el oxígeno necesario para la reacción puede ser obtenido directamente desde la atmósfera y el catalizador es generalmente barato, inocuo y reutilizable. Además, el catalizador puede ser unido a distintas matrices inertes y algo muy importante es que la activación del material se puede dar mediante luz solar [11].

Por otro lado, la adsorción posee también una amplia notoriedad a nivel tecnológico y científico, siendo extensamente estudiada. Las ventajas de este método radican en que produce efluentes de gran calidad, debido a que las moléculas de contaminante son adsorbidas en su totalidad, es decir, al no ser un proceso que degrade dichas estructuras, no genera otros residuos en el solvente. Además, tiende a tener cinéticas más rápidas que para procesos que se enfoquen en la degradación de los compuestos tóxicos [9].

Es por esto que en el presente trabajo se indagará tanto en el proceso de oxidación por fotocatálisis como en el de adsorción.

## 01.2 Fotocatálisis

La fotocatalisis corresponde a la activación de un catalizador mediante la utilización de un fotón de luz que sea energéticamente capaz de llevar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción (excitación electrónica). Esto genera un electrón libre ( $e_{CB}^-$ ;  $CB$ : *conduction band*) en la banda de conducción y un hueco electrónico ( $h_{VB}^+$ ;  $VB$ : *valence band*) en la banda de valencia que vuelven a recombinarse si no existe un secuestrador para éstos, es decir, un elemento o compuesto que reaccione (oxidándose o reduciéndose) con el electrón libre o con el hueco positivo. Los materiales que poseen esta característica son los semiconductores [12].

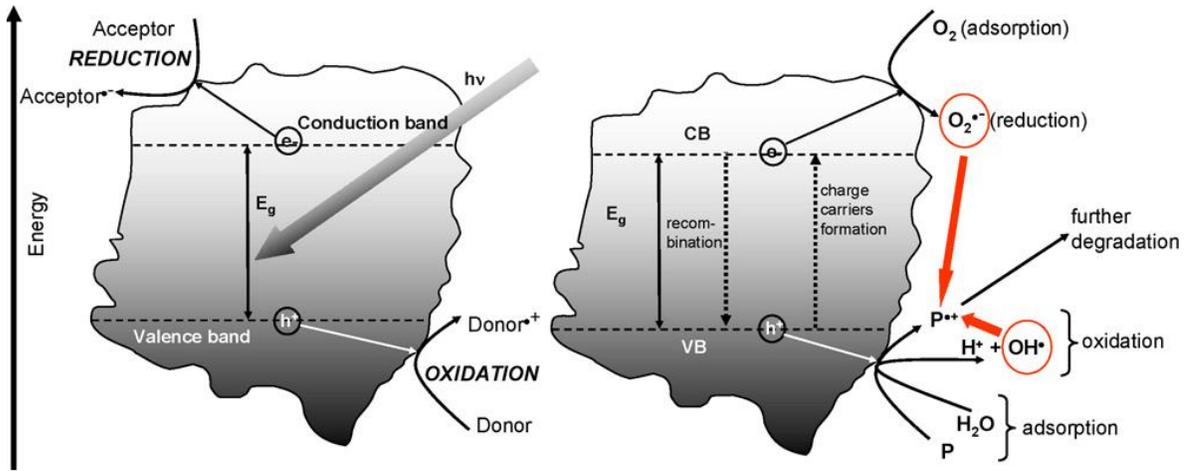
El mecanismo que permite la degradación de compuestos orgánicos en el agua involucra la generación de radicales libres de moléculas de hidroxilos y de oxígeno que se producen al entrar en contacto con los electrones libres y/o los huecos electrónicos generados, antes de que estos se recombinen, es decir, actúan como los secuestradores. Sin embargo, aquí se debe hacer hincapié en las condiciones que se deben cumplir para que esto ocurra. Como se mencionó con anterioridad, la energía de cada fotón de luz que incide sobre el material debe ser igual o superior a la diferencia energética que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción (ya que los estados energéticos intermedios son prohibidos), dicha diferencia es conocida como el "band gap". Pero, además, los secuestradores presentes en la solución deben satisfacer condiciones electroquímicas de modo de que logren ser reducidas y oxidadas por el electrón en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia, respectivamente.

Dichas condiciones son [13]:

- El potencial de reducción del aceptor de electrones debe ser más positivo que el potencial de la banda de conducción del semiconductor.
- El potencial de reducción del donador de electrones debe ser más negativo que el potencial de la banda de valencia del semiconductor.

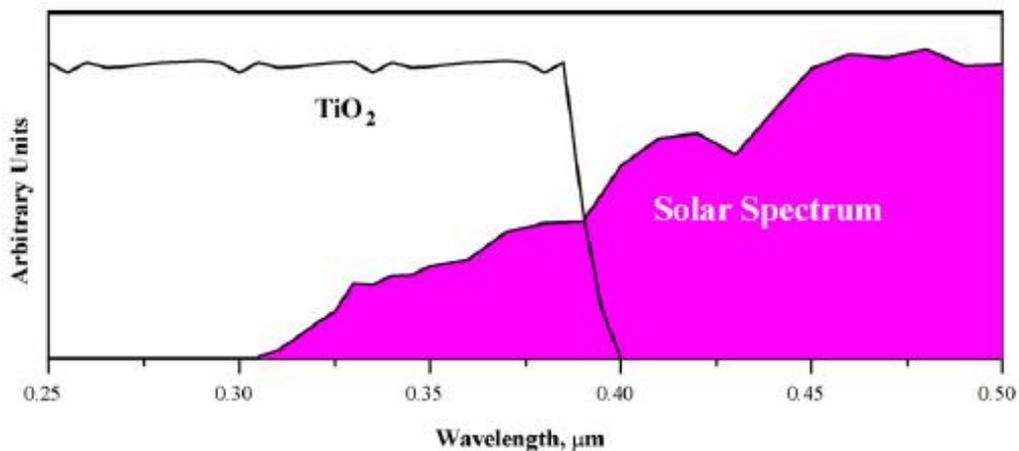
Este proceso se esquematiza en la Figura 01.3, donde la imagen de la izquierda representa una excitación fotónica normal, junto con los secuestradores genéricos (donador y aceptor). En la imagen de la derecha se muestra lo que ocurre si además la partícula se encuentra en presencia de algún contaminante en solución (P), donde se ve que el  $O_{2(g)}$  y el  $OH^-_{(ac)}$  (proveniente del equilibrio iónico del  $H_2O$ ) actúan como secuestradores de carga, reduciéndose a  $\bullet O_{2^-}_{(ac)}$

y  $\bullet\text{OH}^-_{(ac)}$  respectivamente. Estos radicales se encargan de romper enlaces presentes en las moléculas orgánicas, generando moléculas más pequeñas.



**FIGURA 01.3. ESQUEMA DEL MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS [11].**

Uno de los catalizadores más utilizados y conocidos para este fin es el dióxido de Titanio, y en particular aquel con el nombre comercial "Degussa P25", que absorbe principalmente en el espectro UV, como se aprecia en la Figura 01.4, y que se ocupa debido a su gran fotoactividad, además de que no posee ningún aspecto adverso que pueda afectar la calidad del agua más allá de las cadenas más pequeñas de orgánicos generadas en cualquier proceso de degradación.

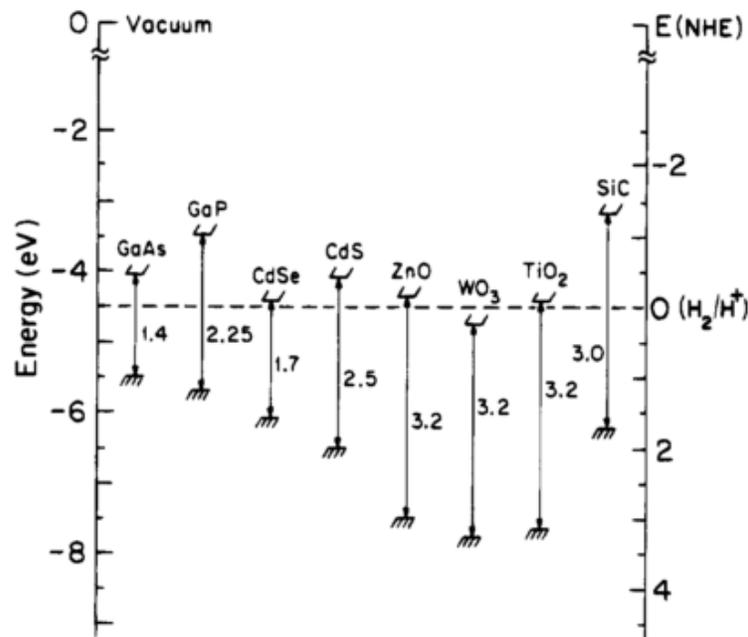
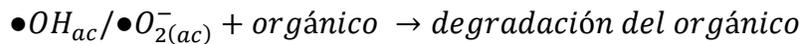
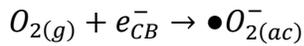
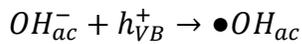
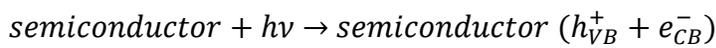


**FIGURA 01.4. RANGO DE ABSORCIÓN DEL FOTOCATALIZADOR  $\text{TiO}_2$  [11].**

El dióxido de titanio funciona, termodinámicamente, porque cumple con las condiciones electroquímica mencionadas con anterioridad. Si vemos la Figura 01.5, se ve que el potencial de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  (eje NHE, referido a un electrodo estándar de Hidrógeno) se encuentra levemente por

encima de 0, y sabiendo que el potencial de reducción del par [ $\bullet\text{O}_2^-$ (ac)| $\text{O}_2$ (g)] (cuya semireacción es:  $\text{O}_2$ (g) +  $e_{CB}^- \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$ (ac)) es +0,07 [V] (por debajo de 0, ya que el eje está invertido) [14], entonces dicho proceso de reducción puede llevarse a cabo dado que es más positivo.

Por otro lado, se tiene que el potencial para el par [ $\text{OH}^-$ (ac)| $\bullet\text{OH}$ (ac)] (cuya semireacción es:  $\text{OH}^-$ (ac) +  $h\nu_{VB}^+ \rightarrow \bullet\text{OH}$ (ac)) corresponde a +1,77 [V] [15], que está por encima (es más negativo) de la banda de valencia del dióxido de Titanio (valor cercano a 3,2 [V]), por lo cual es también termodinámicamente factible. Con esto, las reacciones de fotocatalisis quedan como sigue [12], [16]:



**FIGURA 01.5. ENERGÍAS PARA VARIOS SEMICONDUCTORES EN ELECTROLITOS ACUOSOS A PH=1 [13]**

Hay que destacar también que la eficiencia del catalizador tiene mucho que ver con dichos potenciales. Por ejemplo, en el caso del dióxido de titanio, la oxidación del donador (es decir, la generación del radical hidroxilo por contacto con el hueco electrónico) se ve más favorecida que la reducción del aceptor, cuyo potencial, si bien es más positivo que la banda de conducción, se encuentra muy cerca de dicha banda. Por esto, se da que la concentración de

electrones y de huecos en la superficie no sea la misma, y eventualmente se produzca una recombinación de los electrones excitados, que se traduce en un peor rendimiento del catalizador, el cual es inversamente proporcional a la tasa de recombinación electrón-hueco [13].

Para el cálculo del band gap (que se mide generalmente en electronvolts [eV]) se hace uso de la espectroscopía de UV-visible DRS, del cual se extrae el perfil de absorción del material para un rango de longitud de onda, tal como se ve para el TiO<sub>2</sub> en la Figura 01.4. Luego, se hace uso de la ecuación de Tauc [17], [18]:

$$(\alpha * h * \nu)^2 = A * (h * \nu - E_g)$$

#### ECUACIÓN I

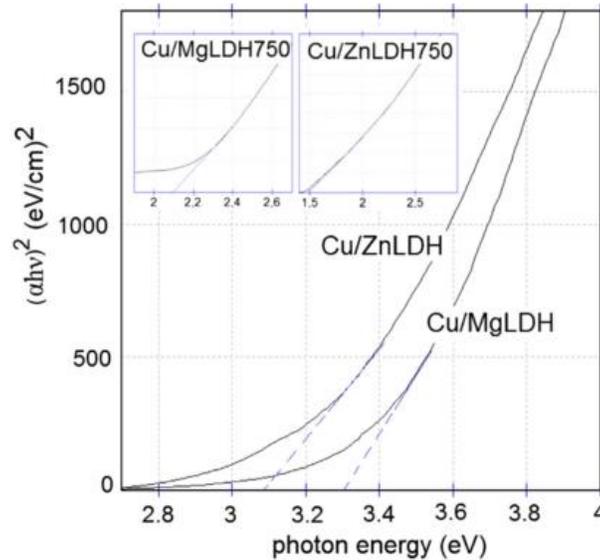
Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  corresponde a la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $A$  es una constante de proporcionalidad y  $E_g$  es el band gap. Posteriormente, con los datos obtenidos del ensayo de DRS se debe graficar  $h * \nu$ , es decir, la energía del fotón (eje abscisas) versus  $(\alpha * h * \nu)^2$  (eje ordenadas), donde ' $\alpha$ ' corresponde al valor de la absorción en unidades arbitrarias, y la energía del fotón (o  $h * \nu$ ) se calcula según la Ecuación II, en lo que se conoce como el 'Tauc plot' [19]:

$$E_{fotón} = h * \nu = \frac{h * c_{luz}}{\lambda}$$

#### ECUACIÓN II

Donde  $c_{luz}$  es la velocidad del fotón (que es igual a la velocidad de la luz), y  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón.

Finalmente, se dice que la recta que pasa por el punto de inflexión del 'Tauc plot', y con la pendiente de dicho punto, corresponde a la recta de la Ecuación I (si ' $x' = h * \nu$  e ' $y' = (\alpha * h * \nu)^2$ '), donde, para que el eje ' $y$ ' valga 0,  $h * \nu$  debe ser igual a  $E_g$  (i.e. la energía del fotón es igual al band gap) [18]. Esto se ve en la Figura 01.6.



**FIGURA 01.6. GRÁFICO DE  $E_{foton}$  vs  $(\alpha * E_{foton})^2$  UTILIZADO PARA CALCULAR EL BAND GAP DE UN SEMICONDUCTOR CON UNA TRANSICIÓN DIRECTA [19].**

A pesar de las buenas propiedades que posee el dióxido de Titanio en temas de fotodegradación, como lo son su estabilidad química, su alto poder oxidante y nula toxicidad, posee ciertas desventajas que se han intentado subsanar. Éstas tienen relación con la disminución en la eficiencia de la titania cuando la concentración de contaminante es baja, debido a su baja porosidad y adsorción. Por otro lado, el valor del band gap del  $\text{TiO}_2$  (3,2 [eV]) le permite únicamente alcanzar la excitación electrónica mediante el uso de luz UV, aprovechando solo una mínima parte del espectro solar. Debido a esto, es que existen investigaciones donde se dopa este semiconductor con otro material de modo de soslayar estas desventajas [20]. Por ejemplo, se dopa el dióxido de Titanio con partículas de Tungsteno, con la finalidad de distorsionar la estructura cristalina de la titania, reduciendo así el valor del band gap. Además, se fija este nuevo catalizador en un material arcilloso de manera de promover la adsorción del orgánico a degradar, en este caso, atrazina, un herbicida [20]. En otro estudio, se busca reducir el Cr (VI) mediante fotocatalisis con luz solar utilizando un  $\text{TiO}_2$  dopado con tres elementos distintos: Fe, N y C, llegando a la conclusión de que la razón en peso de Hierro y titania es crucial para la actividad catalítica, en donde el óptimo se encuentra en un 0,30wt% [21].

Además del óxido de titanio, otras investigaciones se han realizado en cuanto a degradación en el espectro UV, donde se tienen: nanoalambres de óxidos de cobre (I) y (II) que son sometidos a luz ultravioleta con la finalidad de

degradar azul de metileno y naranja de metilo, obteniéndose mejores resultados para el CuO [22]; partículas magnéticas de Fe, Ni y Co conjugadas con quitosano (un polímero natural), que exhiben muy buenas propiedades fotocatalíticas frente a radiación ultravioleta, y donde las partículas con hierro son las que poseen una mejor degradación de "bromophenol blue" [23]; degradación de "azure B" bajo luz UV, utilizando nanopartículas de ZnO con forma de ovillo, donde además se estudia el efecto del pH, dosis de catalizador y concentración del pigmento sobre la efectividad de las partículas [24]; un dopaje de partículas de óxido de zinc mediante partículas metálicas de plata, formando una heteroestructura porosa con forma de esponja donde se demuestra una mejoría en la eficiencia fotoeléctrica debido al dopaje [25]; nanopartículas de CdS y Ag/CdS inmovilizadas en un fotoreactor de flujo continuo para la degradación de pigmentos azo (presentan  $-N\equiv N-$ ), para lo cual tienen mucha importancia los modelos cinéticos debido a que el sistema opera en continuo [26]; entre otros.

Por otro lado, si bien no existe aún un catalizador comercial que presente características similares al  $TiO_2$  en el espectro visible, las investigaciones al respecto están bastante avanzadas. Dentro de las partículas que presentan excitación electrónica en el espectro visible se encuentran óxidos metálicos tales como el CuO,  $CuO_2$ , ZnO, entre otros [27]–[30].

Algunos de estos estudios muestran: 1) la utilización de materiales híbridos, donde se tiene la descomposición de naranja de metilo (pigmento orgánico) a través de un material compuesto de  $TiO_2$  y CuO soportados en láminas de óxido de grafeno reducido, logrando, mediante luz solar en conjunto con sonicación (mecanismo al cual llaman sonofotocatálisis), excelentes resultados [31]; 2) el dopaje de un semiconductor para mejorar su eficiencia fotocatalítica como se mostró con el  $TiO_2$ , destacando la síntesis de un nanocatalizador de CuO-ZnO, donde el dopaje del material con óxido de Cobre muestra mejores características fotocatalíticas que el ZnO solo para luz solar [28]; 3) compósitos poliméricos para degradación de orgánicos, como por ejemplo, polímeros de coordinación con Cobre incorporado que son capaces de degradar el pigmento "Rhodamine B" utilizando luz visible y peróxido de Hidrógeno [32]; 4) una mejora en la fotocatalisis utilizando morfologías específicas para los catalizadores, como la síntesis de esferas huecas de óxido de Cobre (I) con Cobre metálico mediante el uso del ultrasonido, las cuales poseen también muy buenas propiedades fotocatalíticas bajo el espectro visible [27]; entre otras.

### 01.3 Adsorción

La adsorción corresponde a un proceso donde un material atrae otros átomos, iones o moléculas a su superficie, dejándolas retenida. Dicha atracción puede ocurrir, por ejemplo, por interacciones electrostáticas entre el adsorbato (sustancia que es adsorbida) y el adsorbente (superficie que adsorbe).

La cantidad de partículas que serán adsorbidas dependerá de una serie de condiciones, tales como temperatura, pH, concentración de adsorbato, interacciones electrostáticas, área de contacto, entre otras. Para normalizar dicho fenómeno y poder cuantificarlo, es que aparecen modelos que buscan representar el proceso.

Una de las primeras ecuaciones que fue propuesta fue la isoterma de Freundlich, definida como:

$$q_e = k_F * c_e^{\frac{1}{n}}$$

**ECUACIÓN III**

Donde  $q_e$  corresponde a la masa que fue adsorbida por unidad de masa de adsorbente luego de alcanzado el equilibrio,  $c_e$  es la concentración en el equilibrio,  $k_F$  y  $n$  son constantes, y  $n$  guarda relación con la afinidad (o intensidad) de adsorción del adsorbente sobre la superficie, teniendo que para valores de  $0,1 < \frac{1}{n} < 0,5$  la adsorción es muy favorable, para  $0,5 < \frac{1}{n} < 1,0$  se pueden presentar ciertos problemas en la adsorción, y para  $1,0 < \frac{1}{n}$  la adsorción ya se torna desfavorable [33], [34].

Para obtener los parámetros de Freundlich se debe linealizar la Ecuación III de la siguiente forma:

$$\ln(q_e) = \ln(k) + \frac{1}{n} * \ln(c_e)$$

**ECUACIÓN IV**

Y luego para un set de datos, graficar  $\ln(c_e)$  v/s  $\ln(q_e)$ .

Por otro lado, se tiene la isoterma de Langmuir, que, en general, interpreta los datos de mejor manera que Freundlich, siempre y cuando la adsorción ocurra como una monocapa. Dicho modelo parte de la ecuación de equilibrio que ocurre entre el adsorbato y los sitios libres, que forman un sitio ocupado por la partícula. Desde ese equilibrio se obtiene la fórmula:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_L * p$$

#### ECUACIÓN V

Donde  $\theta$  representa una fracción molar de sitios ocupados en la superficie del adsorbente, y por ende  $1 - \theta$  correspondería a la de los sitios libres.  $K_L$  es una constante de equilibrio del proceso de adsorción (que se relaciona con la afinidad entre adsorbato y adsorbente), y  $p$  corresponde a la presión del gas que es adsorbido, y donde, de tenerse una solución, se puede cambiar por la concentración de dicha solución.

Luego, se tiene que  $\theta$  se relaciona con la cantidad de masa de partículas adsorbidas en la superficie proporcional a una constante que se designará como  $q_m$ , por ende  $q_e = q_m * \theta$ , y despejando  $q_e$  [33]:

$$q_e = \frac{q_m * K_L * c_e}{1 + K_L * c_e}$$

#### ECUACIÓN VI

Dividiendo por  $c_e$  en ambos lados e invirtiendo el resultado se llega a la siguiente linealización de Langmuir ampliamente ocupada en investigaciones sobre adsorción:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} + \frac{c_e}{q_m}$$

#### ECUACIÓN VII

Cuyos parámetros se obtienen de graficar  $\frac{c_e}{q_e}$  v/s  $c_e$ . Y donde  $q_m$  se define como la capacidad máxima de adsorción medida en miligramos de adsorbato por gramos de adsorbente  $\left[\frac{mg}{g}\right]$ , siendo el parámetro más importante a la hora de comparar la adsorción de un determinado compuesto en dos materiales distintos.

Finalmente, se puede conocer la fracción de sitios del adsorbente que efectivamente están siendo ocupados por moléculas de adsorbato, utilizando el valor del área específica del material, la cual es calculada mediante el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) directamente a través de un equipo especializado. Luego, la relación que se obtiene entre ambos, cuando el adsorbato alcanza su máxima capacidad de adsorción es [35]:

$$\theta = \frac{q_m * N_A * \sigma \times 10^{-20}}{S_{BET}}$$

### ECUACIÓN VIII

Donde,  $q_m$  ya fue mencionado, sin embargo, debe ir en unidades de [mol/g]  $N_A$  es el número de Avogadro,  $\sigma$  es la superficie ocupada por una molécula adsorbida (en [Å/molécula]), y  $S_{BET}$  al área específica del adsorbente.

Cuando se habla de adsorción de sustancias, uno de los primeros productos en los que se piensa es en el carbón activado, comúnmente utilizado en aparatos que filtran agua, con la finalidad de adsorber el exceso de cloro presente. Sin embargo, también ha sido investigado para adsorción de los mencionados pigmentos orgánicos, mostrando los siguientes resultados:

Isotherm models	MO			MV		
	283 K	303 K	323 K	283 K	303 K	323 K
<i>Langmuir</i>						
$q_m$ (mg/g)	238.10	217.39	212.77	476.19	500	526.32
$K_L$ (L/mg)	14.00	15.33	11.75	0.16	0.30	0.50
$R^2$	0.9760	0.9407	0.9814	0.8767	0.9107	0.9853

**FIGURA 01.7. PARÁMETROS ISOTÉRMICOS OBTENIDOS PARA LA ADSORCIÓN DE METHYL ORANGE Y METHYL VIOLET EN PAAC [36].**

El carbón activado, sintetizado a partir de una planta cuyo nombre científico es *Phragmites australis* (PAAC: *Phragmites australis* activated carbon), fue probado para adsorber naranjo de metilo (MO) y violeta de metilo (MV), catalogados como pigmentos aniónico y catiónico respectivamente. Los datos presentes en la Figura 01.7 indican, por ejemplo, que 1 gramo de carbón activado es capaz de adsorber 217 [mg] de naranjo de metilo (a temperatura ambiente).

Materiales capaces de adsorber pigmentos orgánicos han sido ampliamente estudiados, buscando mejorar sus capacidades de adsorción o ciertos aspectos en su uso. En base a esto, algunos estudios se enfocan en: 1) el retiro del catalizador luego de la adsorción, donde se presenta un compuesto magnético a base de Hierro y Cromo envuelto en quitosano estudiado para adsorción de MO, teniendo la particularidad de que sus propiedades magnéticas ayudan a la posterior remoción de las partículas [37]; 2) cambios en métodos de síntesis

para mejorar capacidades de adsorción, por ejemplo, la síntesis hidrotermal de microesferas de MoSe<sub>2</sub> cuya adsorción de MO fue comparado con el mismo material sintetizado en estado sólido, doblando su adsorción [34]; 3) comparaciones en la adsorción de pigmentos con distinta carga superficial, teniendo un material a base de bromuro de Plata sobre el cual se comprobó su capacidad de adsorción selectiva de pigmentos aniónicos por sobre los catiónicos [38]; 4) un análisis morfológico para explicar selectividad en la adsorción de pigmentos, como un material nano-poroso de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> con selectividad para remover colorantes catiónicos por sobre aniónicos [39]; 5) diferencias en la adsorción de pigmentos dado cambios en la estructura química de un mismo material, por ejemplo, la influencia del grado de oxidación en láminas de óxido de grafeno en la adsorción de azul de metileno (MB), pigmento catiónico [40]; entre otros.

La Tabla 01.1 resume los valores de adsorción máxima para los trabajos recientemente mencionados.

**TABLA 01.1. VALORES DE CAPACIDADES DE ADSORCIÓN MÁXIMA DE ALGUNOS ESTUDIOS.**

Material	Pigmento	$q_m \left[ \frac{mg}{g} \right]$	Fuente
<b>m-CS/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MIL-101</b>	MO	117	[37]
<b>Flower-like MoSe<sub>2</sub> microspheres</b>	MO	36,9	[34]
<b>Solid-state synthesized MoSe<sub>2</sub></b>	MO	15,6	
<b>AgBr–AgBr/CTAB Nanoparticles</b>	OG	91,4	[38]
	IC	139	
<b>porous-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> microcrystals</b>	MB	60,3	[39]
<b>Graphene oxide (10,5%-58%<sup>a</sup>)</b>	MB	41,8-599	[40]

<sup>a</sup> Grado de oxidación

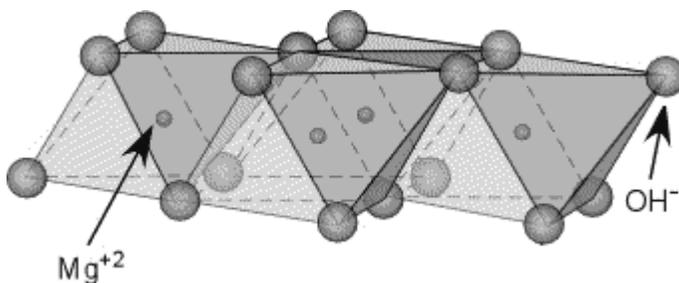
A modo de comparación, la adsorción, a diferencia de la fotocatalisis, no destruye la molécula que está adsorbiendo, lo cual, si bien parece ser una desventaja, puede resultar muy útil si se quisiera recuperar algún compuesto de un efluente para volver a utilizarlo. Además, la cinética de adsorción suele tener constantes de velocidad mayores que la del proceso de fotocatalisis para remoción de partículas [18], [41]–[45], además de no necesitar una fuente externa de excitación para ser activado. Por otro lado, para concentraciones muy elevadas de colorante, los procesos de fotocatalisis con luz solar se verán entorpecidos debido a que gran parte de la misma será absorbida por las moléculas orgánicas sin poder alcanzar la superficie del catalizador [46].

## 01.4 Hidróxidos Bilaminares (LDH)

Los compuestos mencionados tanto para fotocatalisis como para adsorción corresponden en general a óxidos metálicos, y aparecen también algunas sales neutras binarias. Sin embargo, existe un grupo de materiales que últimamente han atraído bastante atención debido a las amplias propiedades que poseen tanto en el área de catálisis como de fisicoquímica de superficies, soporte para catalizadores, aditivos, etcétera. Estas estructuras están formadas por hidróxidos metálicos con un ordenamiento laminar por capas, y son conocidos como hidróxidos bilaminares o LDH, siglas del nombre anglosajón: "Layered Double Hydroxides".

Los LDH representan una amplia familia de materiales inorgánicos y son prácticamente la única familia de estructuras laminares con carga positiva y contraiones interlaminares capaces de ser intercambiados mediante intercambio iónico.

Antes de ser conocidos como LDH, se les llamaba "Hydrotalcite-like compounds" (HTlc), debido a que su estructura cristalina es igual a la del mineral hidrotalcita. Para entender la estructura laminar de este material se debe comenzar desde el hidróxido de Magnesio  $Mg(OH)_2$ , donde el Magnesio se encuentra en sitios octaédricos formando un mineral llamado brucita, como muestra la Figura 01.8.



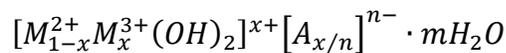
**FIGURA 01.8. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA BRUCITA ( $Mg(OH)_2$ ).**

Cuando estos átomos de Magnesio van siendo reemplazados por Aluminio, que posee una valencia mayor al Magnesio, produce una descompensación de carga que se equilibra mediante la interacción de las láminas con aniones, formando una bicapa con sus respectivos contraiones entremedio. Cuando esto ocurre en la naturaleza, el anión que se intercala es un carbonato, formándose de esta manera la hidrotalcita, un mineral bastante escaso, que,

sin embargo, puede ser fácilmente sintetizado en el laboratorio, y cuya fórmula molecular es  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  [47].

Por consiguiente, cuando se habla de HTlc, se habla de materiales que estructuralmente son como la hidrotalcita, es decir, están compuestos por metales di y trivalentes que conforman una red bidimensional. Además, poseen grupos hidroxilos alineados en el eje transversal, mientras entre las láminas se alojan los aniones correspondientes, generalmente, a la sal del metal utilizado para la conformación del material, además de moléculas de agua. Hoy, estos materiales poseen el nombre más genérico de LDH. La Figura 01.9 permite aclarar de mejor manera cómo se ubica cada átomo en la estructura cristalina.

Como se mencionó anteriormente, las estructuras LDH están compuestas de un metal divalente ( $M^{2+}$ ) y otro trivalente ( $M^{3+}$ ), y poseen una fórmula general establecida:



Donde el valor de  $x$ , corresponde a:

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}}$$

ECUACIÓN IX

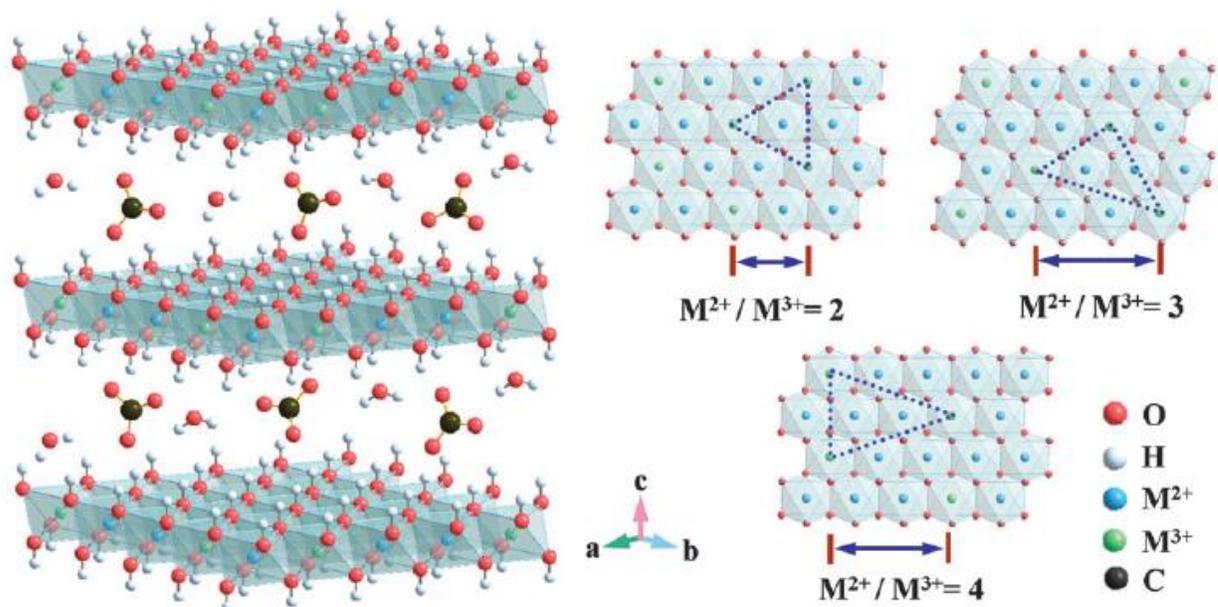


FIGURA 01.9. ESTRUCTURA EN 3D Y ORIENTACIÓN ESPACIAL DE LOS COMPUESTOS LDH [48]

Según literatura, este parámetro debe tomar valores entre 0,20-0,33, esto de modo de que la red laminar no pierda su estructura, ya que, por ejemplo, sobre este valor serán necesarios enlaces  $M^{3+}-O-M^{3+}$ , los cuales son desfavorables desde el punto de vista de la repulsión de cargas [49]. Sin embargo existen trabajos donde se han efectuado síntesis de LDH con valores fuera de ese rango, tan bajos como 0,07 para LDHs de Magnesio y Galio intercalado con iones carbonato [50] hasta valores de 0,5 para un compuesto de Fe(II)-Fe(III) también con  $CO_3^{3-}$  como contraion sintetizado con electroquímica [51]. A pesar de estos estudios, se dice que varios de los materiales reportados con valores de  $x$  poco usuales y fuera del rango mencionado, probablemente no correspondan a fases puras de LDH y pueden presentarse formas oxidadas de algunos metales [49].

El principal análisis de caracterización que se le debe hacer a un LDH es el de difracción de rayos X, y se debe considerar que la celda unitaria de estas estructuras se asocia a una hexagonal, y por ende sus parámetros de red ( $a'$  y  $c'$ , que pueden ser observados en la Figura 01.10) pueden ser calculados a partir de la siguiente fórmula, y considerando el plano cristalino cuyos índices de Miller son (hkl):

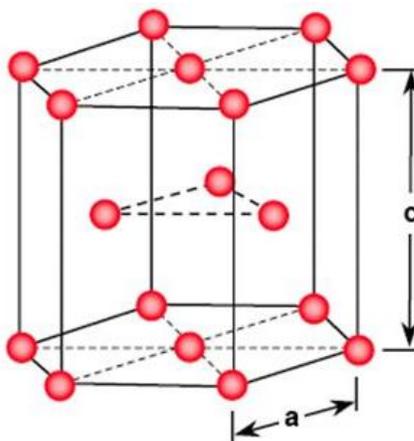
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + h * k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

**ECUACIÓN X**

Donde 'd' es calculado de la ley de Bragg:

$$\lambda = 2 * d_{(hkl)} * \text{sen} \left( \frac{2\theta_{(hkl)}}{2} \right)$$

**ECUACIÓN XI**

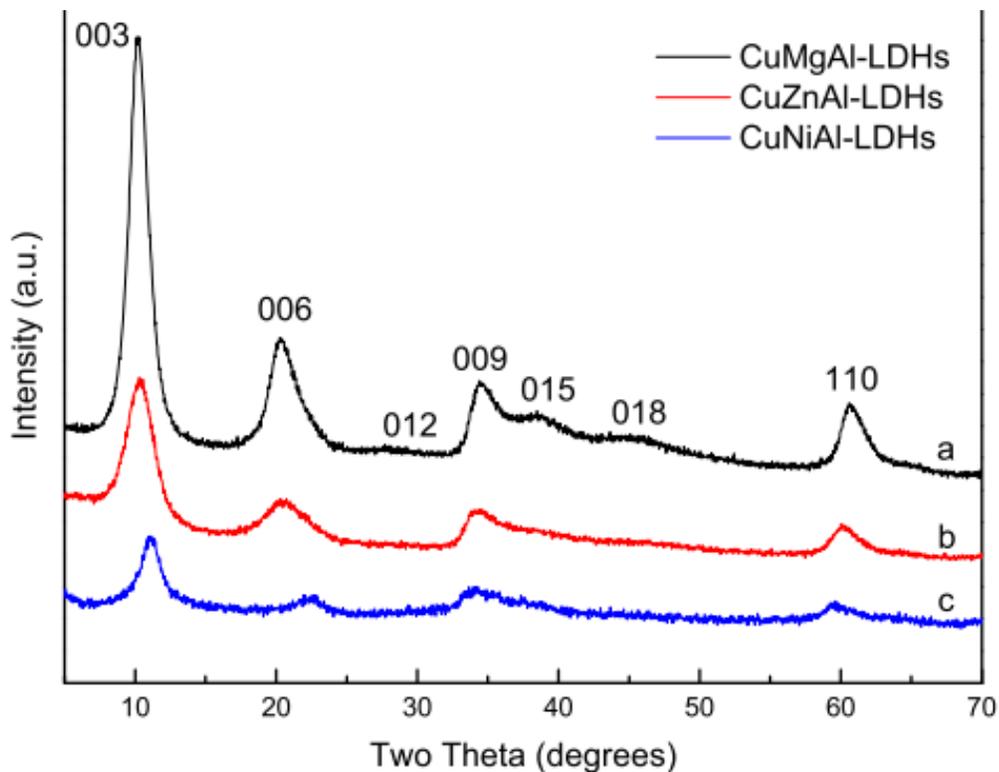


**FIGURA 01.10. CELDA UNITARIA HEXAGONAL COMPACTA Y SUS PARÁMETROS DE RED.**

Luego, se deben tener en cuenta dos principales tipos de reflexiones [49]:

- Un *peak* de bajo ángulo (rodeando los  $2\theta=10^\circ$ ) que representa la distancia interplanar del compuesto laminar, la cual estará definida por el anión que se encuentre compensando la carga superficial positiva. Este *peak* corresponde generalmente al plano cristalino (003), y a partir del ángulo  $2\theta$ , la distancia interplanar ( $c$ ), utilizando la Ecuación X y la Ecuación XI. Para LDHs, este valor de ' $c$ ' considera la distancia asociada a una lámina de hidróxidos más la distancia interlaminar.
- Un *peak* de alto ángulo (rodeando los  $2\theta=60^\circ$ ) que corresponde al plano cristalino (110) y a partir del cual se puede calcular el parámetro de red ' $a$ ' de la celda hexagonal que está relacionada con el radio de los cationes unidos en la lámina de hidróxidos.

La Figura 01.11 presenta un típico patrón de difracción de rayos X para estos hidróxidos laminares, donde además de las reflexiones mencionadas se observan *peaks* en ángulos intermedios que corresponden a la familia de planos (01l) o (10l), y pueden ser utilizados para determinar el patrón de apilamiento de las láminas, el cuál no será relevante en este trabajo.



**FIGURA 01.11. PATRÓN XRD PARA (A) CuMgAl-LDHs (B) CuZnAl-LDHs Y (C) CuNiAl-LDHs [52].**

Por otro lado, una característica única en estos materiales radica en las estructuras que forma al ser calcinados. Cuando esto ocurre (para temperaturas entre 400-600°C), los hidróxidos metálicos pasan a formar óxidos de los mismos metales, mientras que el anión que se encuentra entre las láminas, junto con las moléculas de agua, van desapareciendo, por lo cual la estructura bilaminar se pierde. Sin embargo, estas láminas similares a la brucita mantienen su morfología, es decir, quedan como láminas de óxidos metálicos desordenadas, que además, tienen la particular capacidad de recuperar la estructura de la hidrotalcita en presencia de una solución aniónica, a lo que se le llama "efecto de memoria" [53].

Como se mencionó, los LDHs poseen muy buenas propiedades como fotocatalizadores y como adsorbentes, por lo cual pueden ser utilizados para tratamientos de efluentes contaminados, por ejemplo, con pigmentos provenientes de la industria textil.

#### 01.4.1 LDH en fotocatalisis

Con anterioridad se habló de una serie de materiales capaces de ser excitados electrónicamente tanto por radiación ultravioleta como por luz visible. Pero además de los ya mencionados (óxidos metálicos en su mayoría), existen múltiples investigaciones que hablan de la actividad fotocatalítica de los LDH.

En principio, estos compuestos fueron muy estudiados en cuanto a sus propiedades catalíticas enfocadas en catálisis heterogénea, debido a dos factores: la alta cantidad de sitios básicos, que promueven reacciones catalíticas iniciadas por interacciones ácido-base seguidas de ciclos catalíticos, donde el reactante actúa como ácido frente al catalizador básico [54]; y por otro lado la presencia de dos o más metales ordenados homogéneamente en la capa con estructura de brucita, donde una de ellos corresponde a un metal de transición, que puede derivar en una alta actividad catalítica [48].

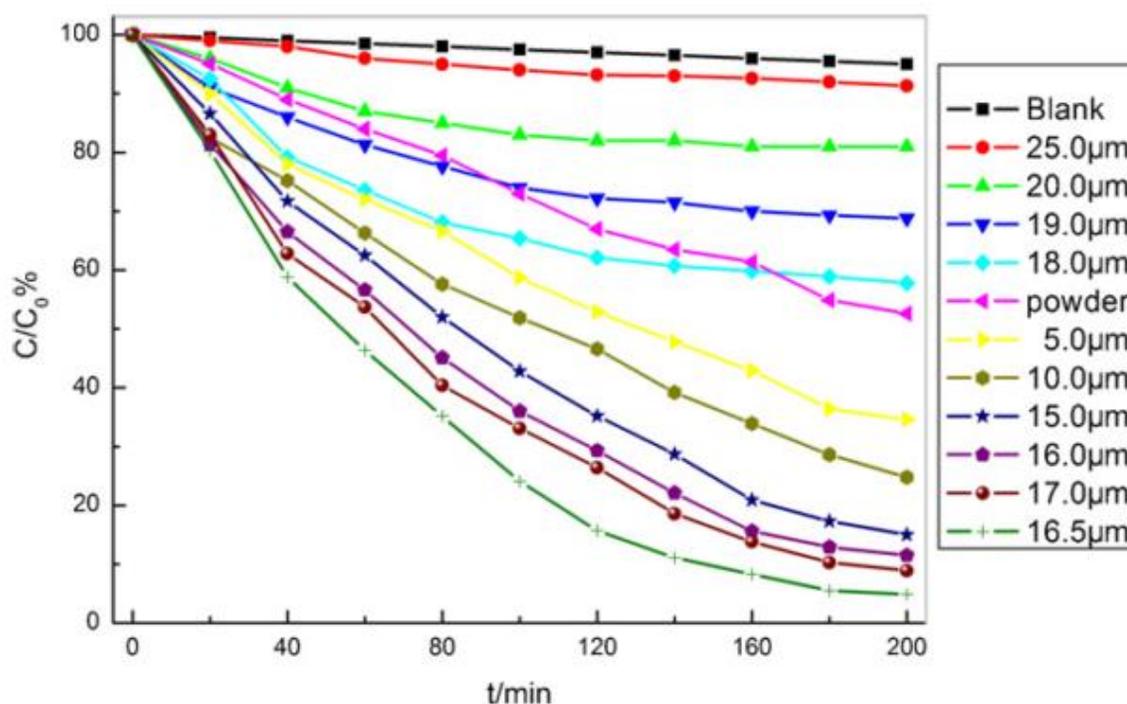
Sin embargo, dadas las propiedades catalíticas de los LDH, sus propiedades fotocatalíticas fueron ignoradas por mucho tiempo. En términos de mecanismo, un LDH puede ser entendido como un semiconductor dopado, donde, por ejemplo, una de estas estructuras que contenga Titanio, puede actuar fotocatalíticamente como lo hace el óxido de Titanio, pero con un dopante que se encuentra estructuralmente ordenado dentro de la red, en posiciones bien definidas [55]. Esta propiedad puede ser aprovechada para eliminación de contaminantes orgánicos, para la reducción u oxidación del agua para

obtención de  $H_{2(g)}$  u  $O_{2(g)}$  respectivamente como también para la reducción de  $CO_2$  a  $CO$ , metanol y otras especies orgánicas.

#### 01.4.1.1 LDH con dos metales

Se estudió el desempeño de CuCr-LDH comparando el método convencional de preparación con un método de "electrophoretic deposition" [43], dejando las láminas de LDH soportadas sobre un sustrato de Cobre.

Además de lograr obtener una película de grosor controlado a partir del voltaje utilizado en el proceso, el trabajo determina que existe un grosor óptimo que presenta un desempeño cuantitativamente superior al del polvo sin soportar como se aprecia en la Figura 01.12. La explicación de esto se basa en que, al tener el catalizador en polvo, dichas partículas se pueden aglomerar, disminuyendo, así, la cantidad de partículas que están siendo irradiadas por luz, comparadas con las láminas de LDH soportadas, las cuales, además de poseer mayor área superficial, presentan sus microcristales orientados en una misma dirección sobre el soporte.



**FIGURA 01.12. FOTODEGRADACIÓN DE 2,4,6-TCP BAJO IRRADIACIÓN DE LUZ VISIBLE ( $\lambda > 400\text{NM}$ ) [43]**

Cabe consignar también que la película de 16,5 μm, que presenta el rendimiento óptimo, tiene un área superficial hasta 3 veces mayor al LDH en

polvo, sin embargo, la película de 25µm posee un área superficial BET similar al mismo polvo. Si se ve el gráfico y se relaciona con el parámetro recién mencionado se llega a la conclusión de que el área disponible del catalizador es fundamental a la hora de buscar una mayor eficiencia en la degradación de compuesto orgánicos y por ende en la fotoactividad del material.

Otra conclusión relevante de la investigación es el análisis que se hace sobre la estabilidad de la película de LDH soportada. Si uno piensa en estos compuestos para tratamientos de agua, de inmediato piensa en los efectos que puede tener el desprendimiento de iones de Cromo desde el catalizador hacia el agua (lixiviación) y esto es justamente lo que se compara. Según dice en el texto, luego de 6 ciclos de reacción, el CuCr-LDH en polvo deja una concentración de Cromo en el agua de 12,9ppm, valor altamente tóxico, considerando que la regulación de la US EPA establece un límite máximo de 0,1ppm de Cromo total (es decir, considerando todos sus estados de oxidación) [56]. Por su parte, para la muestra soportada dicho valor fue de solamente 0,076ppm, lo que representa un 0,5% del valor anterior. Por ende, soportar estos materiales supone una gran alternativa para tener catalizadores estables, y reciclables a futuro.

En otro estudio, se sintetizaron, para generación de  $O_{2(g)}$ , distintos LDH con Zinc como metal divalente, y utilizando Cromo, Titanio y Cesio como el otro elemento metálico, donde estos dos últimos corresponden a metales tetravalentes, los cuales requirieron de un método distinto de síntesis.

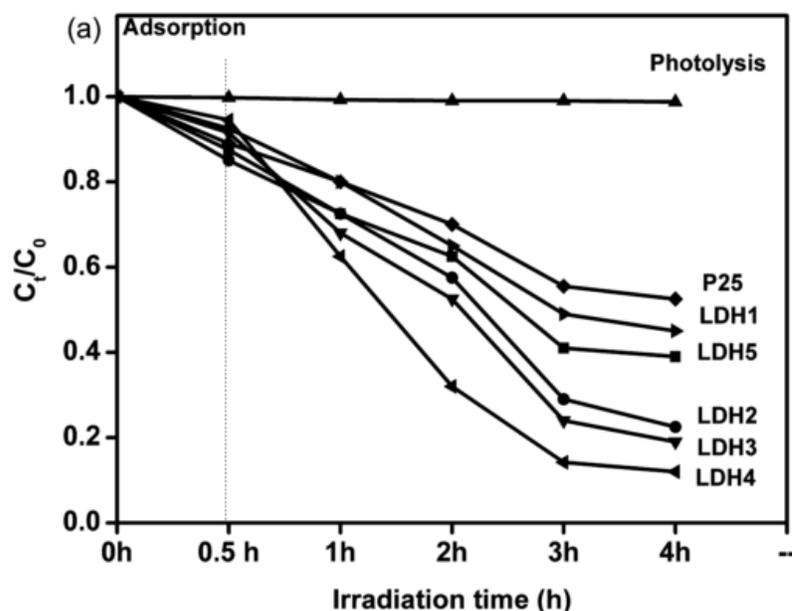
Aquel con mejores resultados fue el ZnCr-LDH debido a la mayor absorción que presentó este material en el espectro visible, mediante reflectancia difusa. Estos resultados fueron comparados con un material ampliamente ocupado como fotocatalizador para generación de oxígeno ( $WO_3$ ), el cual presenta una eficiencia 0,61 veces menor a la del LDH con mayor eficiencia sintetizado en el estudio citado. Esto se atribuye principalmente a la capacidad del LDH de adsorber moléculas de agua entre láminas y sobre la superficie de éstas [55].

#### 01.4.1.2 LDH con tres metales

En la investigación asociada a la Figura 01.11 se analiza la producción de metanol a partir de  $CO_2$  presente en el agua utilizando luz solar. Aquel con mejor rendimiento, utilizando luz visible, es la estructura dopada con Ni según los ensayos de concentración de metanol. Esto se condice con las propiedades que se encontraron para cada material, donde el CuNiAl tiene un menor band

gap (que está asociado a una mayor longitud de onda máxima de absorción) y mayor área superficial.

Otra investigación similar, usa como metal divalente extra al Cobalto, incorporándolo en una red LDH de Cu/Cr [57]. De la caracterización mediante difracción de rayos X se observa un cambio en el parámetro de red de la estructura cristalina a medida que se le agrega  $\text{Co}^{2+}$ . Dicho valor aumenta a medida que crece el porcentaje de Cobalto debido a que su radio iónico es mayor al del  $\text{Cu}^{2+}$ , lo cual, además, comprueba que los átomos de Co están sustituyendo átomos de Cobre en la red principal. En esta investigación se estudia la degradación del verde de metilo, utilizando luz directamente del sol. Como se observa en la Figura 01.13, cada uno de los LDH sintetizados posee una mayor eficacia de degradación que la Degussa P25 cuando se utiliza luz visible, y donde se tiene una razón óptima de  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ . Además, se prueba que dicha degradación sigue una pseudo-cinética de primer orden.

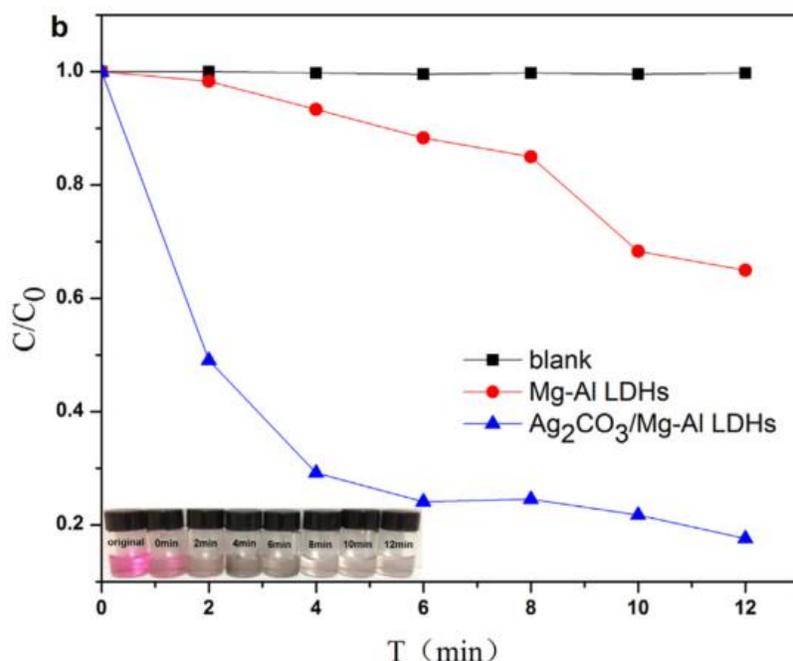


**FIGURA 01.13. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE MG DISUELTO SOBRE CADA LDH [57].**

#### 01.4.1.3 Otros LDH para fotocatalisis

Se tienen además de LDH donde se varía la naturaleza de los metales, o se adiciona un metal extra a la red, otro tipo de modificaciones que se les pueden aplicar, como, por ejemplo, doparlos con algún otro tipo de partículas, o modificar el anión que se encuentra intercalado.

Por ejemplo, mediante un método reportado, se sintetizaron LDH de Mg-Al agrupados como una estructura 3D en forma de flor para analizar sus propiedades fotocatalíticas en el espectro visible, buscando mejorar dicha propiedad mediante la adición de nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (un material prometedor en cuanto a su bajo band gap, pero con una inestable morfología que impide su adecuada implementación en sistemas de fotodegradación). Como resultado, el LDH logra estabilizar las nanopartículas de carbonato de Plata, evitando su usual aglomeración, y aumentando sustancialmente la fotodegradación del pigmento orgánico, como se ve en la Figura 01.14.



**FIGURA 01.14. FOTODEGRADACIÓN DEL PIGMENTO ANIÓNICO X-3B PARA LOS DISTINTOS PRODUCTOS SINTETIZADOS, SOMETIDOS A LUZ VISIBLE [58].**

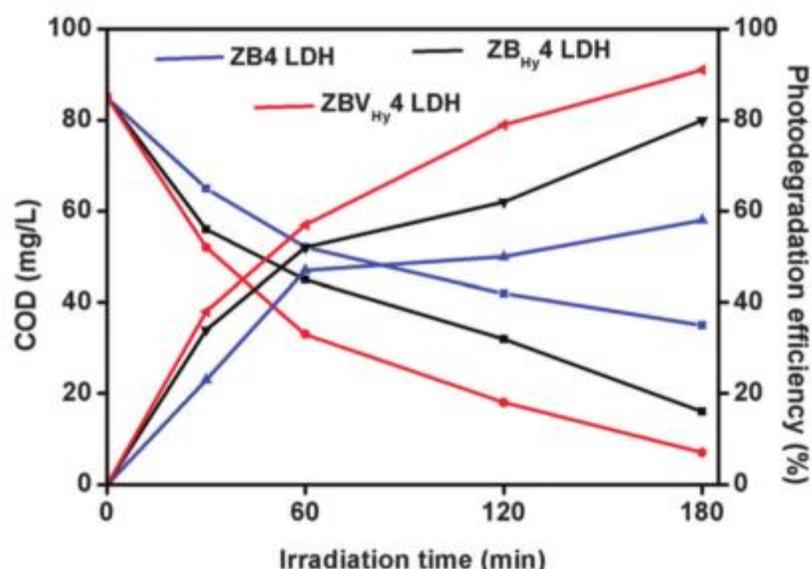
Según el estudio, este incremento en la fotodegradación está relacionado, primero, con la actividad de las nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  que se logran estabilizar sobre la superficie del LDH, y además la capacidad de las mismas de mejorar la eficiencia de separación del par hueco-electrón fotogenerado de modo de evitar la recombinación de los mismos.

Por otro lado, con respecto al cambio de anión, se estudió el efecto de éste sobre las propiedades fotocatalíticas del material.

Un LDH hecho a partir de Zinc (II) y Bismuto (III) fue sintetizado mediante un método hidrotermal e intercalado por aniones carbonato. Posteriormente, se reemplazaron estos carbonatos por decavanadato ( $\text{V}_{10}\text{O}_{26}^{6-}$ ) obtenido a partir

de  $\text{NaVO}_3$ , el cual al introducirse en la estructura aumenta el parámetro de red 'c' al ser una molécula más grande, lo cual es comprobado en la investigación. La incorporación de este anión provoca una disminución del band gap de 2,95 [eV] a 2,25 [eV].

Esta reducción de la energía entre la banda de valencia y de conducción genera un aumento en la capacidad de fotodegradación de MG, tal como muestra la Figura 01.15 [44], donde ZB4 es el LDH sintetizado mediante el método clásico, ZB<sub>Hy</sub>4 es el LDH sintetizado mediante un método hidrotérmal, y ZBV<sub>Hy</sub>4 es como el último pero con el cambio de anión.



**FIGURA 01.15. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE VERDE DE METILO (MG) POR LOS DISTINTOS LDH SINTETIZADOS [44].**

De los estudios mostrados, se logra apreciar la importancia que posee la presencia de metales de transición en la estructura del LDH si se quiere tener un material que sea energéticamente excitable, y logre degradar de esta forma compuestos orgánicos disueltos. En especial, se destaca la presencia del Cobre como metal divalente y/o el Cromo como trivalente.

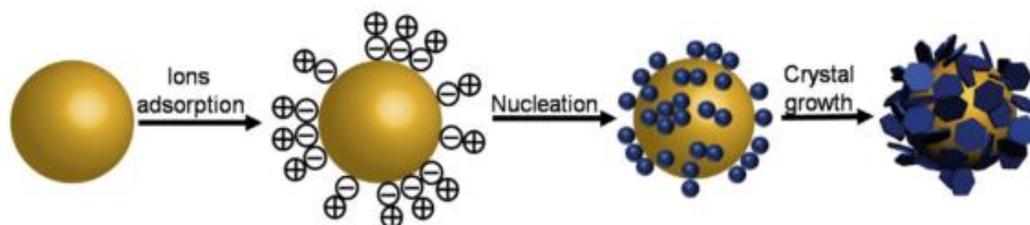
#### 01.4.2 LDH en adsorción

Además de utilizar la actividad fotocatalítica de los LDH como mecanismo de eliminación de pigmentos orgánicos, también se pueden usar las buenas propiedades de adsorción que poseen estos materiales.

Estas propiedades se basan principalmente en la alta capacidad de los LDH de efectuar intercambio iónico, ligado también a su alta área específica. Por otro lado, al ser calcinados, los LDH poseen la cualidad de mantener una estructura laminar, pero sin aniones entre láminas, es decir, láminas aisladas de óxidos metálicos. Estas láminas calcinadas, al ponerse en solución acuosa recuperan la estructura bilaminar original de los LDH (manteniéndose como óxidos), por lo cual, si se ponen en presencia de un pigmento orgánico, dicho colorante se intercalará entre las láminas como si fuera el contraion que equilibra la carga. El fenómeno de adsorción en LDH suele seguir de buena manera el modelo de la isoterma de Langmuir y generalmente se rige según una cinética de segundo orden [16]. Además, los principales estudios relacionados a adsorción de LDH se reparten en LDH calcinados y LDH sin calcinar.

#### 01.4.2.1 LDH sin calcinar

El LDH más común, con Magnesio y Aluminio como metales di y trivalentes fue sintetizado en un medio con microesferas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en la solución, con lo cual se forman los cristales de hidrotalcita alrededor del óxido férrico-ferroso, conformando esferas magnéticas como muestra la Figura 01.16.



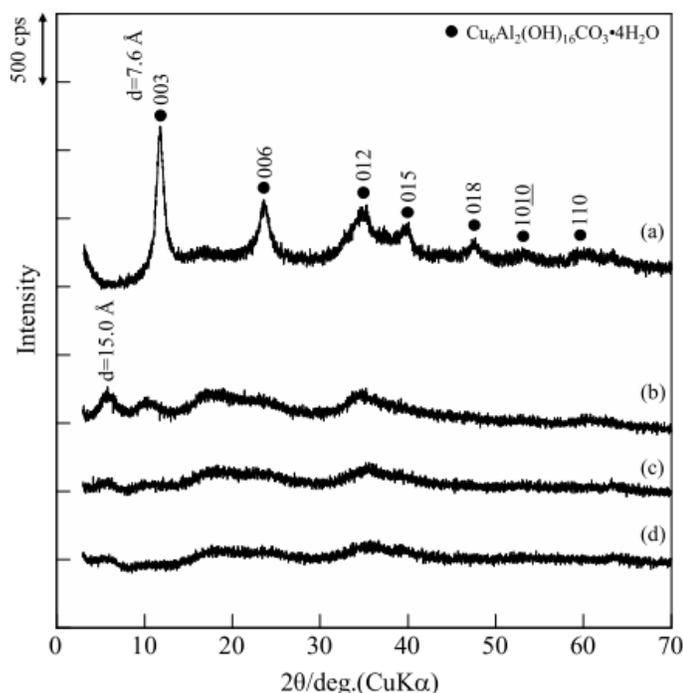
**FIGURA 01.16. ESQUEMA DE LA SÍNTESIS DE MICROESFERAS POROSAS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MgAl-LDH [59].**

La adsorción del pigmento Congo Red (CR) fue estudiado para este caso, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 813 [mg/g] que se compara dentro del mismo trabajo con la adsorción para el MgAl-LDH (misma síntesis, pero sin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que posee un valor de 520 [mg/g]. Por otro lado, más allá de haber aumentado el valor de la capacidad de adsorción del material, estas esferas magnéticas poseen la ventaja de que, una vez utilizadas para adsorber, pueden ser retiradas de la solución con mayor facilidad con la ayuda de un material imantado [59].

También hay estudios de LDH utilizados para adsorción, con Cobre como metal divalente, en lugar de Magnesio, donde en un método típico de síntesis de LDH, se consigue un material con una capacidad máxima de adsorción de 361

[mg/g] para violeta de metilo y cuya adsorción se rige según una cinética de segundo orden [60].

En otro estudio, en un LDH formado también por Cobre y Aluminio, se intercalan moléculas orgánicas (una muestra con *1-naphthol-3,8-disulfonate* y otra con *dodecyl sulfate*) en reemplazo del carbonato utilizados para la extracción de moléculas orgánicas derivadas de fenoles, aprovechando las interacciones de dichas moléculas orgánicas con los grupos aromáticos. En la Figura 01.17 se ve como aparece un *peak* de bajo ángulo correspondiente al plano (003) al reemplazar el  $\text{CO}_3^{2-}$  por una molécula más grande [61].



**FIGURA 01.17. DRX PARA (A) CuAl-LDH INTERCALADO POR  $\text{CO}_3^{2-}$ , Y CuAl-LDH INTERCALADOS POR 1-N-3,8-DS PREPARADOS DE SOLUCIONES A (B) PH 8,0 (C) PH 9,0 (D) PH 10,0 [61].**

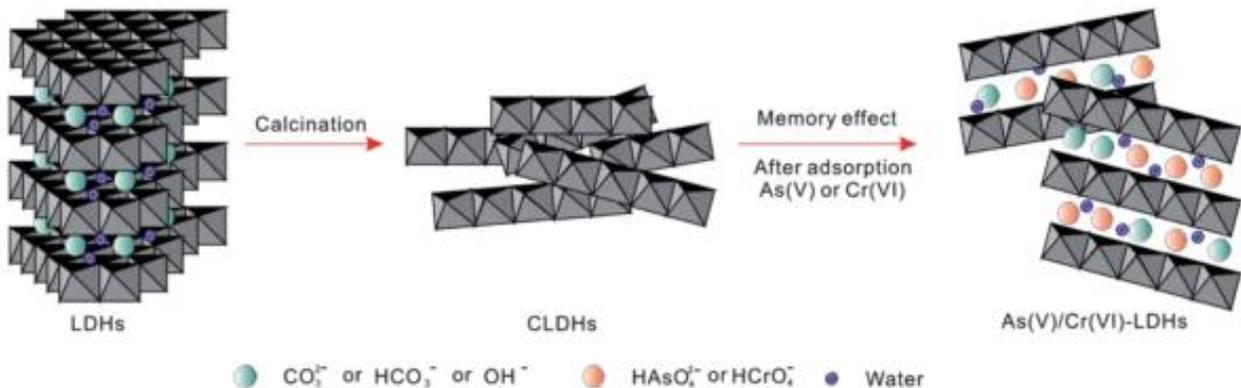
Por otro lado, también utilizando Cobre, pero con Hierro como metal trivalente, se sintetiza un LDH para remover *2,4-dichlorophenoxyacetic acid* (un pesticida), concluyendo que la adsorción no ocurre, en este caso, mediante la intercalación de la molécula orgánica entre las láminas, sino que ocurre solamente en la superficie del LDH. El estudio utiliza los modelos tanto de Langmuir como de Freundlich variando parámetros como el pH y la temperatura, y también efectúa un estudio de la cinética que sigue la adsorción del ácido carboxílico en cuestión [62].

### 01.4.2.2 LDH calcinados

Un LDH de Mg/Al con estructura tridimensional en forma de flor fue probado para remoción de As(V) y Cr(VI), el cual, luego de ser calcinado mantuvo dicha estructura. Para efectuar una correcta adsorción de los iones metálicos, el pH de las soluciones fue ajustado a uno neutro ( $6,5-7,0 \pm 0,2$ ), de modo de que se generen los aniones  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{HCrO}_4^-$  respectivamente.

De la linealización de la isoterma de Langmuir se extrae que la capacidad máxima de adsorción del material corresponde a 216,45 y 188,32 [mg/g] para el Arsénico y el Cromo, respectivamente.

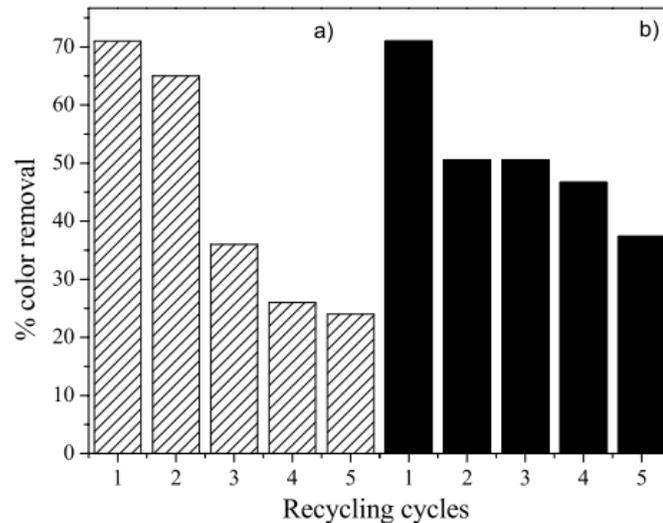
El estudio también propone el mecanismo de adsorción que se efectúa con los LDH calcinados, siguiendo la teoría ya mencionada sobre el efecto de memoria que poseen estos materiales. El mecanismo se puede apreciar en la Figura 01.18, donde la imagen de la izquierda representa el LDH, que luego de ser calcinado pasa a formar láminas desordenadas, esta vez, de óxidos (imagen central). Finalmente, la imagen de la derecha representa el efecto descrito de recuperación de la estructura bilaminar de la hidrotalcita, donde las láminas de óxidos están intercaladas por las moléculas aniónicas que se están retirando de la solución.



**FIGURA 01.18. MECANISMO PROPUESTO PARA LA ADSORCIÓN DE AS(V) Y CR(VI) SOBRE LDH CALCINADOS [63].**

Para otro LDH calcinado de Magnesio y Aluminio, se estudió la eficiencia de remoción de color y de materia orgánica (medida como COD: *chemical oxygen demand*) desde efluentes de la industria textil tratados biológicamente (BTE03) y sin tratar (RTE03). Este LDH alcanza capacidades de adsorción máxima de COD de 102,9 y 39,1 [mg/g] para efluentes BTE03 y RTE03 respectivamente. El estudio también evalúa la reciclabilidad de estos

compuestos, para lo cual se vio como disminuye la coloración del efluente luego de reutilizar estos cerámicos por hasta 5 ciclos. Para regenerar el material, luego de haber adsorbido se sometió a una calcinación a 500°C de modo de eliminar los compuestos orgánicos que hayan sido adsorbidos. Los resultados de esto se ven en la Figura 01.19.



**FIGURA 01.19. PÉRDIDA DE LA EFICIENCIA EN LA REMOCIÓN DE COLOR LUEGO DE CADA CICLO DE ADSORCIÓN-REGENERACIÓN PARA LDH SOBRE EFLUENTES TRATADOS PREVIAMENTE (A) Y SIN TRATAR (B) [64].**

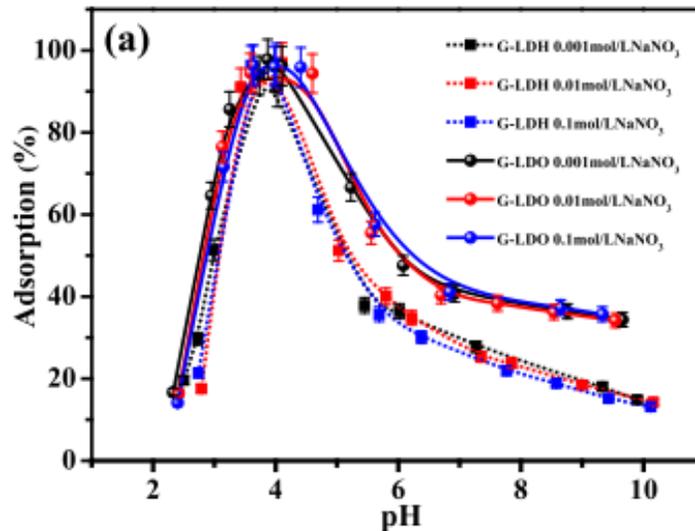
La causa de la disminución de remoción de color se debe a que existen pigmentos tipo azo, ya mencionados, que no son degradados por completo a 500°C y por ende el LDH queda con sitios ocupados luego de ser regenerado [64].

#### 01.4.2.3 Otros LDH para adsorción

Además, se han estudiado, para adsorción, distintas modificaciones en LDH calcinados y sin calcinar, tanto en los métodos de síntesis como en la incorporación de algún otro material para formar un compuesto.

En base a esto, se sintetiza un LDH de Magnesio y Aluminio mediante un método hidrotérmico, y modificado mediante la adición de glicerina, consiguiendo alcanzar una capacidad de adsorción máxima de 1062 [mg/g] de naranja de metilo para el material calcinado (el mismo, sin calcinar presenta un  $q_m = 443 \left[ \frac{mg}{g} \right]$ ), de los más altos reportados. Además, fue estudiado el efecto del pH sobre las capacidades de adsorción del material, donde se observa a partir de la Figura 01.20, que existe un pH óptimo de funcionamiento de estos compuestos, debido básicamente a que estos procesos de adsorción ocurren

gracias a atracciones electrostáticas, las cuales van variando en su fuerza según cambia la carga superficial del LDH y la carga del mismo adsorbato al cambiar la concentración de protones en la solución [41].



**FIGURA 01.20. EFECTO DEL PH EN LA ADSORCIÓN DE MO EN G-LDH Y G-LDO** [41].

Por último, distintos estudios se han realizado sobre el soporte de LDH en otros materiales, por ejemplo, en grafeno, material bidimensional compuesto por una lámina átomos de Carbono enlazados entre ellos con hibridación  $sp^2$  [65]. En relación a esto, se estudia la adsorción del catión de Cr(VI) sobre LDH de MgAl cuyos cristales crecieron sobre la superficie de grafeno oxidado (GO), que es como el grafeno, pero con grupos funcionales que contienen Oxígeno. Los resultados de este estudio indican que la adsorción de Cromo llega a 183 [mg/g], valor que se asemeja bastante al mostrado anteriormente que corresponde al LDH sintetizado con estructura de flor [63] pero que es mayor que el reportado en el mismo estudio para el MgAl-LDH 'virgen', el cual es reportado en 128 [mg/g]. Como se señala en esta investigación, la nucleación y posterior crecimiento del cristal de LDH, al producirse sobre el GO, se produce en direcciones específicas, lo cual mejora la difusión del catión de cromo hacia la superficie del LDH [65]. Además, a diferencia del LDH sin GO, a medida que aumenta el pH, la adsorción disminuye, por lo cual el mejor resultado se obtuvo al menor pH testado ( $pH=2$ ), y no posee un óptimo como en los casos analizados anteriormente.

## 02. OBJETIVOS

### 01.5.1 Objetivo general

Sintetizar y analizar cuantitativamente el desempeño de hidróxidos bilaminares (LDH) de Cobre, puros y soportados en grafeno, en la degradación fotocatalítica y adsorción de pigmentos orgánicos.

Para cumplir dicho objetivo se requieren una serie de pasos previos, los cuales se presentan como objetivos específicos para el trabajo de título.

### 01.5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar LDH a partir de sales de Cobre, con algún metal trivalente (Cr, Al) y también incorporando otro metal divalente (Co).
- Caracterizar mediante BET, XRD y SEM los materiales cerámicos sintetizados de modo de poder comprobar tanto su composición como su estructura cristalina y morfología.
- Determinar propiedades eléctricas a través de UV-vis DRS para calcular el band gap.
- Cuantificar el desempeño de las láminas en degradación de naranja de metilo utilizando luz UV y luz visible como fuentes de energéticas para la excitación electrónica, así como también la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados utilizando los modelos planteados.
- Soportar las láminas sobre grafeno y realizar nuevamente una caracterización del material y determinar su desempeño como adsorbente de naranja de metilo.
- Evaluar la reciclabilidad del material y su rendimiento luego de más de un ciclo de adsorción.

## 03. MATERIALES Y METODOLOGÍAS

### 03.1 Materiales

Los materiales ocupados en el presente trabajo corresponden a reactivos de grado analítico y no fueron purificados. Éstos se muestran en la Tabla 03.1.

**TABLA 03.1. REACTIVOS UTILIZADOS**

Reactivo	Procedencia	Masa molar [g/mol]
<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	Sigma-Aldrich	241,6
<b>Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O</b>	Sigma-Aldrich	375,1
<b>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	Sigma-Aldrich	291,0
<b>Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O</b>	Sigma-Aldrich	400,2
<b>NaOH</b>	Merck	40,00
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Sigma-Aldrich	106,0
<b>Methyl Orange</b>	Sigma-Aldrich	327,3

Además de éstos, se utilizaron dos materiales ya sintetizados. Óxido de grafeno, sintetizado mediante el método de Hummers [66] y dióxido de Titanio traído desde la Universidad de Santiago de Chile.

### 03.2 Equipos

Para observar las fases cristalinas de los compuestos se obtuvieron los difractogramas de un difractómetro de rayos X de polvo marca Bruker modelo D8 Advance con una radiación de CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,56$  [Å]). Se observó la morfología de los compuestos utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo FEI - Inspect F50 operando a una energía entre 10 y 20 [kV]. Para poder cuantificar la concentración de pigmento en las muestras se utilizó un equipo de UV visible Rayleigh UV-1601, y para el cálculo del band gap de los materiales se hizo uso de un equipo de reflectancia difusa (DRS) PerkinElmer modelo Lambda 650. El área específica de los polvos sintetizados se calculó usando un Quantachrome NOVA 1000e.

Para las pruebas de fotocatalisis se utilizó una lámpara UV de marca UVP modelo Blak-Ray® B-100<sup>a</sup>, con una potencia de 100W en una longitud de onda de 365 [nm], además de un simulador solar para el espectro visible Sciencetech SF300B, a una potencia de 180W.

Además, para otros ensayos y para la síntesis de los compuestos se utilizó un *incubator shaker* marca Labwit modelo ZHWY-100B, una centrífuga Hanil Supra 22K, un pH-metro HANNA edge y un horno de vacío de Heraeus Instruments.

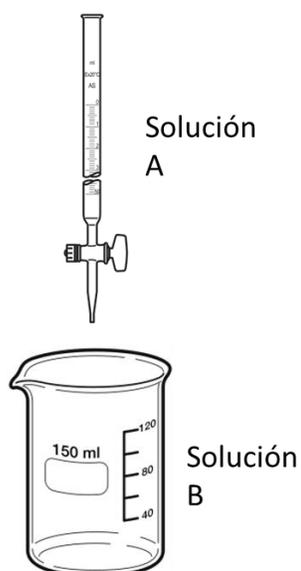
### 03.3 Metodologías

#### 03.3.1 Síntesis 'A'

La síntesis de LDH se realiza mediante un método conocido como coprecipitación. Donde lo que se busca es hacer precipitar los hidróxidos

metálicos. Para precipitar un compuesto se debe supersaturar la solución, para lo cual se pueden utilizar métodos físicos como la evaporación, o químicos como variar el pH, del cual depende la solubilidad de los hidróxidos en general. En el caso de los LDH, lo usual es precipitar mediante cambio de pH, llevando la solución a un pH que sea al menos igual (o mayor) que aquel en el cual precipita el hidróxido más soluble [53].

En base a esto, lo que se hizo en un principio fue tener una solución 'A' con los nitratos de los metales a utilizar;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Esta solución se deja gotear lentamente en una solución 'B' de carácter básico (con una concentración de OH tal que  $[\text{OH}] = 2[\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}]$  [52]) de modo de hacer precipitar los hidróxidos de Cobre y de Aluminio. Con esta configuración se realizó la síntesis 'A' de 3 maneras distintas según como se ve en la Figura 03.1, cambiando ciertas condiciones a partir de los resultados obtenidos.



**FIGURA 03.1. ESQUEMA DE LA SÍNTESIS 'A' PARA LA COPRECIPITACIÓN DE LDH**

1) En la solución 'B' se colocó NaOH (al ser una base fuerte, el hidróxido de sodio no precipita; es muy soluble) y, ante la ausencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (utilizado para aportar con iones  $\text{CO}_3^{2-}$  que se intercalen en el LDH), se optó por utilizar  $\text{CaCO}_3$ . Luego de que la solución 'A' goteara por completo, se dejó en agitación el sistema por algunos minutos para luego filtrar el precipitado, lavarlo con agua destilada y luego dejarlo secar a  $60^\circ\text{C}$ .

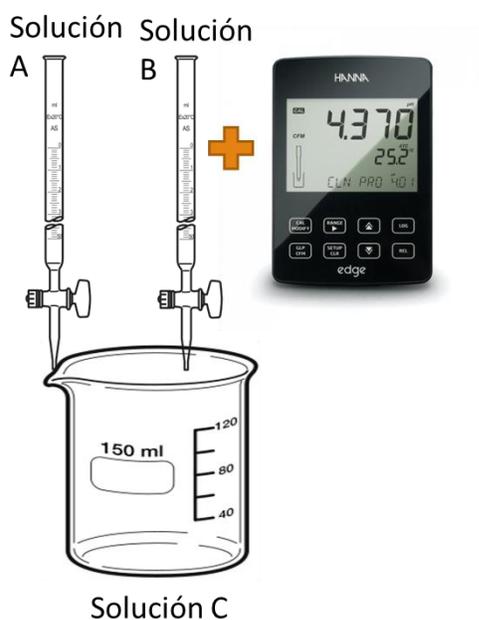
2) En una siguiente oportunidad, se siguió el mismo procedimiento, pero, además, una vez terminado el goteo de la solución 'A' se ajustó el pH (la solución queda con un pH ácido alrededor de 5) a 10 para promover el

crecimiento del LDH y evitar la formación de otras fases. Además, no se utilizó el carbonato de Calcio.

3) En lugar de dejarlo secar dentro del horno a 60°C, se dejó secando durante dos días a temperatura ambiente.

### 03.3.2 Síntesis 'B'

En esta configuración, se decidió medir el pH de manera *online*, procurando mantenerlo entre 9 y 11. Para hacer esto, se tuvo que gotear una solución 'A' conteniendo las sales metálicas, y una solución 'B' conteniendo NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (que servirá para que hayan más iones carbonato disponibles para ser intercalados, y por otro lado, el Sodio que se genera al disolverse no precipita por lo cual no interfiere en la formación de LDH) dentro de una solución 'C'; la Figura 03.2 esquematiza el proceso de precipitación de los hidróxidos. Esta síntesis se realizó de tres maneras distintas, siempre buscando obtener los mejores resultados.



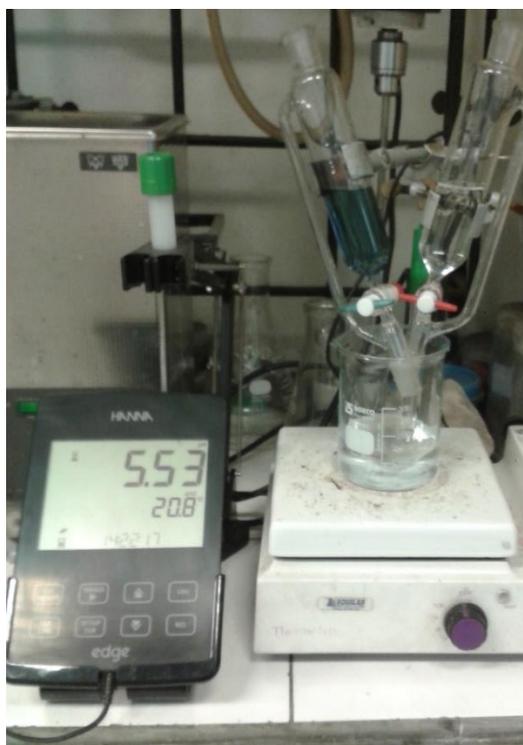
**FIGURA 03.2. ESQUEMA DE LA SÍNTESIS 'B' PARA LA COPRECIPITACIÓN DE LDH**

1) La solución 'B', además de contener el hidróxido de Sodio, contiene también el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y la solución 'C' está compuesta por agua. Con la ayuda de un pHmetro, se controla el pH de la solución a medida que gotea la solución ácida (sales metálicas) y la solución básica (solución 'B'). Luego se deja agitando por 1 hora para luego filtrar el precipitado, lavarlo y dejarlo secar a temperatura ambiente por dos días.

2) En lugar de filtrar el precipitado, se procede a centrifugarlo tantas veces como sea necesario (botando el líquido claro y disolviendo el precipitado en agua destilada), de modo de que el líquido claro salga con un pH cercano a 7. Todo esto para no perder material, que al ser filtrado pasaba a través del papel filtro. Además de esto, las muestras no fueron centrifugadas de inmediato, sino que se dejaron en reposo entre 18 y 24 horas, en un proceso descrito como *aging* en distintas publicaciones [48], [43], [63], [64], [53], [67]–[69].

3) En este caso, se decidió reemplazar la solución C por el carbonato de Sodio, en principio parte de la solución 'B'. Esto para poder controlar de mejor forma el pH, sobre todo al comienzo de la reacción, donde al tener H<sub>2</sub>O en la solución C, el pH de ésta cambia de manera muy brusca al añadirle una gota de solución ácida o básica. De este modo, el pH se pudo controlar en un rango menor (entre 9,5-10,5). Además, se dejó la solución agitando vigorosamente durante 4 horas, y en lugar de secar el material a temperatura ambiente, se utilizó el horno de vacío a 75°C, logrando más rápidos y mejores resultados.

En la Figura 03.3, se observa la síntesis 'B2' cuando se está recién comenzando, luego de que ha caído una gota de solución ácido (sales metálicas), donde se ve que el pH baja bruscamente.



**FIGURA 03.3. SÍNTESIS 'B2'**

En la Figura 03.4 se puede observar la síntesis 'B3' recientemente descrita, donde se ven ambos embudos de goteo, y el pH-metro mediante el cual se regula el pH.



**FIGURA 03.4. SÍNTESIS 'B3'**

### 03.3.3 Compósitos con LDH

Se sintetizaron, además, dos tipos de compósitos utilizando los LDH. Éstas síntesis fueron hechas *in situ*, es decir, tanto la nucleación como la posterior cristalización de las láminas de LDH se realizaron en presencia de otro material.

Lo primero que se hizo fue sintetizar un compósito con grafeno y [CuCo]Al-LDH. Para esto, se procedió de dos maneras distintas: se utilizó la síntesis 'B2' teniendo al grafeno suspendido en la solución 'A', junto con las sales metálicas; se utilizó la síntesis 'B3' con el grafeno suspendido dentro de la solución 'C' (ver Figura 03.2).

También se sintetizó un compósito de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) con [CuCo]Al-LDH siguiendo el procedimiento descrito en la síntesis 'B3', con la titania suspendida dentro de la solución 'C' (ver Figura 03.2).

En la Figura 03.5 se ve un leve cambio de color que se produce al sintetizar un LDH de Cobre, Cobalto (metales divalentes) y Aluminio (metal trivalente) con partículas de titania *in situ* (partículas blancas), el cual se aclara.



**FIGURA 03.5. IZQUIERDA: [CuCo]AL-LDH POST-CENTRIFUGADO. DERECHA: [CuCo]AL-LDH + TiO<sub>2</sub> POST-CENTRIFUGADO.**

#### 03.3.4 Calcinación de LDH

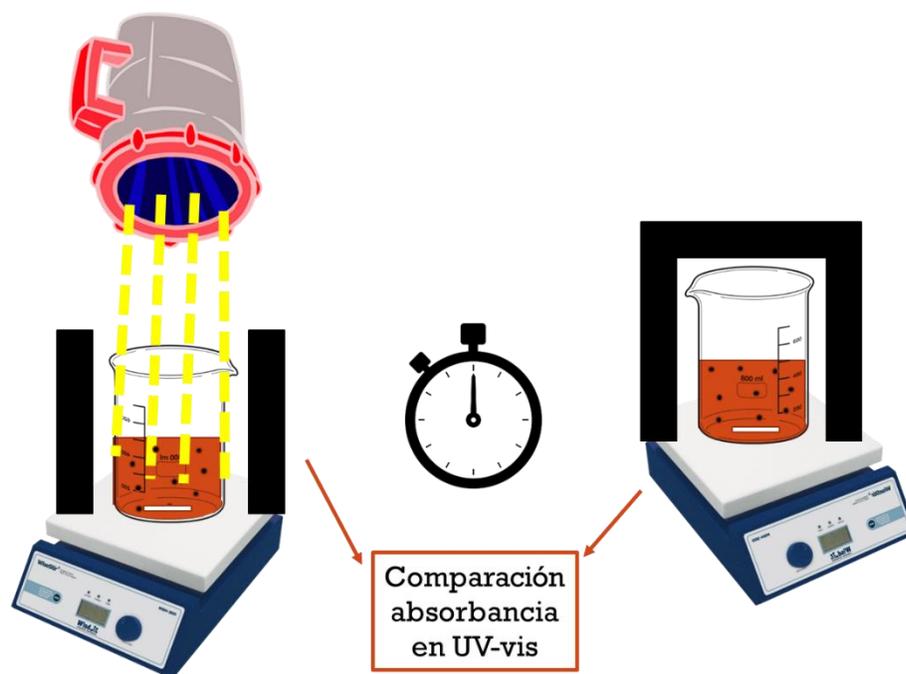
Algunas muestras de LDH fueron calcinadas buscando formar láminas de óxidos metálicos con la característica ya mencionada de poder recuperar su estructura de láminas apiladas intercaladas por aniones.

Para esto, los materiales fueron ingresados a la mufla a 500°C, por un tiempo de 4 horas, utilizando una rampa de temperatura de 15 °C por minuto. Luego de las 4 horas, la mufla se apaga y los compuestos se dejan enfriar lentamente con la mufla cerrada.

#### 03.3.5 Ensayos de fotodegradación

Para realizar los ensayos de fotoactividad de cada uno de los materiales sintetizados, tanto con el simulador solar como con la lámpara UV, se hacen dos ensayos en paralelo, como se observa en la Figura 03.6.

En estos ensayos, se tiene una concentración inicial de MO y una cierta carga de catalizador, que son iguales en ambos casos. Ambos ensayos se mantienen en la oscuridad los primeros 30 minutos, y luego uno de ellos se descubre y se pone bajo la luz incidente por un tiempo variable según el tipo de experimento.

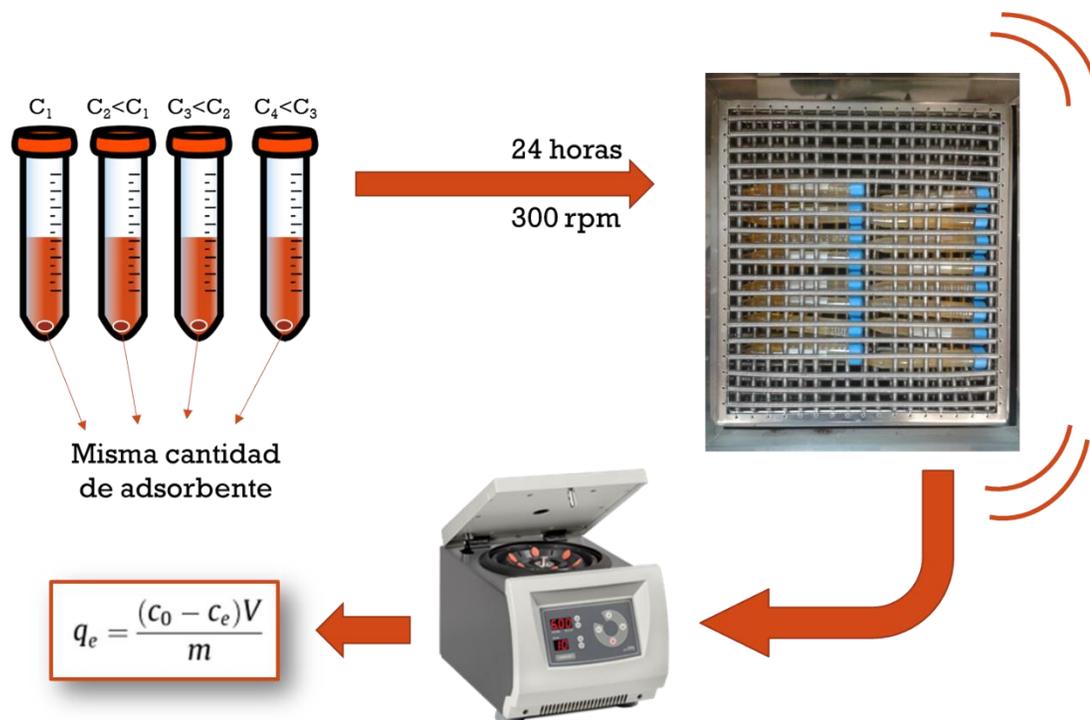


**FIGURA 03.6. ESQUEMA DE LOS ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN**

Cada 30 minutos se toman pequeñas muestras ( $\leq 2\text{mL}$ ) de ambos ensayos en tubos "Eppendorf de 2mL aptos para centrífuga", y una vez finalizado el experimento, se centrifugan de modo de obtener solamente el líquido claro sin partículas suspendidas. Luego, a este líquido claro se le mide la absorbancia en el equipo de UV-vis, donde, viendo la intensidad del *peak* característico ( $\approx 457 \text{ [nm]}$ ) se puede calcular la concentración de naranja de metilo, teniendo un valor conocido de concentración-intensidad, ya que se considera que dicha relación es lineal basándose en la ley de Beer-Lambert [70].

### 03.3.6 Ensayos de adsorción

Para realizar los ensayos de adsorción, se debe procurar que las muestras alcancen el equilibrio, es decir, que la velocidad de adsorción sea igual a la velocidad de desorción de las moléculas orgánicas, entonces, la concentración de naranja de metilo en la solución será constante. Para ello, se sigue el esquema mostrado en la Figura 03.7, donde se tienen tubos "Falcon" de 15 [mL] con concentraciones distintas de MO pero con la misma carga de adsorbente, luego, estos tubos se dejan en el *Incubator Shaker* (previa dispersión de las partículas con sonicación) por un tiempo de 24 horas a una velocidad de 300 revoluciones por minuto, en posición semi-horizontal para evitar que el adsorbente quede retenido en el fondo del tubo.



**FIGURA 03.7. ESQUEMA DE LOS ENSAYOS DE ADSORCIÓN**

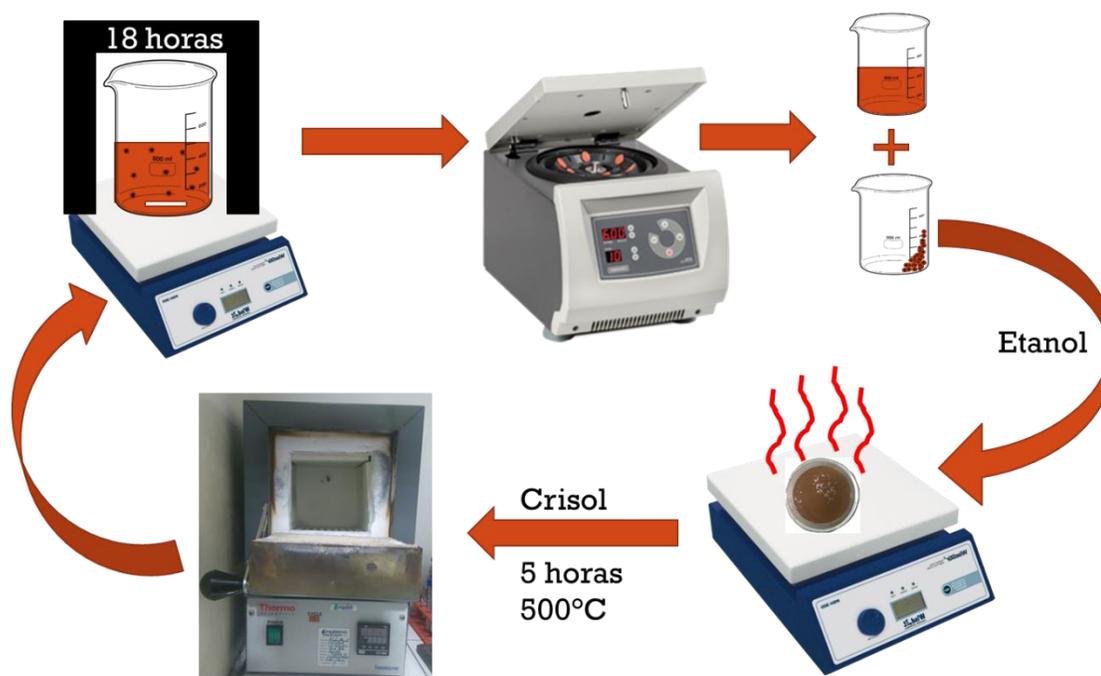
Posteriormente, los tubos se centrifugan para poder extraer el líquido claro sin partículas suspendidas y cuantificar la concentración de éste mediante espectroscopía UV-vis viendo el *peak* característico del MO. Con este valor se puede calcular el  $q_e$  que luego puede ser ingresado en las linealizaciones de Langmuir y de Freundlich para calcular sus parámetros.

Por otro lado, para comprobar los mecanismos de adsorción propuestos tanto para los LDH sin calcinar como para los calcinados, se realizó un ensayo donde se sometió a agitación por 24 horas una cantidad de adsorbente dentro de una solución cuya cantidad de adsorbato prácticamente duplique lo que es capaz de adsorber el material, de modo de asegurar que éste alcance su capacidad máxima de adsorción. Posterior a esto, el material fue centrifugado, secado a 80°C durante la noche y enviado a difracción de rayos X.

### 03.3.7 Medición de reciclabilidad

Para ver cómo es la capacidad de los materiales de ser reutilizados, se efectuó (únicamente para las partículas calcinadas) la metodología que se describe en la Figura 03.8, donde se tiene bajo agitación continua por 18 horas las partículas con el colorante, luego se centrifuga la mezcla de modo de tener el líquido claro, al cual se le mide absorbancia con UV-vis, y poder separar las partículas que serán nuevamente utilizadas.

Para extraer de buena manera las partículas del vaso de centrifugado se utiliza etanol (que dispersa de mejor manera que el agua el material) y luego, en una cápsula Petri se coloca esta solución y se procede a evaporar el etanol de modo que únicamente quede el sólido, el cual se calcina (para hacer desaparecer la mayor cantidad posible del pigmento orgánico) a 500°C por 5 horas para luego poder ser ocupado nuevamente, manteniendo siempre la concentración inicial de MO y la carga de adsorbente. De esto último se deduce que, si no se logra recuperar en su totalidad el adsorbente, se disminuye la cantidad de solución de manera proporcional.



**FIGURA 03.8. ESQUEMA DE LOS ENSAYOS DE RECICLABILIDAD**

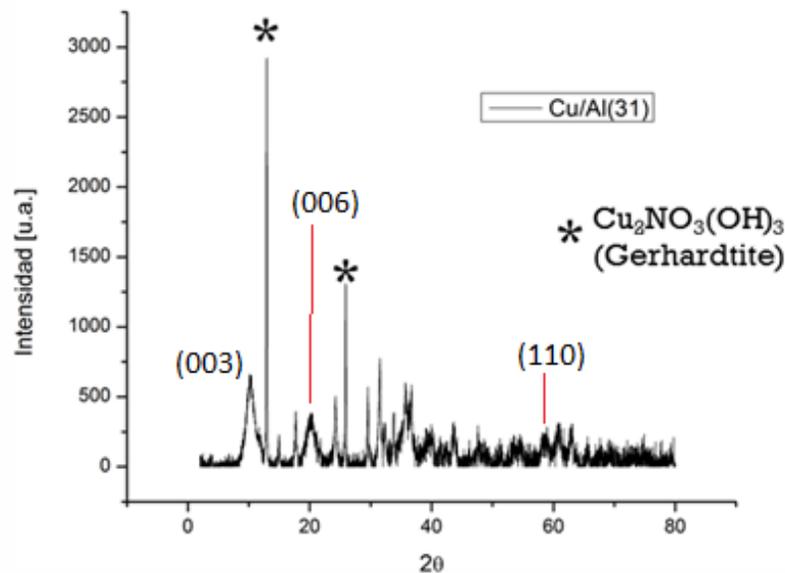
## 04. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 04.1 Optimización de la síntesis

El primer objetivo fue sintetizar un LDH de Cobre y Aluminio intercalado por  $\text{CO}_3^{2-}$  emulando una hidrotalcita con el Magnesio reemplazado por el Cobre. De modo de ir corrigiendo parámetros en la síntesis, se hizo uso de la difracción de rayos X para asegurar la existencia de la fase correspondiente al LDH, asegurar una buena cristalinidad de ésta y ver que no existan otras. Luego, a estas láminas se les introdujo Cobalto, y en una tercera etapa, se buscó sintetizar un LDH con Cromo como metal trivalente, y con Cobre y Cobalto como divalentes.

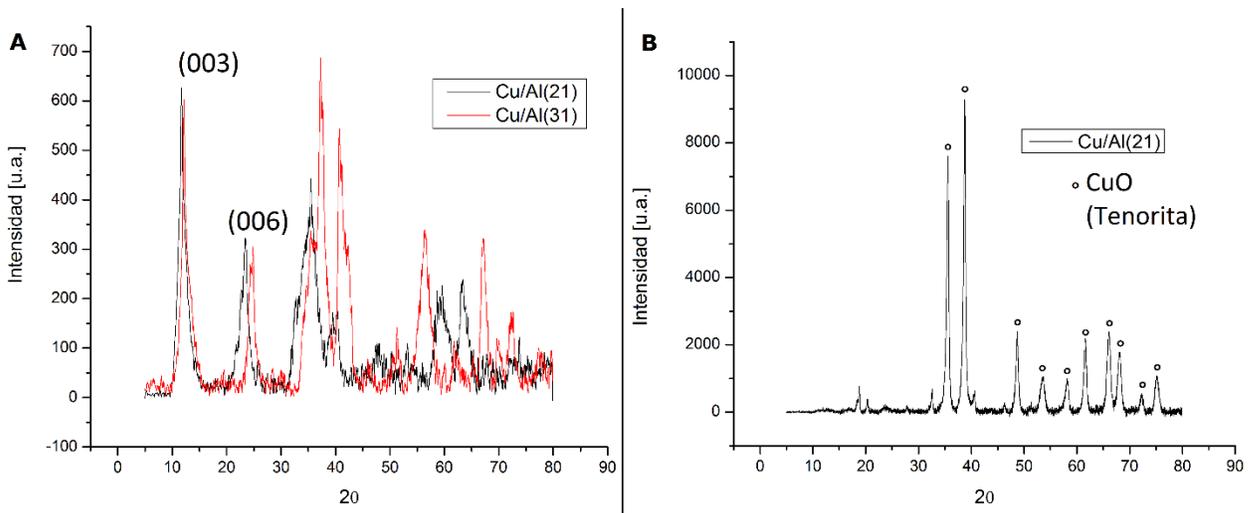
#### 04.1.1 LDH Cu/Al

El resultado de la síntesis A1, que corresponde a un CuAl-LDH con una razón molar de 3:1 entre Cobre y Aluminio respectivamente, se puede ver en la Figura 04.1, donde el '(31)' que aparece en la leyenda hace relación a la razón  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}]$ . Aquí se aprecia que al dejar la solución en condiciones ácidas ( $\text{pH} \approx 5$ ), se forma una fase no deseada, identificada como Gerhardtite, y además es probable que el hidróxido de Cobre que precipita a pH superiores a 5 no haya precipitado del todo [53], sin embargo se logran apreciar los *peaks* característicos del LDH.



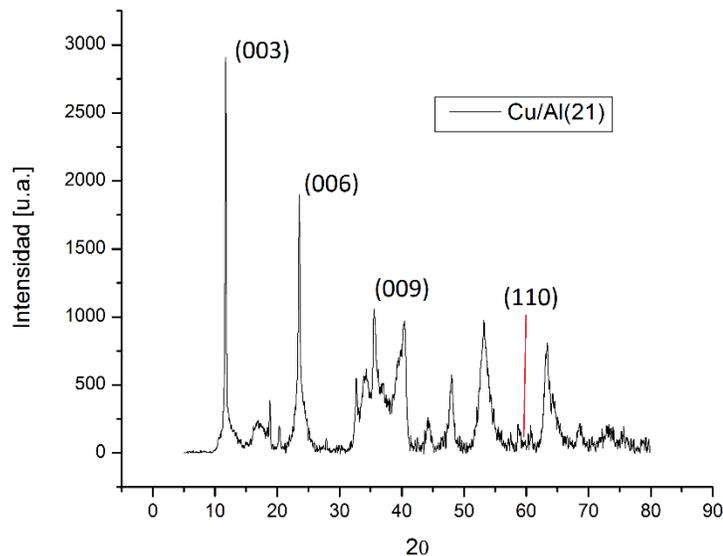
**FIGURA 04.1. DRX DE CU/AL(31)-LDH SINTETIZADO MEDIANTE METODOLOGÍA A1.**

Se pasa entonces a la síntesis A2, donde el pH fue corregido a 10. Se sintetizaron dos compuestos, un CuAl-LDH con razón de 2:1 y otro con razón 3:1 de Cobre y Aluminio. Si bien ya no se aprecia la formación de la fase Gerhardtite, los problemas que se presentaron en esta ocasión fueron: primero, la baja cristalinidad de los compuestos como se ve en la Figura 04.2A donde solo se pueden distinguir bien los picos correspondientes a los planos (003) y (006), sumado a lo ancho del *peak*, indicando la formación de cristales pequeños, lo que también es un parámetro que define una baja cristalinidad [71]; y segundo, la formación de óxidos en algunas de las muestras al ser secadas dentro del horno a 60°C como se ve en la Figura 04.2B, de esto se deduce que la falta de cristalinidad de la Figura 04.2A debe corresponder a la formación de óxidos metálicos que corresponderían a los *peaks* no identificados (que tienen una muy baja intensidad).



**FIGURA 04.2. DRX DE CuAl-LDH SINTETIZADOS MEDIANTE METODOLOGÍA A2.**

Debido a estos factores es que se decide eliminar el secado dentro del horno, dejando las muestras secando a temperatura ambiente por una duración de alrededor de dos días. Dado esto, se logra mejorar la cristalinidad del LDH, como se aprecia en la Figura 04.3, alcanzando el *peak* del plano (003) un valor de intensidad cercano a 3000 unidades arbitrarias, y con un ancho de altura media menor, lo cual se relaciona con un mayor grado de cristalinidad y la formación de cristales más grandes, respectivamente [47].



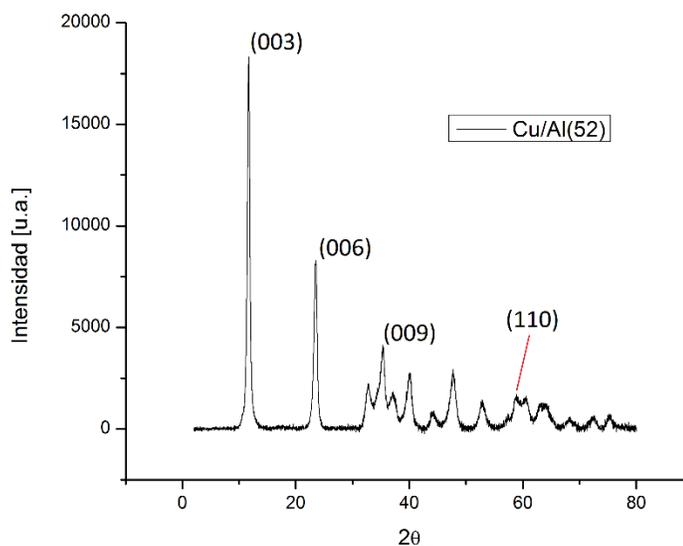
**FIGURA 04.3. DRX DE Cu/Al(21)-LDH SINTETIZADO MEDIANTE METODOLOGÍA A3.**

De este plano se puede calcular la distancia interplanar del LDH, considerando que dicho plano posee un ángulo  $2\theta$  igual a  $11,7^\circ$ . Luego, utilizando la Ecuación XII (Ver Anexo 07.1 Parámetro de red 'c'), se tiene que  $c=22,7$  [Å],

valor que se condice con otros valores reportados para LDH intercalados con aniones carbonatos [57].

Buscando mejorar la cristalinidad del hidróxido laminar (sobre todo del plano (110)), como se señala en la sección 03.3.2 Síntesis 'B', se efectúa un control *online* del pH, de modo de que no alcance nunca valores ácidos y evitar al máximo posible la formación de otras fases, además de mantener un pH que promueva una precipitación constante y más rápida de los hidróxidos, considerando que por Le Châtelier, a mayor concentración de  $\text{OH}^-$ , más rápido se producirá el hidróxido metálico, sin aumentarlo demasiado ya que luego se puede producir la disolución de los metales, partiendo por el Aluminio [53]. También se modificó la razón Cobre/Aluminio, optando por un valor intermedio según los límites establecidos en literatura.

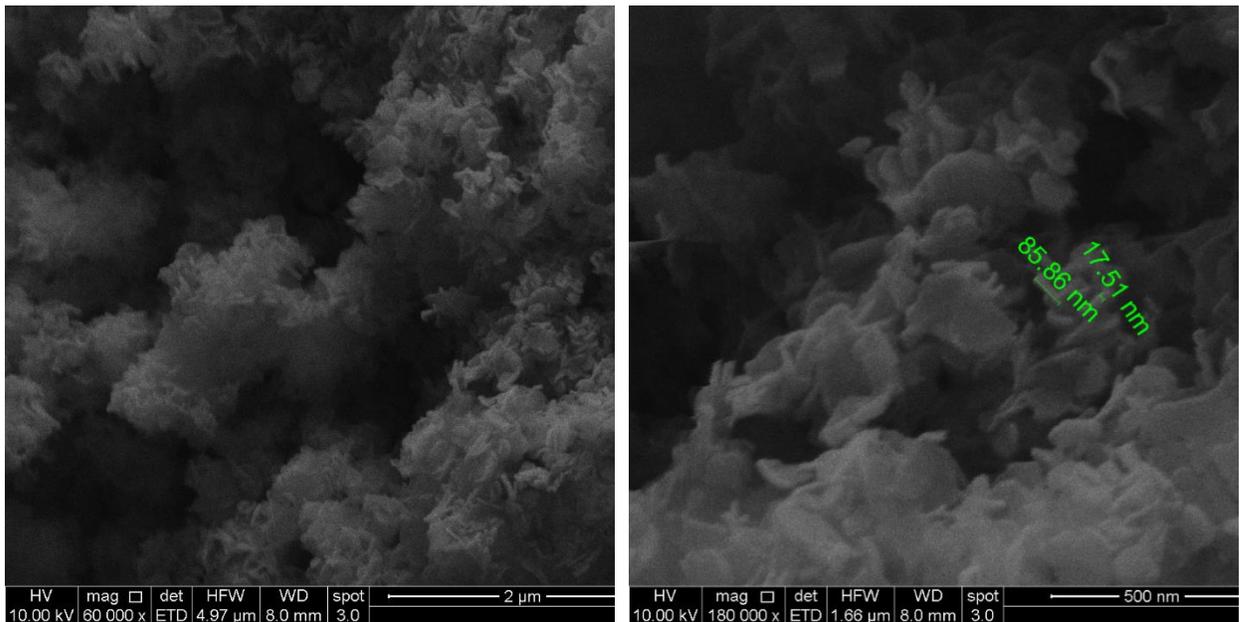
Dado esto, se logró aumentar considerablemente la cristalinidad del LDH de Cobre y Aluminio, tanto de los planos de la familia del (003) como del (110), tal como se aprecia en la Figura 04.4.



**FIGURA 04.4. DRX DE Cu/Al(52)-LDH SINTETIZADO MEDIANTE METODOLOGÍA B1.**

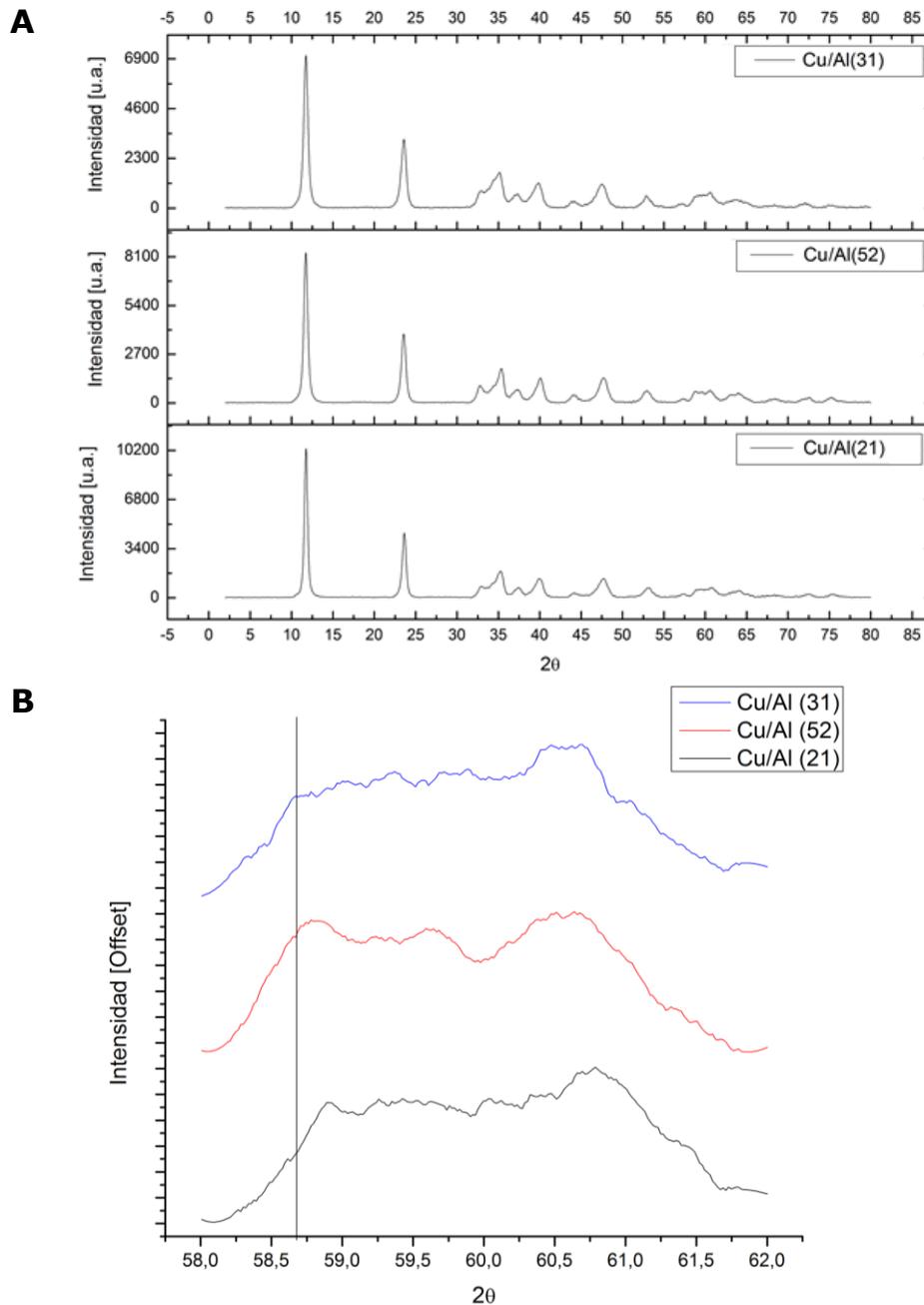
Además de usar difracción de rayos X para determinar la cristalinidad, se usó microscopía electrónica para evidenciar la existencia de estructuras laminares del compuesto Cu/Al(52) señalado en la Figura 04.4. Como se puede ver en la Figura 04.5, se aprecia la presencia de láminas nanométricas orientadas en distintas direcciones. En la imagen, se mide el ancho de una lámina en aproximadamente 17,51 [nm] (orientación del parámetro de red 'c'), con un largo de 85,86 [nm]. Sin embargo, se ve que los tamaños de los cristales

difieren entre unos y otros, principalmente en el largo, mas no tanto en el ancho que tiende a ser constante en las distintas láminas.



**FIGURA 04.5. IMÁGENES SEM DE Cu/Al(52)-LDH.**

Luego, con la metodología B2, se sintetizaron LDH de Cobre y Aluminio a tres razones distintas para comprobar que exista un corrimiento del ángulo relacionado al plano (110). La difracción de rayos X de estos 3 compuestos se pueden ver en la Figura 04.6A, donde se aprecia que poseen una buena cristalinidad y que ésta va aumentando a medida que disminuye la cantidad de Cobre, lo cual coincide con lo reportado, donde se expone que el  $\text{Cu}^{2+}$  produce una distorsión de Jahn-Teller en la red laminar al encontrarse en sitios octagonales como es el caso de los sitios del LDH [72]. Además, el ancho de media altura se mantiene prácticamente invariable entre las tres muestras, por ende, también lo debiese hacer el tamaño de los granos.



**FIGURA 04.6. A) DRX DE CuAl-LDH A DISTINTAS RAZONES SINTETIZADAS MEDIANTE LA METODOLOGÍA B2. B) INSET DEL GRÁFICO A ENTRE  $2\theta = [58,62]$ .**

Además del aumento en la cristalinidad, se puede observar que efectivamente existe un corrimiento del ángulo ligado a parámetro de red 'a'. A pesar de que el valor para el plano (110) no se aprecia con claridad para la muestra Cu/Al(31), justamente debido a la distorsión que genera el  $\text{Cu}^{2+}$ , se determinaron los valores de  $2\theta_{(110)}$  para las tres muestras de la Figura 04.6 como:

$$2\theta_{(110)}[\text{Cu/Al}(31)] = 58,7^\circ$$

$$2\theta_{(110)}[\text{Cu/Al}(52)] = 58,8^\circ$$

$$2\theta_{(110)}[\text{Cu/Al}(21)] = 58,9^\circ$$

Luego, utilizando la Ecuación XIII (Ver Anexo 07.2 Parámetro de red 'a'), se tiene que:

$$a[\text{Cu/Al}(31)] = 3,14 \text{ [Å]}$$

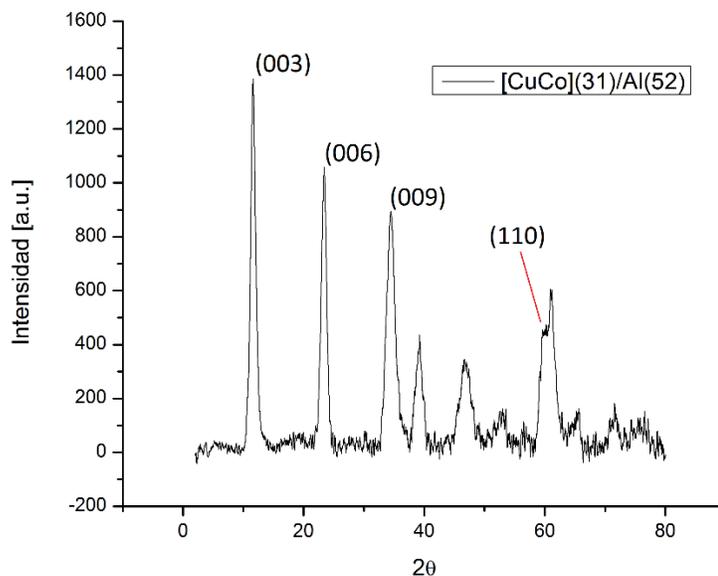
$$a[\text{Cu/Al}(52)] = 3,14 \text{ [Å]}$$

$$a[\text{Cu/Al}(21)] = 3,13 \text{ [Å]}$$

Recordando que este parámetro tiene relación con la distancia entre los átomos que conforman la red laminar, y si bien el cambio que se produce a medida que aumenta la cantidad de Cobre no es significativo, sigue un orden decreciente a medida que disminuye la cantidad de Cobre, que tiene sentido ya que éste posee un radio iónico (0,69 [Å] [57]) mayor al del Aluminio (0,54 [Å] [18]).

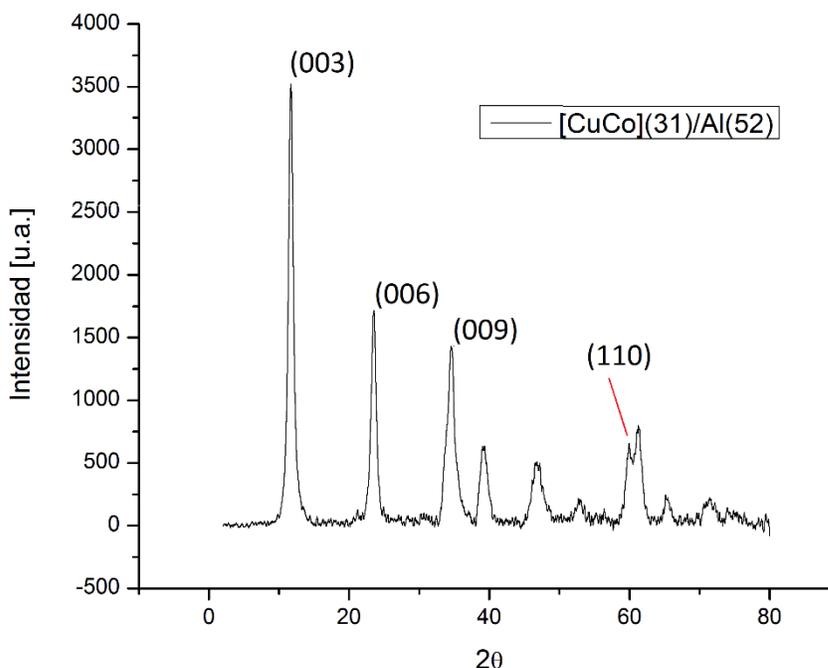
#### 04.1.2 LDH [CuCo]/Al

Posteriormente, dado que la síntesis funcionó de buena manera, se buscó incorporar Cobalto a la red, que ocupará espacios del metal divalente, es decir, del Cobre, al ser también un metal divalente. La idea de esto es conseguir una mayor actividad fotocatalítica, al adicionar otro metal de transición, tal como se encontró en literatura para el LDH de Cobre y Cromo [57]. Los resultados que se obtuvieron se pueden ver en la Figura 04.7, para la síntesis B1, donde la leyenda indica que  $[\text{Cu}^{2+}]$  y  $[\text{Co}^{2+}]$  están a razón de 3:1, y que la suma de ambas concentraciones de metales divalentes, es decir,  $[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Co}^{2+}]$  está a razón 5:2 con  $[\text{Al}^{3+}]$  (misma que en el caso del Cu/Al más cristalino). Del gráfico se ve una disminución en la intensidad del *peak* del plano (003) comparado con el Cu/Al(52) sintetizado con B1 y un leve ensanchamiento del mismo, por lo cual posee un menor grado de cristalinidad y los granos cristalinos son más pequeños.



**FIGURA 04.7. DRX DE [CuCo](31)/Al(52)-LDH SINTETIZADO MEDIANTE METODOLOGÍA B1.**

Además de esto, en este caso se produjo una gran pérdida de material mientras se filtró el compuesto, suponiendo que ahora las partículas poseen menor tamaño. Por consiguiente, se decide centrifugar la solución en lugar de filtrarla, como se señala en la parte 2 de 03.3.2 Síntesis 'B', y también incorporar un *aging* a temperatura ambiente buscando una mayor cristalinidad en el material.



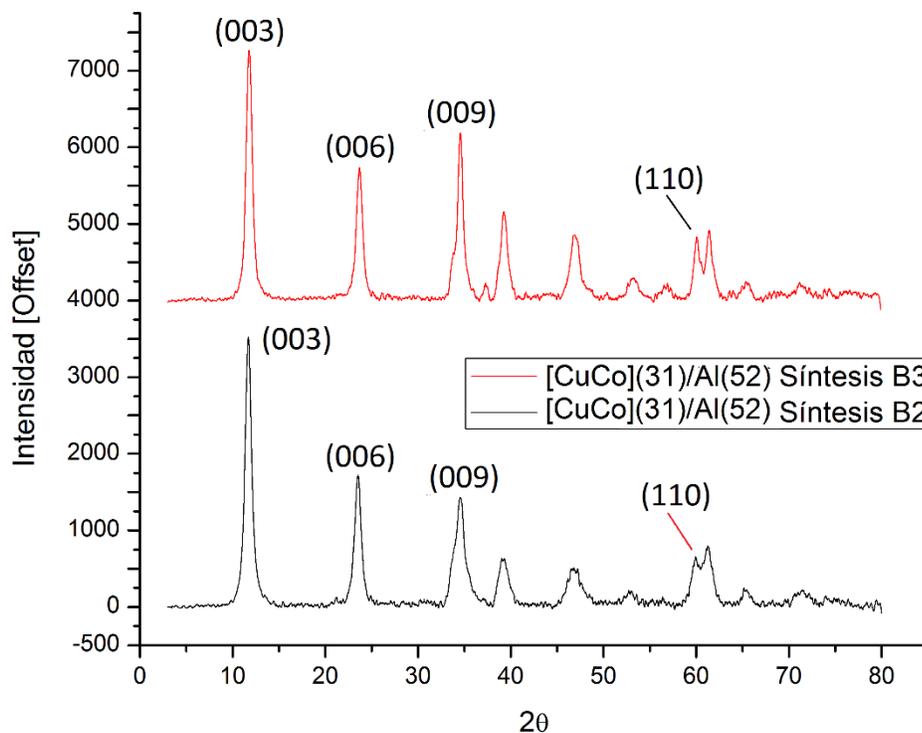
**FIGURA 04.8. DRX DE [CuCo](31)/Al(52)-LDH SINTETIZADO MEDIANTE METODOLOGÍA B2.**

El resultado de estos cambios se presenta en la Figura 04.8, donde se ve que el *aging* influyó aumentando la intensidad del *peak* del plano (003), y, por otro lado, se obtuvo una mayor cantidad de material al haber centrifugado el precipitado en lugar de filtrarlo.

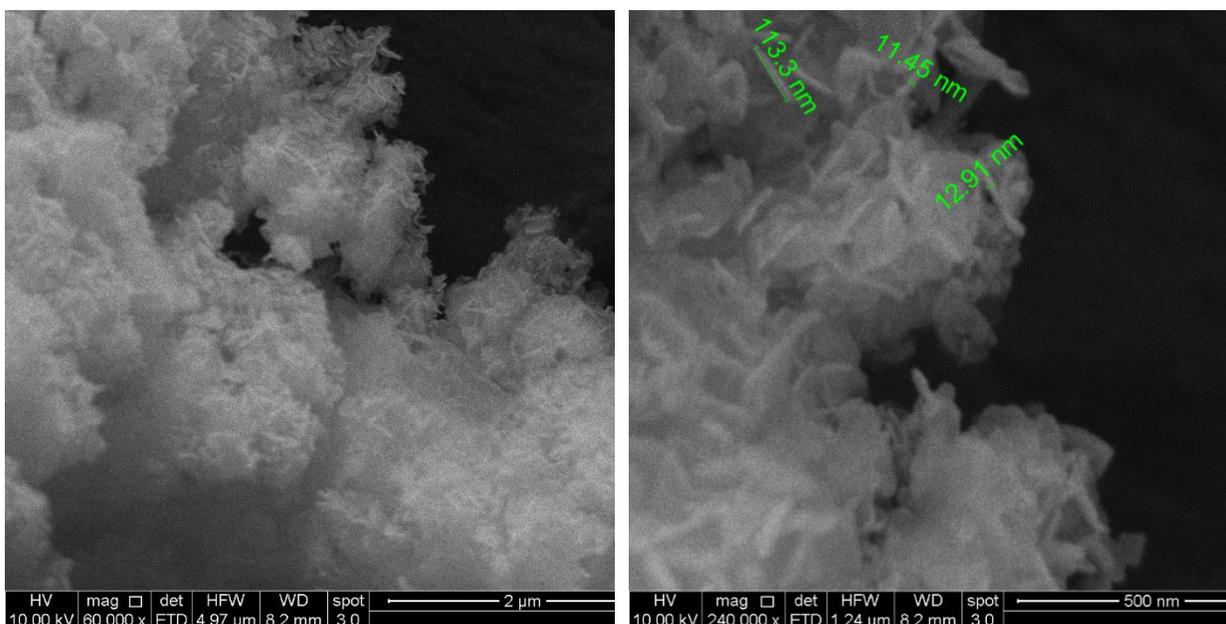
Se sintetizó, después, mediante la metodología B3, el mismo hidróxido bilaminar de Cobre, Cobalto y Aluminio para compararlo con el de la síntesis B2.

Al usar el carbonato de Sodio como solución 'C', los cambios de pH se atenuaron ostensiblemente, teniendo un mejor control de éste de principio a fin del goteo. Además, el secar el material en el horno de vacío aceleró el proceso de producción del compuesto en comparación con el secado a temperatura ambiente.

Se puede ver en la Figura 04.9 que las cristalinidades de ambos son prácticamente iguales (tanto en intensidad como en el ancho de media altura), que poseen los mismos *peaks* y, además, los ángulos ' $2\theta$ ' correspondientes a los planos (003) y (110) coinciden, con lo cual se puede decir que sus parámetros de red son los iguales.



**FIGURA 04.9. COMPARACIÓN DE DRX PARA DOS [CuCo]AL-LDH SINTETIZADOS MEDIANTE B2 Y B3.**



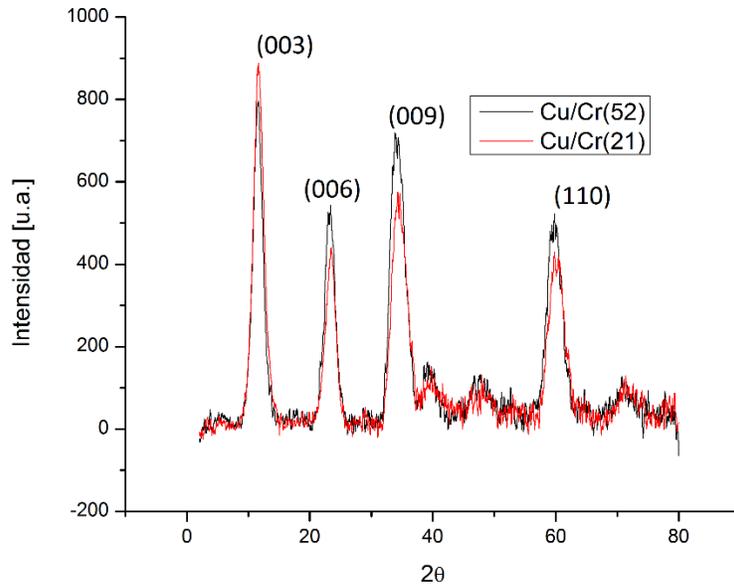
**FIGURA 04.10. IMÁGENES SEM DE [CuCo](31)/Al(52)-LDH SINTETIZADO MEDIANTE B3.**

Al igual que en el caso del CuAl-LDH, se puede observar de las imágenes SEM de la Figura 04.10 la existencia de estructuras laminares, llamadas *flakes*, en inglés u 'hojuelas', en español. Se ve también que poseen un ancho que varía entre los 11 y 13 [nm] en general, y con largos variables en un rango más amplio. Esto ratifica, tanto para el CuAl-LDH como para el [CuCo]Al-LDH, la información entregada por la difracción de rayos X, confirmando la correcta formación del LDH.

#### 04.1.3 LDH Cu/Cr y [CuCo]/Cr

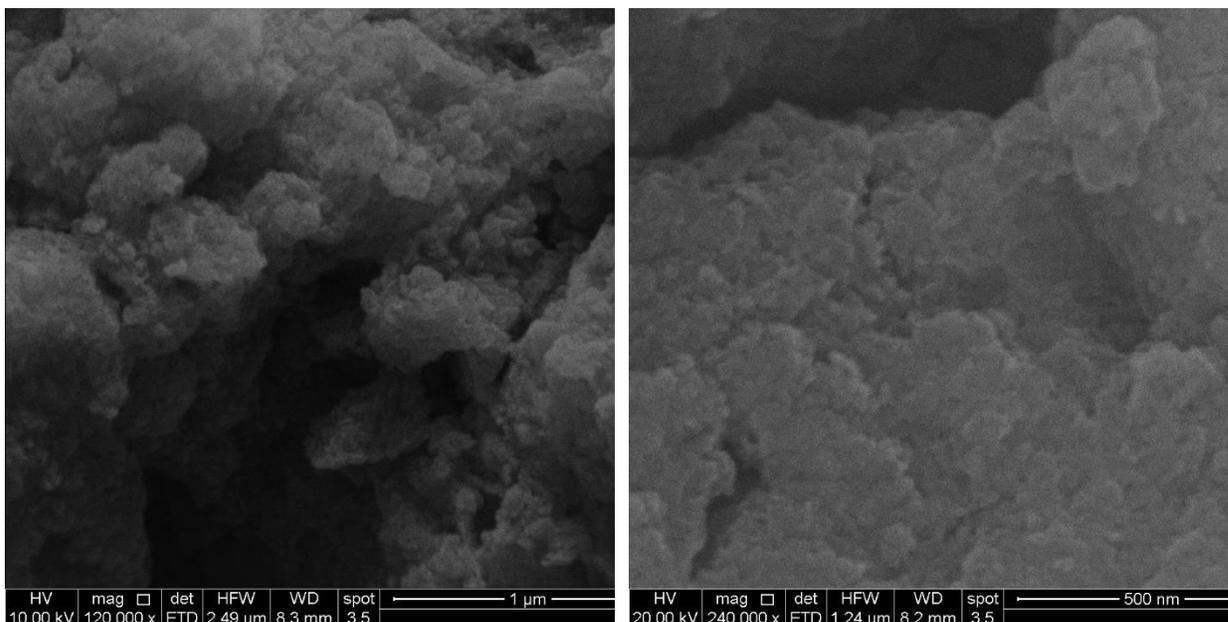
Posteriormente, debido a que las síntesis arrojaron buenos resultados para los LDH de Cu, Co y Al, se procedió a sintetizar un LDH cuya fotoactividad se encuentra reportada [57], [43] cambiando el metal trivalente de Aluminio a Cromo usando primero la síntesis 'B2'.

La síntesis fue hecha de la misma manera, pero utilizando  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  en lugar de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . El resultado se puede apreciar en la Figura 04.11.



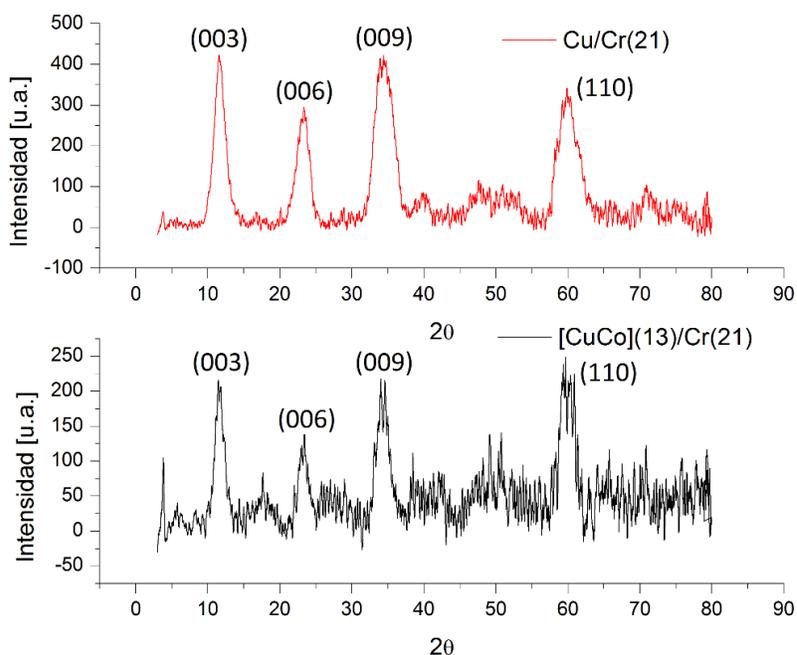
**FIGURA 04.11. DRX DE CuCr-LDH SINTETIZADOS MEDIANTE METODOLOGÍA B2.**

Es posible ver que la cristalinidad del compuesto es bastante baja en comparación con los CuAl-LDH de la Figura 04.4 y la Figura 04.6, sumado a un gran aumento del ancho de media altura, lo que se traduce en cristales en la formación de cristales muy pequeños. Además, por medio de la microscopía electrónica de barrido se aprecia, de la Figura 04.12 que la formación de las láminas no ocurrió como en el caso del LDH de Cobre y Aluminio, donde la diferenciación entre láminas es clara, lo cual no se da en este caso y pareciera haber grandes aglomerados de hidróxidos, que pueden simplemente ser fases de hidróxido de Cobre o Cromo que en estos casos tienden a ser amorfas [49], y por esto no son detectadas mediante DRX.



**FIGURA 04.12. IMÁGENES SEM DE Cu/CR(52)-LDH SINTETIZADO MEDIANTE B2.**

Por esto, se decide probar la síntesis de Cu/Cr-LDH utilizando la metodología B3. Sin embargo, los resultados, como se ven en la Figura 04.13, no fueron mejores que para la metodología anterior, e inclusive la intensidad de los *peaks* disminuye.



**FIGURA 04.13. DRX DE Cu/CR(21)-LDH Y [CuCo](13)/CR(21)-LDH SINTETIZADOS MEDIANTE METODOLOGÍA B3.**

A continuación, se presenta la Tabla 04.1, que resume los parámetros de red de los principales LDH sintetizados, y que fueron escogidos para la realización de los ensayos posteriores.

**TABLA 04.1. PARÁMETROS DE RED DE LOS LDH OCUPADOS EN DISTINTOS ENSAYOS.**

LDH	Síntesis	Ancho de media altura $d_{003}$ [°]	$2\theta$ (003) [°]	'c' [Å]	'a' [Å]
<b>Cu/Al(52)</b>	B1	0,54	11,69	22,7	3,14
<b>[CuCo](31)/Al(52)</b>	B3	0,84	11,73	22,6	3,08
<b>Cu/Cr(21)</b>	B3	1,84	11,79	22,5	3,09
<b>[CuCo](13)/Cr(21)</b>	B3	1,45	11,75	22,6	3,10

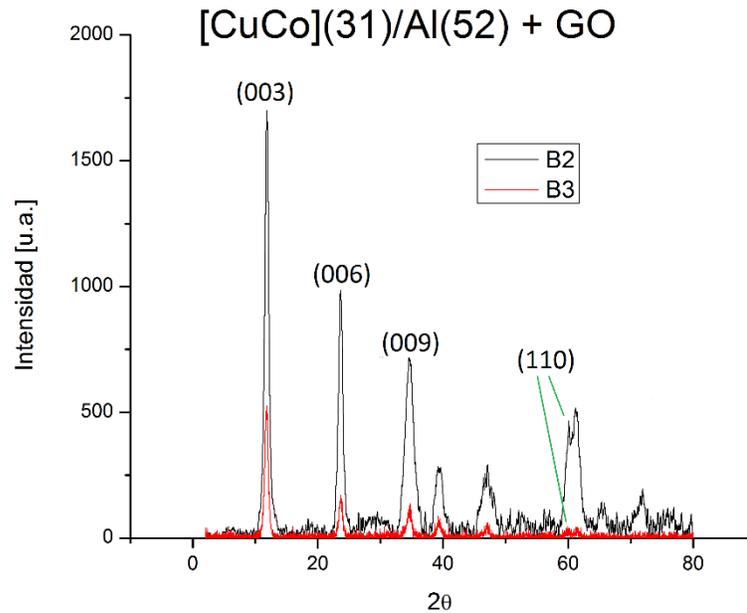
De la Tabla 04.1 se ve que porcentualmente la diferencia en el parámetro 'c' para los LDH es mínima, lo cual se condice con el hecho de que este parámetro está definido por la molécula que se encuentra entre las láminas de hidróxidos, la cual es para todos igual. Además, concuerda con valores expuestos en literatura para LDH intercalados por aniones de carbonato [57], [44], [73], [74]. También se ve la diferencia en cristalinidad debido al tamaño de los cristales, al intercambiar el metal trivalente por Cromo.

Por otro lado, el aumento del parámetro 'a' entre CuCr-LDH y [CuCo]Cr-LDH se justifica por un mayor tamaño del radio iónico del Cobalto por sobre el Cobre [57]. Finalmente, dicho parámetro para el [CuCo]Cr-LDH se corresponde con la literatura [72], en la cual no se encuentra un valor establecido para el valor de 'a' en CuAl-LDH. Se ve, eso sí, que dicho valor es mayor al que posee Cobalto (además del Cobre y Aluminio), lo cual sigue una lógica contraria a lo expuesto previamente para los LDH con Cromo como metal trivalente.

## 04.2 Compósitos con LDH

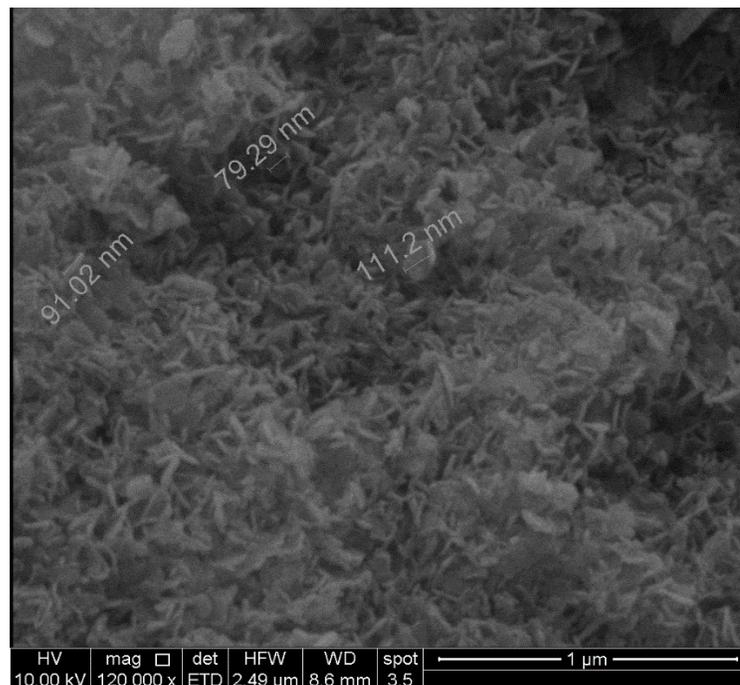
Los materiales con óxido de grafeno se sintetizaron, como se mencionó, mediante las síntesis B2 y B3. Además, aquel sintetizado mediante la metodología B3 se realizó con un 66% más de GO (para la primera se utilizó una carga de un 6,7% de la suma de los nitratos metálicos disueltos, y para la segunda un 11,1%). En la Figura 04.14 se ven las diferencias entre ambos materiales. En principio se debe considerar, en base a la comparación ya hecha en la Figura 04.9 que el método de síntesis afecta de manera despreciable la intensidad del *peak*  $d_{003}$ , por lo cual se puede afirmar que la baja en

cristalinidad para el LDH de Cobre, Cobalto y Aluminio con GO se debe a la mayor carga de este último.



**FIGURA 04.14. COMPARACIÓN DE DRX PARA DOS [CuCo]AL-LDH + GO SINTETIZADOS MEDIANTE B2 Y B3.**

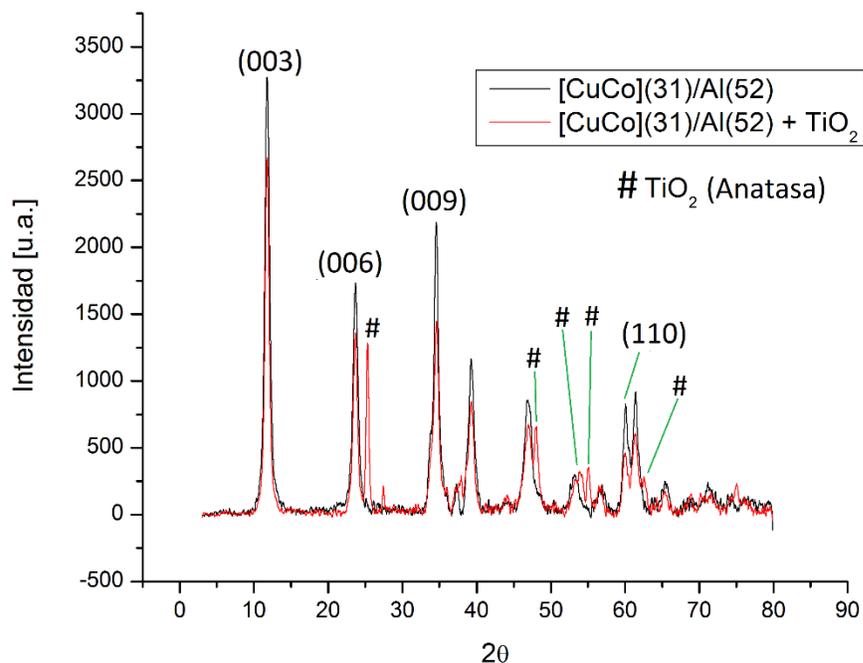
Además, se observó el compuesto [CuCo](31)/Al(52) + GO, sintetizado mediante 'B2', mediante microscopía SEM, que se muestra en la Figura 04.15.



**FIGURA 04.15. IMAGEN SEM DE [CuCo]AL-LDH +GO SINTETIZADO MEDIANTE METODOLOGÍA B2.**

Se observa la presencia de láminas de tamaños similares a las que se tenían para el material sin GO, lo que indica la probabilidad de que las láminas de LDH no se hayan sintetizado sobre las de GO, ya que, según literatura, el hecho de que el LDH cristalice sobre el GO evita el apilamiento de las láminas de hidróxidos, aumentando, de paso, el área específica (hecho que tampoco ocurre, inclusive, el área BET disminuye; ver Tabla 04.8 en la página 69) [75], [76].

Para el caso del compuesto con dióxido de Titanio, sintetizado mediante la metodología 'B3' y con una carga de 6,7% en peso de la suma de los nitratos metálicos disueltos, se aprecia la presencia, en la Figura 04.16 de la fase anatasa de la titania, así como también un leve descenso en la cristalinidad del material debido a la inclusión de las nanopartículas.



**FIGURA 04.16. COMPARACIÓN DE DRX PARA [CuCo]AL-LDH Y [CuCo]AL-LDH + TiO<sub>2</sub> SINTETIZADOS MEDIANTE B3.**

Por último, en la Tabla 04.2 se muestran los parámetros de red, donde se ve que, según lo esperado, los parámetros no cambian si los comparamos con aquellos mostrados en la Tabla 04.1 para el [CuCo](31)/Al(52) prístino (variaciones máximas de 0,7 y 0,2% para 'c' y 'a' respectivamente). Esto indica que el material que se está agregando no se sitúa en los espacios interlaminares ('c' invariable) ni produce cambio alguno en los enlaces M<sup>2+</sup>—M<sup>3+</sup> de las capas ('a' invariable).

**TABLA 04.2. PARÁMETROS DE RED DE COMPÓSITOS DE LDH OCUPADOS EN DISTINTOS ENSAYOS.**

LDH	Síntesis	Intensidad <i>Peak</i> $d_{003}$ [u.a.]	'c' [Å]	'a' [Å]
[CuCo](31)/Al(52)+GO	B2	1.743	22,46	3,083
[CuCo](31)/Al(52)+GO	B3	514	22,41	3,087
[CuCo](31)/Al(52)+TiO <sub>2</sub>	B3	2.774	22,55	3,085

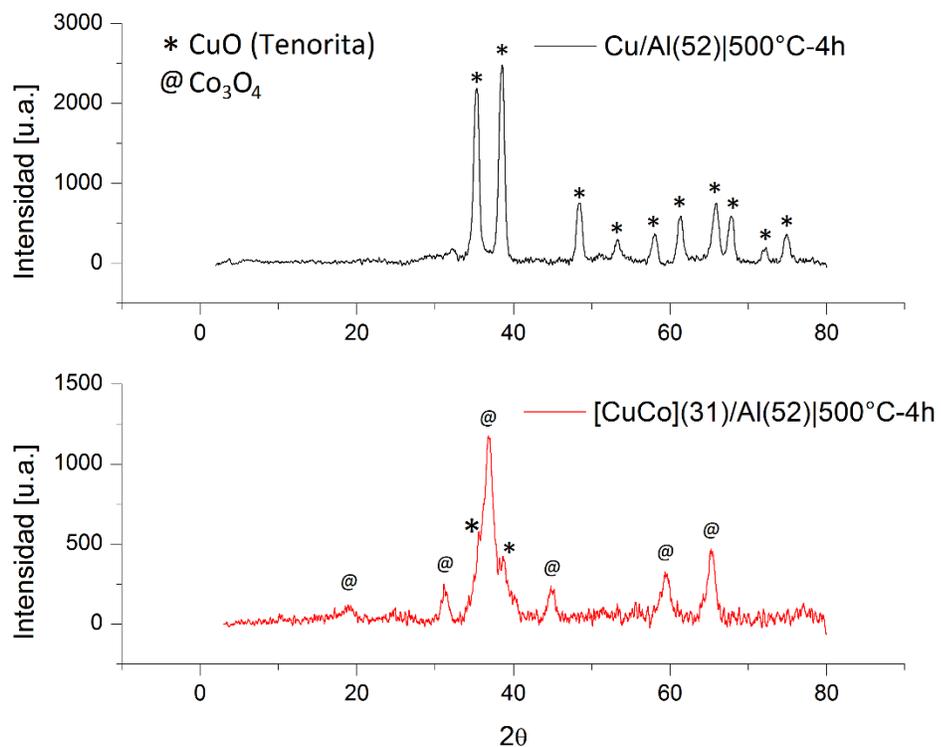
### 04.3 Calcinación de LDH

Los materiales calcinados a 500°C también fueron caracterizados, de modo de saber qué óxidos se formaron luego del proceso térmico, además de comprobar la permanencia de la estructura laminar.

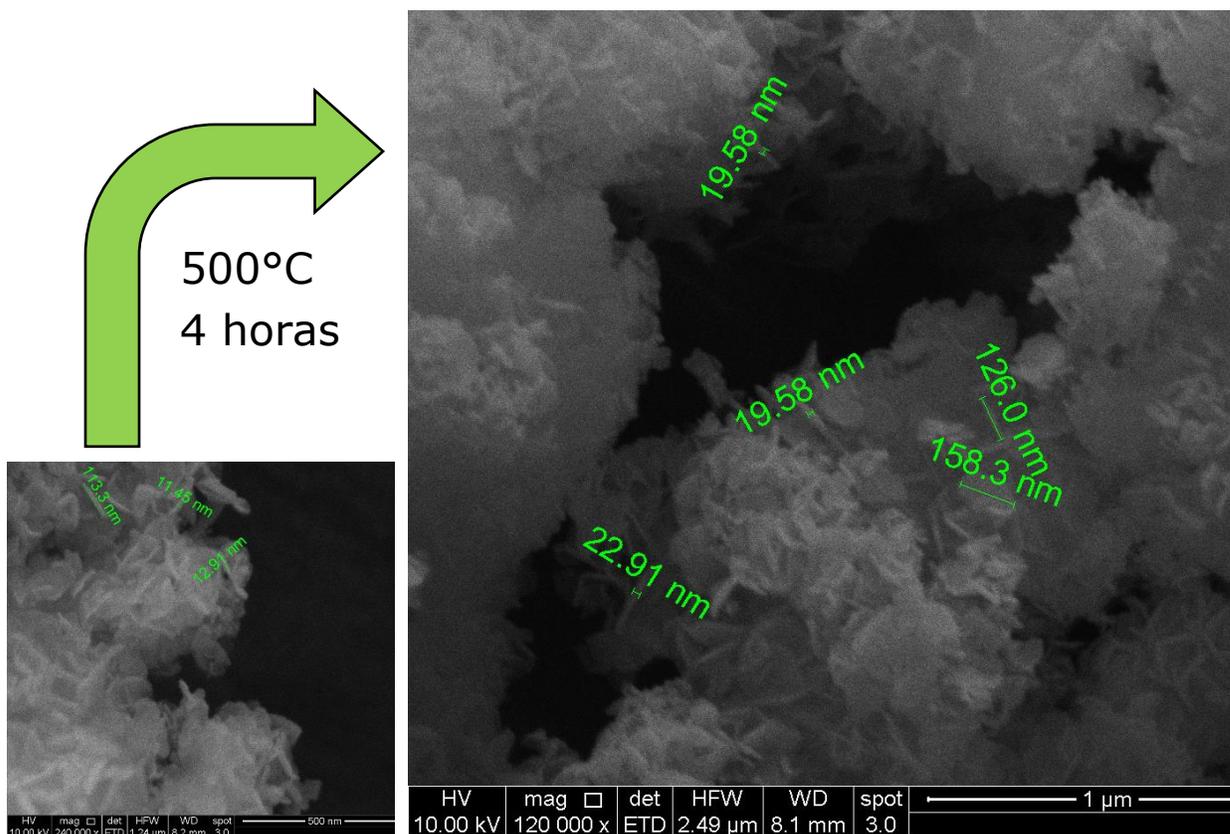
Al ver la Figura 04.17 se aprecia que en el caso del LDH de Cobre y Aluminio se presenta de manera cristalina la fase tenorita del Cobre, que corresponde al óxido de Cobre (II) y cuyos *peak* se aprecian de manera clara en la difracción de rayos X, siendo los más importantes y prominentes los que se aprecian para un ángulo de  $2\theta=35,6^\circ$  y  $38,8^\circ$ . Por otro lado, al agregar Cobalto en la red de hidróxidos laminares y luego calcar el material, se forma preferentemente la fase espinel de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [72], y se logra distinguir levemente un *peak* de difracción de la tenorita para el ángulo  $2\theta=38,8^\circ$ .

Es posible notar que no existen *peaks* referentes al óxido de Aluminio, lo cual se debe a que el corindón (fase cristalina del óxido de Aluminio) presenta una temperatura de cristalización que rodea los 1200°C, muy por encima de la que fue utilizada para la calcinación [77]. A pesar de esto, la fase amorfa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que debe haberse formado puede jugar un rol importante en cuanto al soporte de los óxidos metálicos mixtos para estabilizarlos y dispersarlos [72], [45]. Se dice además que la presencia de ambos óxidos (CuO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) debiese promover una interacción entre los mismos y una sinergia que favorezca sus las actividades catalíticas ya presentes en estos tipos de óxidos [72].

Además, se debe destacar que, al calcar estos hidróxidos, desaparecen los *peaks* de los planos (003), (006) y (009), relacionados a la distancia interplanar, lo cual ratifica el hecho ya mencionado de que al calcinarse pierden los aniones intercalados dejando de tener una estructura como la hidrotalcita, y formando láminas desordenadas de óxidos.



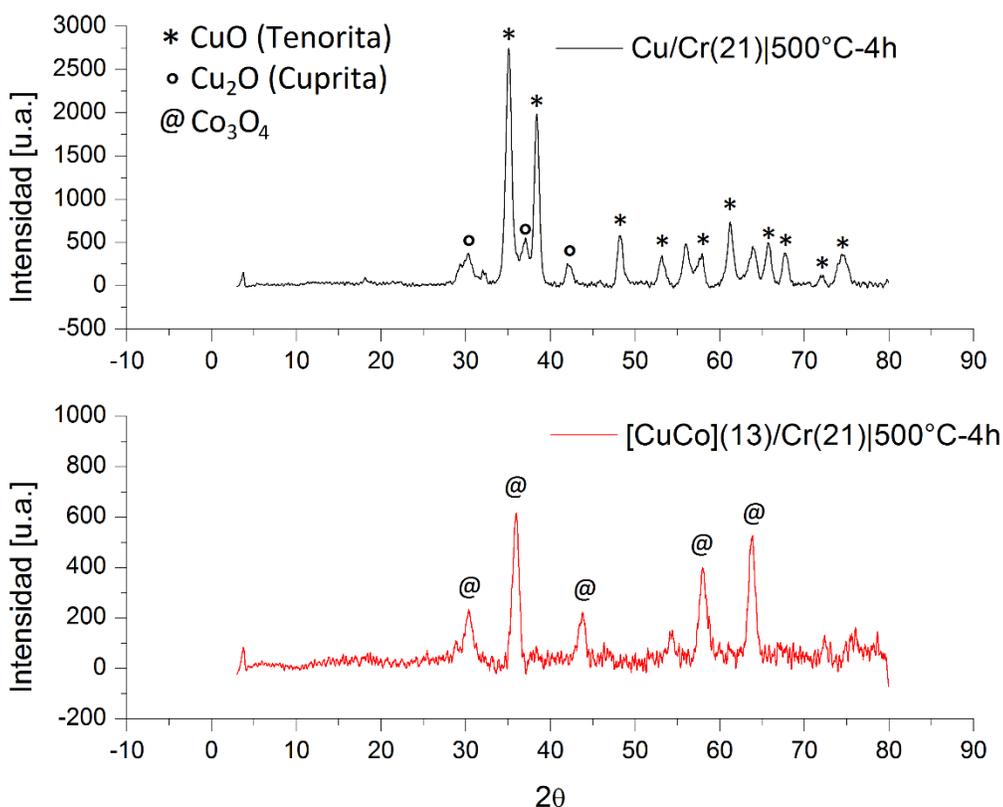
**FIGURA 04.17. DRX DE CuAl-LDH Y [CuCo]AL-LDH CALCINADOS A 500°C POR 4 HORAS.**



**FIGURA 04.18. (IZQUIERDA): IMAGEN SEM DE [CuCo]AL-LDH. (DERECHA): IMAGEN SEM DE [CuCo]/AL-LDH CALCINADO A 500°C DURANTE 4 HORAS.**

En cuanto a la estructura, mediante imágenes SEM, viendo la Figura 04.18, se comprueba que luego de ser calcinado el material, se mantiene una estructura laminar, obteniendo láminas de óxidos, pero sin los aniones carbonato que se encuentran entre las láminas de hidróxidos en los LDH, tal como se esquematiza en la Figura 01.18 de la página 27.

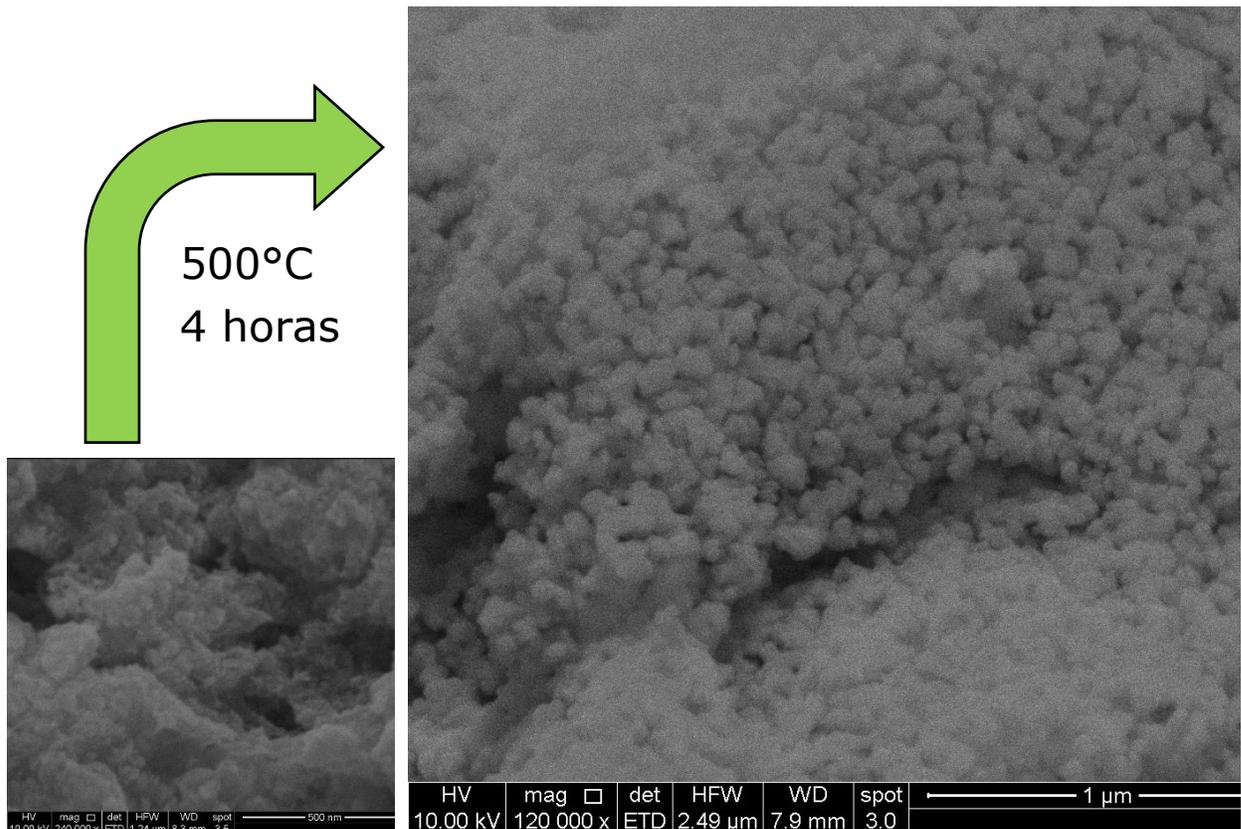
Además, a pesar de tener una baja cristalinidad, se calcinaron los LDH con Cromo como metal trivalente para ver los resultados que se obtendrán. Como se ve en la Figura 04.19, los óxidos formados por el LDH sin Cobalto corresponden a tenorita, al igual que en el caso del CuAl-LDH, y también una fase, menos cristalina, de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Al agregar Cobalto a la red, sucede lo mismo que sucede en el LDH con Aluminio como  $\text{M}^{3+}$  (Figura 04.17), es decir, se genera preferentemente la fase espinela del óxido de Cobalto (II, III), aunque en este caso (donde la razón Cobalto/Cobre es mayor) no se aprecia la fase tenorita. Al igual que en el caso anterior, el óxido del metal trivalente no aparece en su fase cristalina, lo cual también tiene que ver con la temperatura de cristalización, en este caso, de la escolaita [78].



**FIGURA 04.19. DRX DE CuCr-LDH Y [CuCo]Cr-LDH CALCINADOS A 500°C POR 4 HORAS.**

Se pueden ver, además, dos *peaks* de bajo ángulo en estas partículas, que se visualizan también en las mismas sin calcinar de la Figura 04.13. La explicación para estos puede ser la formación otras fases en la síntesis del LDH, que son resistentes a la calcinación, pero que no se han encontrado reportadas con anterioridad.

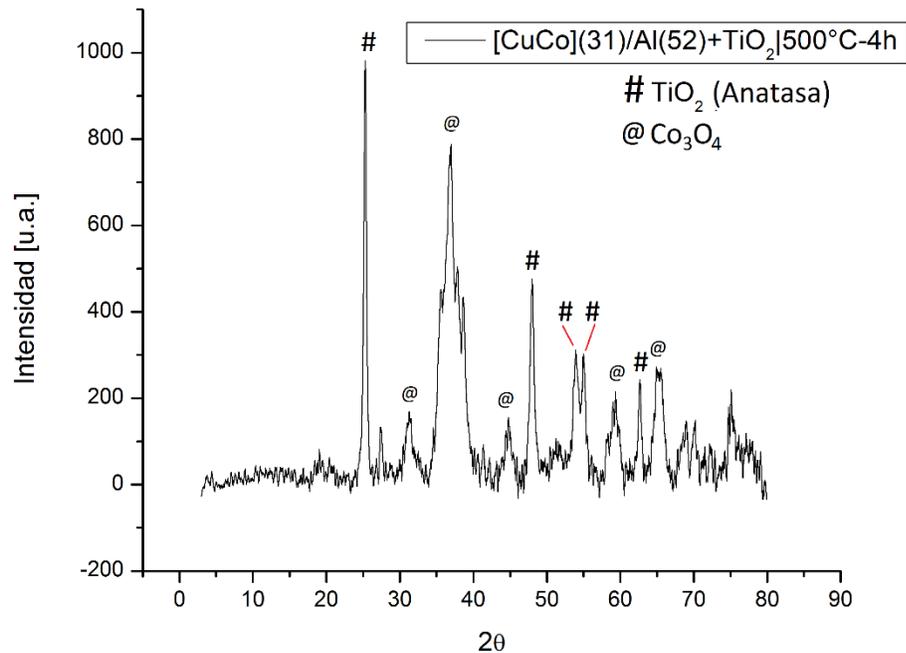
También, se desea ver si este LDH, de baja cristalinidad, es capaz de mantener la estructura de láminas tal como se observó en el [CuCo]Al-LDH. Se aprecia claramente, de la Figura 04.20, que, al ser calcinados, estos materiales dejan de tener la estructura laminar, que, si bien no era muy clara, tenían con anterioridad, y ahora se ven simplemente como cristales aglomerados en formas no definidas. Esto puede afectar futuros ensayos de adsorción, ya que estas partículas calcinadas no debiesen ser capaces de actuar según el mecanismo de adsorción propuesto en la Figura 01.18 de la página 27.



**FIGURA 04.20. IMAGEN SEM DE CuCr-LDH CALCINADO A 500°C POR 4 HORAS.**

Por último, se calcinó el compuesto de CuCoAl-LDH conteniendo partículas de dióxido de Titanio, en cuyo DRX se observa la presencia de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, que permanece tal cual se encontraba en el compuesto sin calcinar. Además, se forma el mismo óxido de Cobalto (II, III) visto previamente en el

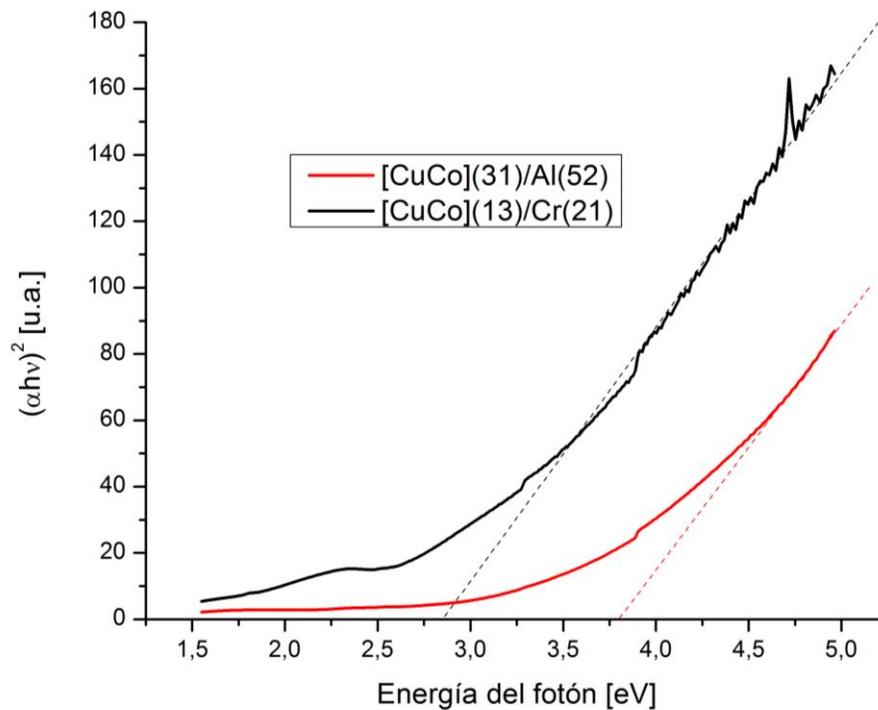
mismo LDH sin titanio que fue calcinado. Esta información se puede apreciar en la Figura 04.21



**FIGURA 04.21. DRX DE [CuCo]AL-LDH+TiO<sub>2</sub> CALCINADO A 500°C POR 4 HORAS.**

#### 04.4 Fotocatálisis

De partida, utilizando espectrometría de reflectancia difusa (DRS) se obtuvieron, utilizando la Ecuación II, los gráficos 'Tauc plot' para cada material, como se menciona en la sección '01.2 Fotocatálisis', y con éstos se calculó el band gap de los LDH. En la Figura 04.22 se aprecia el 'Tauc plot' para dos LDH que difieren en la naturaleza del metal trivalente; uno posee Aluminio y el otro Cromo, teniéndose band gaps aproximados de 2,82 y 3,80 [eV]. Esto indica el corrimiento producido por el reemplazo del Cromo por el Aluminio en la estructura laminar, sabiendo que el Cromo al ser un metal de transición, presenta una mayor actividad catalítica, y más aún al estar en contacto con otros metales de transición como lo son el Cobre y el Cobalto [48], [55], [43], [71].



**FIGURA 04.22. TAUC PLOT PARA [CuCo]AL-LDH Y [CuCo]CR-LDH.**

La Tabla 04.3 que se presenta a continuación muestra los valores de band gaps cuyos cálculos se encuentran en el Anexo '07.3 Band gap'.

**TABLA 04.3. VALORES DE BAND GAP CALCULADOS A PARTIR DE TAUC PLOT PARA LOS LDH SINTETIZADOS.**

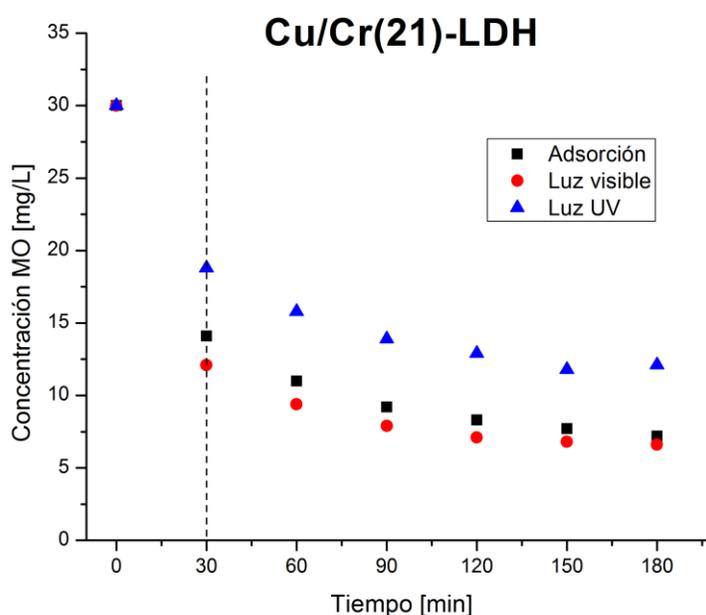
LDH	Síntesis	Band gap [eV]
<b>Cu/Al(52)</b>	B1	3,70
<b>[CuCo](31)/Al(52)</b>	B3	3,80
<b>Cu/Cr(21)</b>	B3	2,42
<b>[CuCo](13)/Cr(21)</b>	B3	2,85
<b>[CuCo](31)/Al(52)+TiO<sub>2</sub></b>	B3	3,20

De literatura se tiene que, a medida que se reemplazan átomos de Cobre por otros de Cobalto, el band gap aumenta [57], lo cual coincide con los datos obtenidos, y de manera proporcional. Si se ve la Tabla 04.3, se comprueba que al reemplazar una cuarta parte del Cobre en el CuAl-LDH (de modo de que la razón Cu/Co quede 3/1), el band gap aumenta en 0,1 [eV], lo cual puede ser sólo debido a errores experimentales o a los cambios hechos entre la síntesis B1 y B3, pero por otro lado en el CuCr-LDH, al sustituir tres cuartas partes del Cobre por Cobalto (de modo de que la razón Cu/Co quede 1/3), el

band gap aumenta en 0,43 [eV] (de 2,42 a 2,85 [eV]). A pesar de que el corrimiento del band gap sigue la tendencia esperada, los valores no coinciden con los que se encontraron reportados para los LDH fotocatalíticos con Cromo como metal  $M^{3+}$ , donde se registran valores de 1,73 [eV] y 2,32 [eV] para Cu/Cr(21) y [CuCo](13)/Cr(21) respectivamente. Esto confirma, junto con los DRX ya analizados, que la síntesis debe ser perfeccionada para la obtención de estos materiales.

Por otro lado, se ve que al agregar dióxido de Titanio en la red del [CuCo]Al-LDH, el band gap bajó de 3,80 a 3,20 [eV], el cual coincide con el band gap del  $TiO_2$  [18], lo cual es lógico si se piensa que el band gap corresponde a la menor energía necesaria para promover al electrón a la banda de conducción, la que sería justamente la del semiconductor de Titanio.

Luego, se proceden a realizar los ensayos de fotocatalisis según el procedimiento descrito en la sección '03.3.5 Ensayos de fotodegradación'.



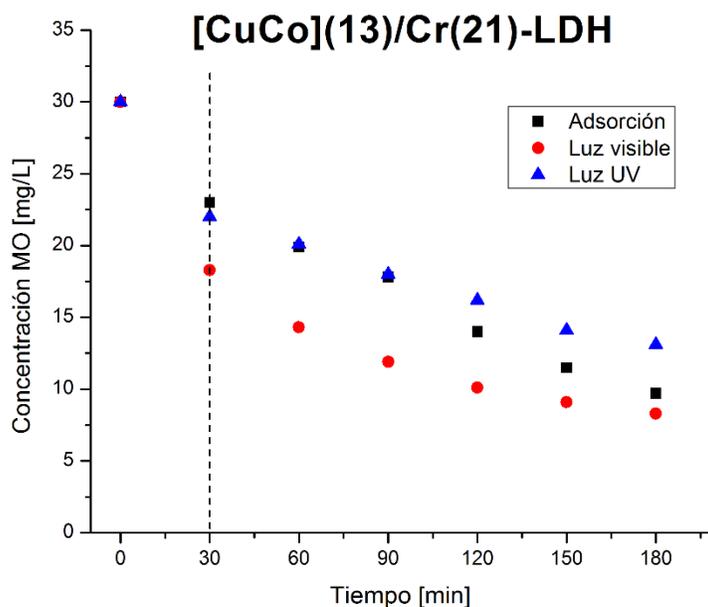
**FIGURA 04.23. ENSAYO DE FOTODEGRADACIÓN PARA CuCr-LDH.**

Para el LDH Cu/Cr(21) se hicieron pruebas tanto con luz visible como con luz UV, y los resultados se pueden ver en la Figura 04.23, donde los primeros 30 minutos todas las muestras estuvieron a oscuras buscando alcanzar un equilibrio de adsorción-desorción (la línea punteada representa el momento en que se encienden las fuentes de luz, donde corresponda). Se tiene del gráfico que no existe diferencia considerable entre el ensayo a oscuras (cuadro negro) y aquel sometido a luz visible por 150 minutos (círculo rojo), lo cual

indica que, de existir excitación electrónica, la recombinación ocurre sin que se produzcan los radicales necesarios para que ocurra la degradación, probablemente debido a los potenciales de oxidación y reducción del LDH sintetizado, como se explicó en la sección '01.2 Fotocatálisis'.

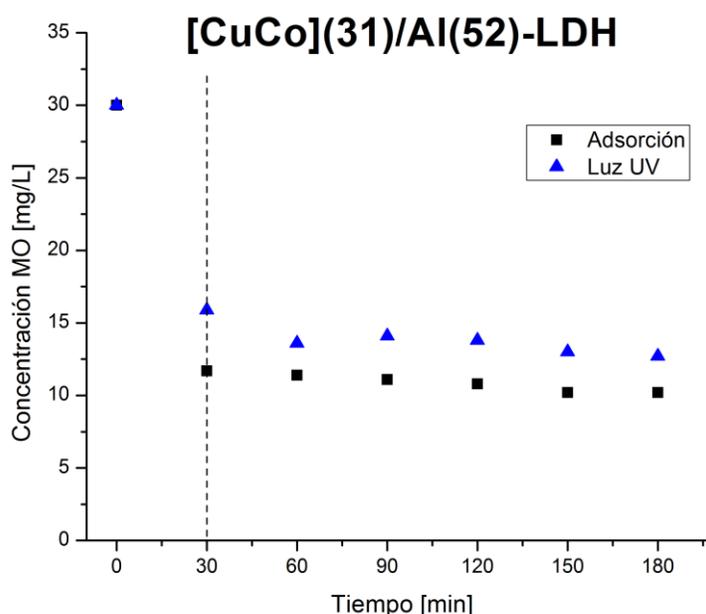
Si se ve el resultado para la muestra irradiada con luz UV, se tiene una diferencia que se mantiene prácticamente constante en el tiempo comparado con las otras muestras, lo que se atribuye a un error experimental en la cantidad de catalizador utilizado. Sin embargo, sí se puede ver que la dinámica que sigue el ensayo con UV es igual al de los otros dos casos, lo que indica que no está ocurriendo otro fenómeno que produzca un cambio en la cinética, más allá de la adsorción. Esto último señala que el problema radica en que las reacciones de oxidación y reducción no son termodinámicamente favorables, ya que la energía de la fuente UV debiese ser suficiente para producir la excitación electrónica de un material con un band gap de 2,42 [eV], considerando que la luz UV abarca longitudes de onda hasta de 400 [nm], y por ende sus fotones poseen una energía mínima de 3,1 [eV].

Al agregar Cobalto al material, los resultados establecen lo mismo que para el caso anterior, como se ve en la Figura 04.24, es decir, no se aprecia un cambio en la cinética si se compara el ensayo a oscuras con aquellos irradiados por una fuente de luz.



**FIGURA 04.24. ENSAYO DE FOTODEGRADACIÓN PARA CuCoCr-LDH.**

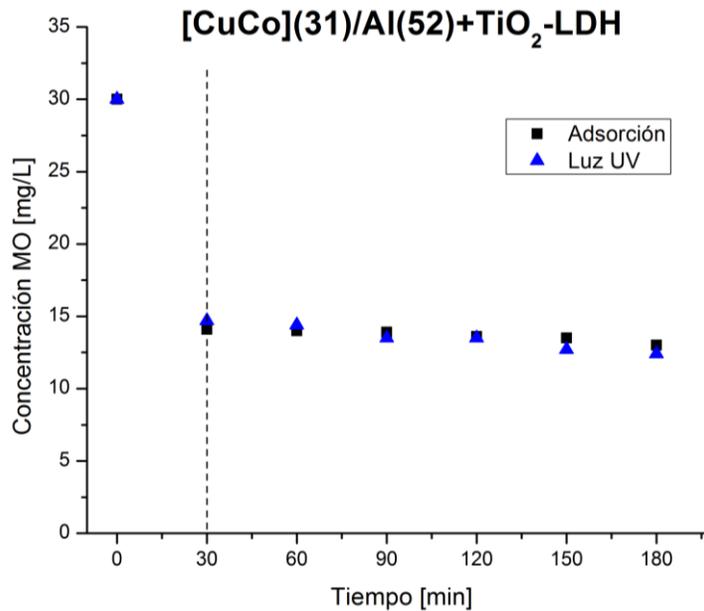
También se realizó el ensayo de degradación para el CuCoAl-LDH, el cual posee un band gap de 3,8 [eV] por lo cual se efectuó solo mediante irradiación de luz UV, como se ve en la Figura 04.25.



**FIGURA 04.25. ENSAYO DE FOTODEGRADACIÓN PARA CuCoAl-LDH.**

Al igual que en los casos anteriores, no se aprecia un cambio notorio al aplicar la fuente de luz sobre el material disperso en la solución orgánica, por lo cual es probable que los potenciales de las bandas de valencia y conducción del material no se encuentren en rangos que permitan la espontaneidad de las semi-reacciones de reducción y oxidación.

Por último, se probó, solo bajo luz UV, la fotodegradación del LDH con Cobre, Cobalto, Aluminio y dopado con partículas de dióxido de Titanio. El resultado del ensayo, que tuvo una duración de 180 minutos (con los 30 primeros minutos a oscuras), se ve en la Figura 04.26 donde tampoco se logra observar un cambio claro de pendiente que indique la existencia de una cinética adicional a la de adsorción.



**FIGURA 04.26. ENSAYO DE FOTODEGRADACIÓN PARA CuCoAL-LDH+TiO<sub>2</sub>.**

Si bien los resultados obtenidos a partir de los ensayos de fotodegradación no fueron los esperados, sí se notó que los materiales poseen una gran capacidad de adsorber las partículas de anaranjado de metilo.

## 04.5 Adsorción

### 04.5.1 LDH sin calcinar

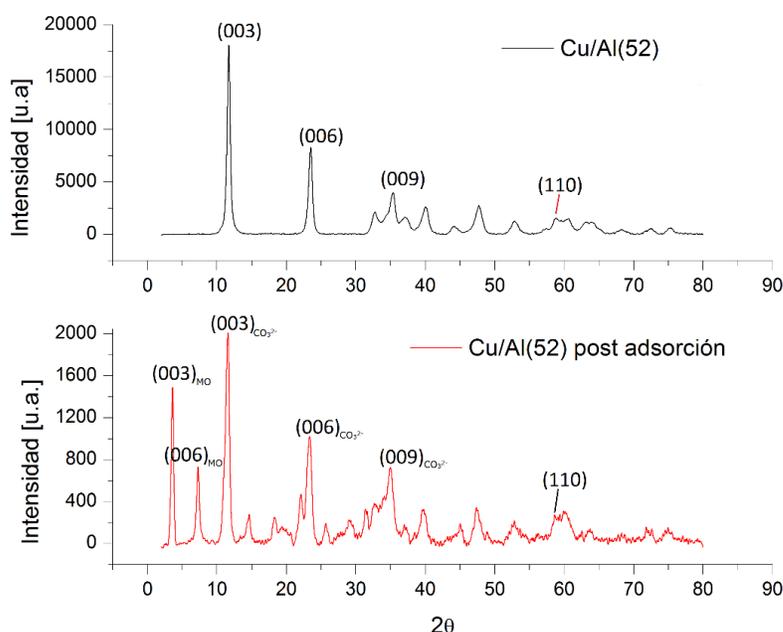
En primera instancia, se probó la adsorción de los LDH prístinos que fueron sintetizados, tanto para los de Aluminio como para los de Cromo. Los gráficos de Langmuir ( $C_e$  v/s  $\frac{C_e}{q_e}$ ) y de Freundlich ( $\ln(C_e)$  v/s  $\ln(q_e)$ ), así como los cálculos efectuados para determinar las constantes se encuentran en los Anexos '07.5 Constantes de Langmuir' y '07.6 Constantes de Freundlich'.

Para los LDH con Aluminio, los resultados se muestran en la Tabla 04.4, donde se ve que el LDH con Cobalto reemplazando átomos de Cobre posee una capacidad de adsorción un 22% menor. Esto se puede atribuir a la diferencia de cristalinidad mostrada en la sección '04.1 Optimización de la síntesis', parámetro directamente relacionado con la capacidad de adsorción del material [16]. Además, en cuanto a la afinidad entre adsorbato y adsorbente, se ve en el valor de  $K_L$  que no presenta mayores variaciones entre uno y otro, mismo caso que con la intensidad de adsorción, ambos presentan valores cercanos a 0,5 para  $1/n$ , lo cual indica que, si bien la adsorción es favorable, es posible que se presenten algunos problemas que se traduzcan en una cinética más lenta.

**TABLA 04.4. CONSTANTES DE ADSORCIÓN PARA LDH CON ALUMINIO.**

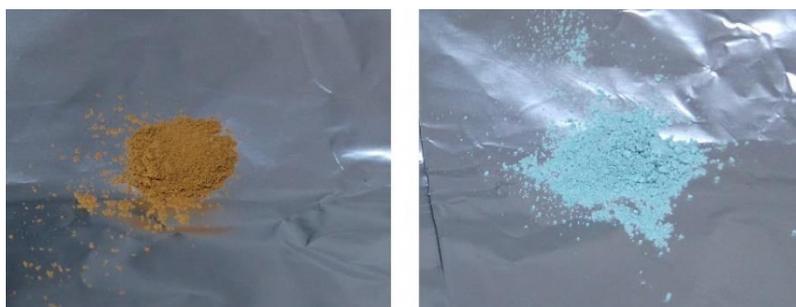
LDH	Langmuir			Freundlich	
	$q_m$ [mg/g]	$K_L$ [L/mg]	$R^2$	$\frac{1}{n}$	$R^2$
<b>Cu/Al(52)</b>	313	0,033	0,987	0,469	0,949
<b>[CuCo](31)/Al(52)</b>	243	0,039	0,987	0,423	0,967

El LDH de Cobre/Aluminio fue sometido a una saturación de MO por 24 horas (protocolo mencionado en la sección '03.3.6 Ensayos de adsorción'), luego del cual se obtuvo el difractograma del material con naranja de metilo adsorbido que se muestra en la Figura 04.27. Dicha imagen comprueba que la adsorción de MO se produce debido a un intercambio iónico entre las moléculas de  $\text{CO}_3^{2-}$  y las del pigmento aniónico ya que aparece un *peak* alrededor de  $2\theta=3,6^\circ$ , el cual corresponde a la distancia interplanar de un LDH intercalado por MO [79]. Sin embargo, se aprecia también que los *peak* relacionados a la distancia interplanar de LDH intercalados por aniones carbonatos se mantienen, lo que indica que dicho intercambio iónico se rige por un equilibrio entre la concentración de MO y  $\text{CO}_3^{2-}$  dentro del hidróxido laminar. Además, el *peak* correspondiente al plano (110), que define al parámetro de red 'a', se mantiene inalterado, lo que significa que la proporción entre Cobre y Aluminio se mantuvo constante luego del proceso de adsorción.



**FIGURA 04.27. (ARRIBA): DRX DE Cu/AL(52). (ABAJO): DRX DE Cu/AL(52) LUEGO DE SER SOMETIDO A UNA SATURACIÓN DE NARANJO DE METILO.**

En la Figura 04.28 se aprecia el cambio de aspecto del material luego de haber sido utilizado para adsorber naranjo de metilo, pasando de un color celeste, a uno anaranjado.



**FIGURA 04.28. (IZQUIERDA): CuAl-LDH SATURADO CON MO. (DERECHA): CuAl-LDH SIN SER UTILIZADO.**

Se muestran también los resultados para los LDH con Cromo, en la Tabla 04.5. Se tiene una disminución notoria en cuanto a la capacidad de adsorción de estos LDH que, como se sabe, tienen una cristalinidad muy baja, hecho que confirma la directa relación entre cristalinidad y adsorción. Además, nuevamente disminuye  $q_m$  al agregar hidróxido de Cobalto. Para el LDH de Cu/Cr, se ve un valor de  $K_L$  con el mismo orden de magnitud que en los casos previos y un  $1/n$  que alcanza los 0,5. El caso del LDH con Cobalto resulta anómalo en cuanto a su valor para  $K_L$  ya que debiese tener un orden de magnitud igual al caso anterior, que se corresponde también con los valores reportados en diversas fuentes [41], [45], [80]. Por otro lado, los datos obtenidos para este material no se ajustaron a la isoterma de Freundlich. Todo esto confirma que la síntesis de este compuesto debe ser mejorada, y las condiciones de la misma deben ser revisadas de modo de lograr obtener un LDH cristalino, que debiese exhibir mejores propiedades.

**TABLA 04.5. CONSTANTES DE ADSORCIÓN PARA LDH CON CROMO.**

LDH	Langmuir			Freundlich	
	$q_m$ [mg/g]	$K_L$ [L/mg]	$R^2$	$\frac{1}{n}$	$R^2$
<b>Cu/Cr(21)</b>	107	0,077	0,981*	0,508	0,999*
<b>[CuCo](13)/Cr(21)</b>	61	0,557	0,978	-	0,249

\*Se eliminó un par de puntos

#### 04.5.2 LDH calcinados

con respecto a los materiales calcinados, se presentan los resultados en la Tabla 04.6. No se calcularon los valores para las partículas calcinadas con Cromo como metal trivalente, ya que como se mostró con anterioridad, éstas

no mantuvieron la morfología laminar y en ensayos de prueba mostraron una adsorción prácticamente nula. En relación a los datos tabulados, se ve que al calcinar los hidróxidos laminares la capacidad de adsorción aumenta tanto para CuAl-LDH como para [CuCo]Al-LDH aproximadamente 2,5 veces (de 313 a 780 [mg/g] y de 243 a 583 [mg/g] respectivamente). Además, el valor de afinidad  $K_L$  aumenta para todos los materiales calcinados en un orden de magnitud, suponiendo una dinámica de adsorción más rápida. Ambos aumentos se condicen con lo que se ha visto reportado [41].

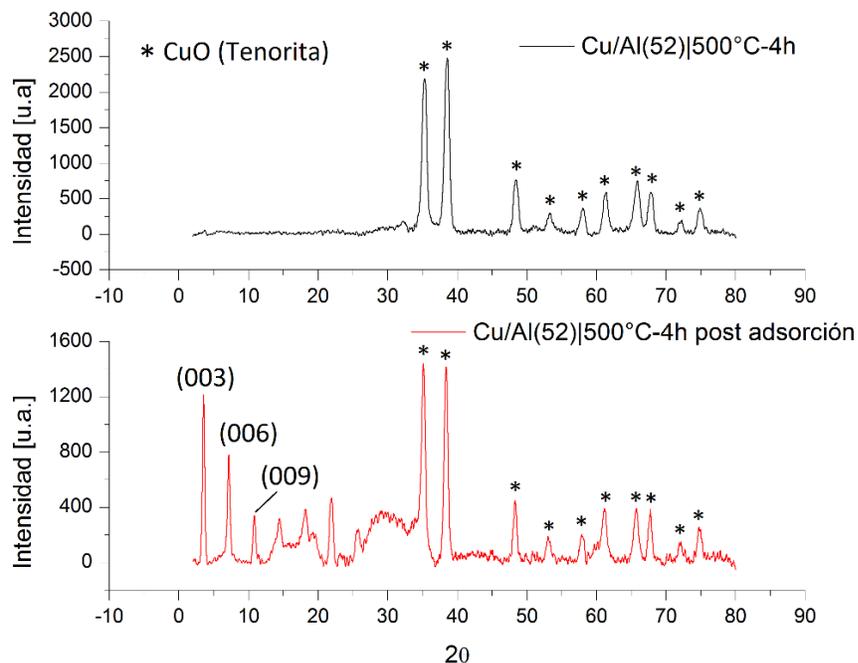
**TABLA 04.6. CONSTANTES DE ADSORCIÓN PARA LDH CALCINADOS.**

LDH	Langmuir			Freundlich	
	$q_m$ [mg/g]	$K_L$ [L/mg]	$R^2$	$\frac{1}{n}$	$R^2$
<b>Cu/Al(52) 500°C-4h</b>	780	0,288	0,985	0,170	0,912
<b>[CuCo](31)/Al(52) 500°C-4h</b>	583	0,482	0,997	0,218	0,965
<b>[CuCo](31)/Al(52)+TiO<sub>2</sub> 500°C-4h</b>	549	0,333	0,988	0,182	0,984

Para justificar este notable aumento en la capacidad de adsorción, es necesario observar la Figura 04.29, donde aprecia lo que ocurre con las láminas de óxidos metálicos luego de adsorber el naranjo de metilo. Se ve claramente que aparecen *peaks* de bajo ángulo relacionados a la distancia interplanar, dejando en evidencia el efecto de memoria que poseen estas partículas calcinadas, que logran recomponer la estructura original del LDH, pero con óxidos en lugar de hidróxidos. Además, si lo comparamos con el difractograma de la Figura 04.27 (gráfico de abajo), vemos que en este caso no se encuentran los *peak* relacionados a los aniones carbonato, es decir, las moléculas que se encuentran entre las láminas de óxido deben ser casi en su totalidad de MO, lo que explica este gran aumento en el valor de  $q_m$ .

Además, el aumento en el valor de  $K_L$ , indica que el proceso de intercambio iónico que se produce en el LDH sin calcinar es más lento que el proceso de incorporación de aniones entre las láminas de óxido para recuperar la estructura multilaminar.

Por último, el LDH dopado con titania y calcinado, presenta nuevamente disminución en la adsorción, esta vez un 5,8% menor en comparación con el LDH prístino calcinado.



**FIGURA 04.29. (ARRIBA): DRX DE Cu/AL(52) CALCINADO. (ABAJO): DRX DE Cu/AL(52) CALCINADO LUEGO DE SER SOMETIDO A UNA SATURACIÓN DE NARANJO DE METILO.**

En la Figura 04.30, tal como en el caso del CuAl-LDH sin calcinar, se aprecia un cambio de color en los LDH calcinados luego de que son utilizados para adsorber MO, donde nuevamente el material pasa a tomar un color anaranjado, aunque ahora desde partículas marrones.



**FIGURA 04.30. (IZQUIERDA): CuAl-LDH CALCINADO Y SATURADO CON MO. (DERECHA): CuAl-LDH CALCINADO SIN SER UTILIZADO.**

#### 04.5.3 Compósitos de LDH

En cuanto a los compósitos, el GO no logró ningún efecto positivo en la adsorción del pigmento orgánico. Los valores de adsorción para estos compósitos y para el GO se pueden ver en la Tabla 04.7, donde a los LDH+GO se les calculó una adsorción máxima de 60 [mg/g] tanto para el que fue sintetizado con la metodología B2 (y un 6,7% de GO) como para el que fue

sintetizado con la B3 (y un 11,1% de GO), con  $R^2$  de 0,914 y 0,976 respectivamente. Sus constantes relacionadas a la afinidad adsorbato-adsorbente no pudieron ser calculadas debido a que la regresión presentó un valor negativo para la intersección con el eje y, lo que indica que la adsorción en este material es muy desfavorable termodinámicamente [81].

Por otro lado, la capacidad de adsorción calculada para el GO utilizado es de 108 [mg/g], valor similar al reportado para el pigmento Orange IV [82] y otros pigmentos aniónicos sobre GO, que suelen ser menores a aquellos para pigmentos catiónicos [40], [83]. Luego, considerando que la adsorción del [CuCo]/Al-LDH es de 243 [mg/g], se puede decir que no se produjo una sinergia en la síntesis de láminas de LDH sobre GO, donde se esperaba que la cristalización de los hidróxidos sobre las láminas de GO una disminución en el apilamiento de láminas, aumentando el área disponible y aumentando así la adsorción superficial de los LDH, como se encontró reportado [75].

Esto indica que la formación de los cristales no se produjo sobre las láminas de grafeno y por ende las condiciones de la reacción como, por ejemplo, la temperatura, o una mejor exfoliación previa del GO [76] deben ser revisadas.

**TABLA 04.7. CONSTANTES DE ADSORCIÓN PARA GO Y LDH CON GO**

LDH	Langmuir			Freundlich	
	$q_m$ [mg/g]	$K_L$ [L/mg]	$R^2$	$\frac{1}{n}$	$R^2$
<b>GO</b>	108	0,192	0,981*	0,741	0,817*
<b>[CuCo](31)/Al(52)+GO(11,1%)</b>	60	0,017	0,976	-	0,179
<b>[CuCo](31)/Al(52)+GO(6,7%)</b>	60	0,011	0,914	-	0,722

\*Se eliminó un par de puntos

En el caso del compuesto con partículas de titania, la adsorción disminuye levemente con respecto al LDH prístino de Cobre/Cobalto/Aluminio, bajando levemente a 238 [mg/g] ( $R^2 = 0,952$ ). Luego, como se sabe a través de DRX que estas partículas se encuentran en la superficie de las láminas y no entremedio (ya que la distancia interplanar no cambia), se puede decir que la adsorción en los LDH ocurre de manera preferente mediante el intercambio aniónico del pigmento con los aniones interlaminares en comparación a las interacciones electrostáticas que se producen con la superficie, que se deben ver perjudicadas por la presencia de  $TiO_2$ .

Además, las áreas específicas de los LDH, obtenidas a través del equipo señalado en la sección '03.2 Equipos' se pueden observar en la Tabla 04.8,

junto con la fracción molar de sitios ocupados por moléculas de MO cuando el material se encuentra saturado.

**TABLA 04.8. ÁREAS ESPECÍFICAS Y FRACCIÓN MOLAR DE SITIOS OCUPADOS CUANDO EL LDH ESTÁ A SU MÁXIMA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.**

LDH	$q_m$ [mg/g]	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$\theta$ [-]
<b>Cu/Al(52) 500°C-4h</b>	780	50,8	7,34
<b>[CuCo](31)/Al(52) 500°C-4h</b>	583	65,1	4,28
<b>[CuCo](31)/Al(52) +TiO<sub>2</sub> 500°C-4h</b>	549	63,5	4,14
<b>Cu/Al(52)</b>	313	42,3	3,54
<b>[CuCo](31)/Al(52)+TiO<sub>2</sub></b>	238	59,2	1,92
<b>[CuCo](31)/Al(52)</b>	243	61,4	1,89
<b>[CuCo](31)/Al(52)+GO (6,7%)</b>	60	52,6	0,55
<b>Cu/Cr(21)</b>	107	144,3	0,35
<b>[CuCo](13)/Cr(21)</b>	61	133,8	0,22

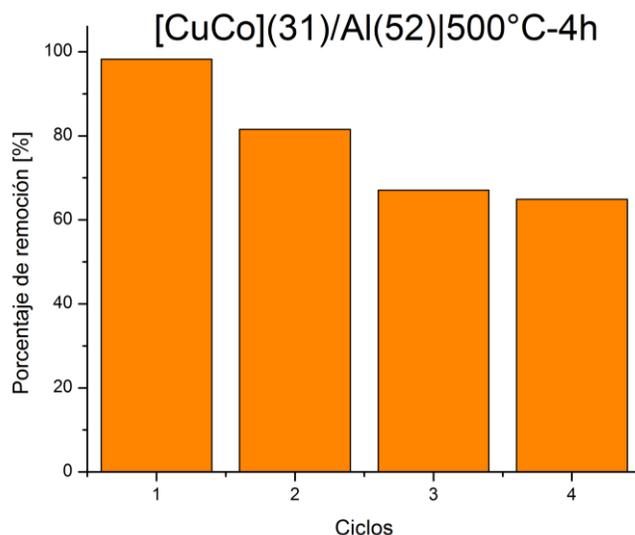
Para el cálculo de este último, se utilizó la Ecuación VIII, considerando que las moléculas de pigmento ocupan en promedio un área de 26 [Å/molécula] cuando se adsorben en arcillas [84] y que el número de Avogadro es igual a  $6,022 \times 10^{23}$  [molécula/mol], además, dado que  $q_m$  debe estar en unidades de [mol/g] se utilizó la conversión correspondiente considerando la masa molar del naranjo de metilo (327,3 [g/mol]) y luego la conversión de [g] a [mg].

Lo primero que se debe notar de los valores de  $\theta$  es que la mayoría supera la unidad, lo cual no tiene sentido desde el punto de vista de la definición del parámetro, que corresponde a la fracción molar de sitios ocupados del adsorbente por el adsorbato, y por ende fluctúa entre 0 y 1. Por ende, se deduce que el área específica no toma en cuenta el espacio interlaminar donde se produce el intercambio iónico, sino que solamente toma en cuenta la adsorción superficial de las láminas de LDH que se produce por medio de interacciones electrostáticas [41]. Similar al caso de los LDH calcinados, donde al estar aglomeradas en varias láminas de óxidos, no se considera el efecto de memoria que hace que, en solución, estas láminas se separen unas de otras y sean intercaladas por las moléculas de pigmento aniónico.

#### 04.6 Reciclabilidad

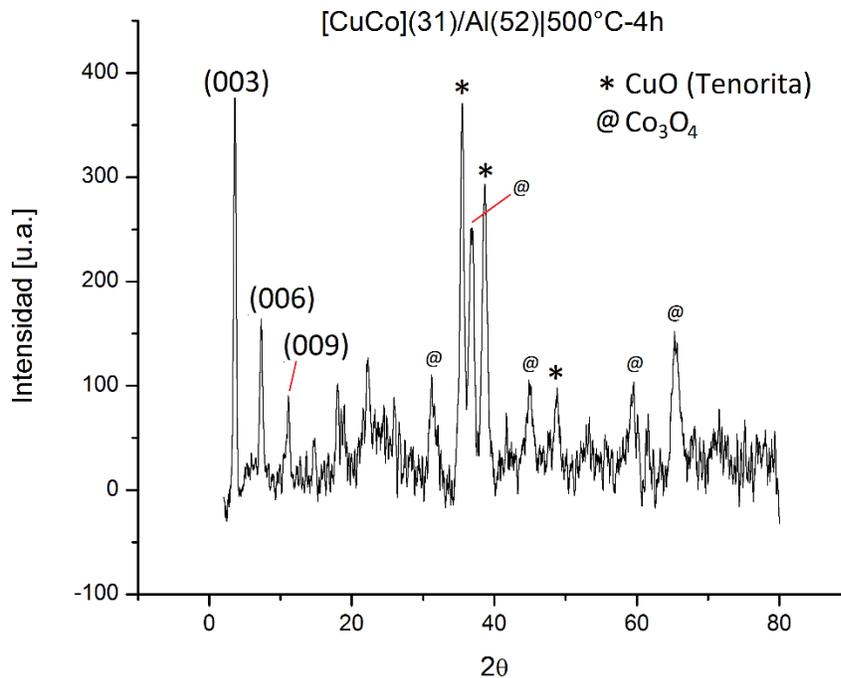
Se realizó un ensayo de reciclabilidad para las partículas calcinadas de [CuCo]Al-LDH. Para esto se siguió el procedimiento descrito en la sección '03.3.7 Medición de reciclabilidad' reutilizando el material hasta 3 veces, es decir, 4 ciclos de uso (debido a la sucesiva pérdida de material, resultó inviable

realizar un quinto ciclo). Los cálculos realizados para esta medición se encuentran en el Anexo '07.4 Reciclabilidad', de donde se tiene la Figura 04.31, que muestra cómo la eficiencia del material calcinado va descendiendo a medida que se ocupa de manera sucesiva. Esta disminución en la adsorción de moléculas de naranjo de metilo se debe a que la temperatura utilizada para regenerar el adsorbente (los mismos 500°C bajo los cuales fue calcinado el material) no es suficiente para degradar la molécula orgánica por completo, principalmente debido al enlace tipo azo ( $-N\equiv N-$ ) que está presente [64].



**FIGURA 04.31. PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE MO PARA EL [CuCo](31)/AL(52)-LDH CALCINADO, LUEGO DE 4 CICLOS DE USO.**

Pasados los 4 ciclos de adsorción, el material fue enviado a difracción de rayos X. La Figura 04.32 muestra claramente el efecto ya comprobado, de memoria estructural de las láminas de óxidos, esta vez para el [CuCo]Al-LDH, esto ya que es posible ver un *peak* de bajo ángulo correspondiente al plano (003) que tiene relación con la distancia interplanar y el parámetro de red 'c'. En este caso, dicho plano se encuentra para  $2\theta=3,6^\circ$  lo que es congruente con lo reportado para LDH (y LDH calcinados) intercalados por moléculas de naranjo de metilo [79]. Utilizando la Ecuación XII, se obtiene un parámetro de red 'c' de 73,59 [Å], lo cual es aproximadamente 3,2 veces mayor al caso en que el anión interlaminar es  $CO_3^{2-}$ .



**FIGURA 04.32. DRX DE [CuCo]Al-LDH CALCINADO A 500°C POR 4 HORAS LUEGO DE SER OCUPADO 4 VECES CONSECUTIVAS PARA ADSORBER MO.**

Además de la reconstrucción de la estructura del LDH, es posible notar que luego de 4 ciclos de adsorción y posterior tratamiento térmico, la fase del óxido de Cobalto (II, III) va perdiendo cristalinidad y se nota con mayor claridad la fase tenorita que mantiene una cristalinidad prácticamente constante; todo esto comparándolo con la gráfica inferior de la Figura 04.17, donde se ve el [CuCo]Al-LDH calcinado previo a ser utilizado, donde los *peaks* del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se superponen a los de la tenorita. Esta disminución en la cristalinidad puede también influenciar la baja en la adsorción para los ciclos posteriores.

## 05. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

La síntesis de LDH de Cobre/Aluminio deja en evidencia la importancia del control del pH en la cristalinidad y morfología de las partículas obtenidas. A su vez, bajo las mismas condiciones de operación, la incorporación de Cobalto en la estructura resultó exitosa según los resultados de DRX y SEM. Sin embargo, al cambiar el metal trivalente por Cromo, no se obtuvo un material con buen grado de cristalinidad, que además presentó un bajo crecimiento de los cristales, lo cual supone que las condiciones de operación (principalmente temperatura y tiempo, según lo reportado), dependen en gran medida del metal trivalente.

Las pruebas de fotodegradación no mostraron resultados relevantes para el caso de los CuCr-LDH, los cuales debiesen presentar actividad fotocatalítica. Esto se atribuye a la mala síntesis de los cristales de LDH. En el caso de los LDH basados en Cobre y Aluminio, su actividad fotocatalítica no se encuentra reportada, sin embargo, al realizar dichos ensayos se comprobó una gran capacidad de adsorción.

La calcinación de los hidróxidos bilaminares de Aluminio mostró los resultados esperados mediante imágenes SEM, donde se aprecia la permanencia de la morfología laminar. Sin embargo, aquellos que contienen Cromo como  $M^{3+}$  perdieron la estructura laminar, lo que se atribuye a la baja cristalinidad de estos LDH.

En cuanto a la adsorción de MO, se efectúa mediante distintos mecanismos, como por ejemplo atracciones electrostáticas e intercambio iónico (favorablemente este último) para LDH sin calcinar, y la intercalación de las moléculas aniónicas entre láminas de las partículas calcinadas, conocido como 'efecto de memoria', comprobado mediante la aparición de un *peak* de bajo ángulo en DRX luego de los ensayos de adsorción en ambos tipos de LDH. Éstas últimas fueron las que mostraron mejores resultados, aumentando cerca de 2,5 veces su capacidad de adsorción con respecto a sus pares sin calcinar. En números, los LDH calcinados de Cu/Al y [CuCo]/Al registran una capacidad máxima de adsorción de 780 y 583 [mg/g] respectivamente. Además, queda en evidencia la importancia del grado de cristalinidad y del tamaño de los cristalitas en la capacidad de adsorción, concluyendo que ésta favorece el intercambio iónico que se produce entre las láminas.

Además, la eficiencia de las partículas calcinadas al ser usadas y regeneradas térmicamente de manera constante, decrece hasta aproximadamente un 40% debido a trazas del pigmento que quedan entre las láminas y cuya temperatura de degradación supera los 500°C. También, la baja de cristalinidad luego de los ciclos regeneración del adsorbente influye en una menor adsorción.

La adición de grafeno oxidado para formar un compuesto de LDH no resultó de utilidad en adsorción de pigmentos orgánicos. Se deben revisar aspectos en la síntesis, de modo de asegurar una buena interacción entre el GO y las láminas de LDH que permita un crecimiento de los cristales sobre las láminas de grafeno oxidado.

Si bien no se logró dar con la síntesis adecuada para formar materiales capaces de degradar moléculas orgánicas con excitación fotónica, sí se produjeron LDH con una alta capacidad de adsorción de naranjo de metilo, un pigmento aniónico, lo cual puede ser extrapolado a otro tipo de moléculas con carga negativa.

Por último, en trabajos posteriores se pueden estudiar los cambios en el valor de la capacidad de adsorción según las condiciones de operación, ya sea de pH, o de temperatura. También se puede probar la adsorción de estos materiales sobre otros compuestos como herbicidas o pesticidas, preferentemente de carácter aniónicos.

## 06. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. F. Network, 'Earth Overshoot Day', 2016. [Online]. Available: <http://www.overshootday.org/>. [Accessed: 26-Nov-2016].
- [2] G. F. Network, 'World Footprint', 2016. [Online]. Available: [http://www.footprintnetwork.org/en/index.php/GFN/page/world\\_footprint/](http://www.footprintnetwork.org/en/index.php/GFN/page/world_footprint/). [Accessed: 26-Nov-2016].
- [3] USGS, 'The World's Water', 2015. [Online]. Available: <http://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html>. [Accessed: 13-Dec-2015].
- [4] W. W. A. Programme, 'Water for a sustainable world', Paris, Francia, 2015.
- [5] ONU, 'Agua para todos, agua para la vida', 2003.
- [6] J. Melorose, R. Perroy, and S. Careas, 'World population prospects', *United Nations*, vol. 1, no. 6042, pp. 587–92, 2015.
- [7] W. W. A. Programme, 'Water and Jobs', Paris, Francia, 2016.
- [8] US EPA, 'Types of Drinking Water Contaminants'.
- [9] C. Zheng, L. Zhao, X. Zhou, Z. Fu, and A. Li, 'Treatment Technologies for Organic Wastewater', *InTech*, p. 38, 2013.
- [10] P. Bhatt and A. Rani, 'Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard', *Asian Dye.*, vol. 10, no. 6, pp. 51–54, 2013.
- [11] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, 'Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends', *Catal. Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–59, 2009.
- [12] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, 'Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review', *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.
- [13] A. L. Linsebigler, A. L. Linsebigler, J. T. Yates Jr, G. Lu, G. Lu, and J. T. Yates, 'Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results', *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.
- [14] P. Rao and E. Hayon, 'Redox potentials of free radicals. IV. Superoxide and hydroperoxy radicals. O<sub>2</sub>-and. HO<sub>2</sub>', *J. Phys. Chem.*, vol. 79, no. 4, pp. 397–402, 1975.
- [15] W. H. Koppenol and J. F. Liebman, 'The oxidizing nature of the Hydroxyl

- Radical. A comparison with the Ferryl Ion ( $\text{FeO}_2^+$ )', *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 2, pp. 99–101, 1984.
- [16] Z. Yang, F. Wang, C. Zhang, G. Zeng, X. Tan, Z. Yu, Y. Zhong, H. Wang, and F. Cui, 'Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes wastewater: a review', *RSC Adv.*, vol. 6, no. 83, pp. 79415–79436, 2016.
- [17] L. Zhang, Z. Xiong, L. Li, R. Burt, and X. S. Zhao, 'Uptake and degradation of Orange II by zinc aluminum layered double oxides', *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 469, pp. 224–230, 2016.
- [18] M. F. De Almeida, C. R. Bellato, A. H. Mounteer, S. O. Ferreira, J. L. Milagres, and L. D. L. Miranda, 'Enhanced photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$ -impregnated with  $\text{MgZnAl}$  mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1765–1775, 2015.
- [19] G. Carja, L. Dartu, K. Okada, and E. Fortunato, 'Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active nano-photocatalysts', *Chem. Eng. J.*, vol. 222, pp. 60–66, 2013.
- [20] C. Belver, C. Han, J. J. Rodriguez, and D. D. Dionysiou, 'Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine', *Catal. Today*, vol. 280, pp. 21–28, 2017.
- [21] X. F. Lei, Z. N. Zhang, Z. X. Wu, Y. J. Piao, C. Chen, X. Li, X. X. Xue, and H. Yang, 'Synthesis and characterization of Fe, N and C tri-doped polymorphic  $\text{TiO}_2$  and the visible light photocatalytic reduction of  $\text{Cr(VI)}$ ', *Sep. Purif. Technol.*, vol. 174, pp. 66–74, 2017.
- [22] V. Scuderi, G. Amiard, S. Boninelli, S. Scalese, M. Miritello, P. M. Sberna, G. Impellizzeri, and V. Privitera, 'Photocatalytic activity of  $\text{CuO}$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanowires', *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 89–93, 2016.
- [23] H. Khan, A. K. Khalil, A. Khan, K. Saeed, and N. Ali, 'Photocatalytic degradation of bromophenol blue in aqueous medium using chitosan conjugated magnetic nanoparticles', *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 10, pp. 2802–2807, 2016.
- [24] S. Rabieh, K. Nassimi, and M. Bagheri, 'Clew-like hierarchical  $\text{ZnO}$  nanostructure assembled by nanosheets as an efficient photocatalyst for degradation of azure B', *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 10, pp. 10052–10058, 2016.
- [25] S. Zhao, Z. Cheng, L. Kang, Y. Zhang, and X. Zhao, 'A novel preparation of porous spong-shaped  $\text{Ag/ZnO}$  heterostructures and their potent photocatalytic degradation efficiency', *Mater. Lett.*, vol. 182, pp. 305–

308, 2016.

- [26] N. E. Fard and R. Fazaeli, 'A Novel Kinetic Approach for Photocatalytic Degradation of Azo Dye with CdS and Ag/CdS Nanoparticles Fixed on a Cement Bed in a Continuous-Flow Photoreactor', *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 48, no. 11, pp. 691–701, 2016.
- [27] X. Luo, C. Li, D. Yang, F. Liu, and Y. Chen, 'Sonochemical synthesis of porous Cu<sub>2</sub>O–Cu hollow spheres and their photo-catalysis', *Mater. Chem. Phys.*, vol. 151, pp. 252–258, 2015.
- [28] P. Sathishkumar, R. Sweena, J. J. Wu, and S. Anandan, 'Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution', *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 1, pp. 136–140, 2011.
- [29] S. Sonia, S. Poongodi, P. S. Kumar, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, and C. Viswanathan, 'Hydrothermal synthesis of highly stable CuO nanostructures for efficient photocatalytic degradation of organic dyes', *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 30, pp. 585–591, 2015.
- [30] K. Mageshwari, R. Sathyamoorthy, and J. Park, 'Photocatalytic activity of hierarchical CuO microspheres synthesized by facile reflux condensation method', *Powder Technol.*, vol. 278, pp. 150–156, 2015.
- [31] S. G. Babu, R. Vinoth, B. Neppolian, D. D. Dionysiou, and M. Ashokkumar, 'Diffused sunlight driven highly synergistic pathway for complete mineralization of organic contaminants using reduced graphene oxide supported photocatalyst.', *J. Hazard. Mater.*, vol. 291, pp. 83–92, 2015.
- [32] Y. Fan, R. Liu, W. Du, Q. Lu, H. Pang, and F. Gao, 'Synthesis of copper(ii) coordination polymers and conversion into CuO nanostructures with good photocatalytic, antibacterial and lithium ion battery performances', *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 25, p. 12609, 2012.
- [33] G. W. Castellan, *Fisicoquimica*, Segunda. Naucalpan de Juárez, México: PEARSON, 1987.
- [34] H. Tang, H. Huang, X. Wang, K. Wu, G. Tang, and C. Li, 'Hydrothermal synthesis of 3D hierarchical flower-like MoSe<sub>2</sub> microspheres and their adsorption performances for methyl orange', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 379, pp. 296–303, 2016.
- [35] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, and G. M. Walker, 'Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon', *Dye. Pigment.*, vol. 77, no. 1, pp. 16–23, 2008.

- [36] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, and C. Li, 'Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*', *Desalination*, vol. 252, no. 1–3, pp. 149–156, 2010.
- [37] L. Liu, J. Ge, L. T. Yang, X. Jiang, and L. G. Qiu, 'Facile preparation of chitosan enwrapping Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and MIL-101(Cr) magnetic composites for enhanced methyl orange adsorption', *J. Porous Mater.*, vol. 23, no. 5, pp. 1–10, 2016.
- [38] L. Tang, J. Wang, L. Wang, C. Jia, G. Lv, N. Liu, and M. Wu, 'Facile Synthesis of Silver Bromide-Based Nanomaterials and Their Efficient and Rapid Selective Adsorption Mechanisms Toward Anionic Dyes', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 9, pp. 4617–4625, 2016.
- [39] D. Wang, J. Zhang, L. Guo, X. Dong, H. Shen, and F. Fu, 'Synthesis of nano-porous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hierarchical microcrystal with selective adsorption for cationic dyes', *Mater. Res. Bull.*, vol. 83, pp. 387–395, 2016.
- [40] H. Yan, X. Tao, Z. Yang, K. Li, H. Yang, A. Li, and R. Cheng, 'Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue', *J. Hazard. Mater.*, vol. 268, pp. 191–198, 2014.
- [41] W. Yao, S. Yu, J. Wang, Y. Zou, S. Lu, Y. Ai, N. S. Alharbi, A. Alsaedi, T. Hayat, and X. Wang, 'Enhanced removal of methyl orange on calcined glycerol-modified nanocrystalline Mg / Al layered double hydroxides', *Chem. Eng. J.*, vol. 307, pp. 476–486, 2017.
- [42] L. Ai, C. Zhang, and L. Meng, 'Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution on Hydrothermal Synthesized Mg / Al Layered Double Hydroxide', pp. 4217–4225, 2011.
- [43] L. Tian, Y. Zhao, S. He, M. Wei, and X. Duan, 'Immobilized Cu-Cr layered double hydroxide films with visible-light responsive photocatalysis for organic pollutants', *Chem. Eng. J.*, vol. 184, pp. 261–267, 2012.
- [44] L. Mohapatra and K. M. Parida, 'Dramatic activities of vanadate intercalated bismuth doped LDH for solar light photocatalysis.', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 32, pp. 16985–96, 2014.
- [45] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, and L. Arab, 'Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs)', *Chem. Eng. J.*, vol. 187, pp. 142–149, 2012.
- [46] X. Wang, P. Wu, Y. Lu, Z. Huang, N. Zhu, C. Lin, and Z. Dang, 'NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G', *Sep. Purif. Technol.*, vol. 132, pp. 195–205, 2014.

- [47] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani, 'New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials', *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1998, pp. 1439–1446, 1998.
- [48] G. Fan, F. Li, D. G. Evans, and X. Duan, 'Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 20, pp. 7040–7066, 2014.
- [49] D. G. Evans and R. C. T. Slade, 'Structural Aspects of Layered Double Hydroxides', *Struct. Bond.*, vol. 119, no. December 2005, pp. 1–87, 2006.
- [50] E. López-Salinas, M. García-Sánchez., J. A. Montoya, D. R. Acosta, J. A. Abasolo, and I. Schifter, 'Structural Characterization of Synthetic Hydrotalcite-like  $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_x/2 \cdot mH_2O$ ', vol. 7463, no. 12, pp. 4748–4753, 1997.
- [51] L. Legrand, M. Abdelmoula, a. Géhin, a. Chaussé, and J.-M. R. Génin, 'Electrochemical formation of a new Fe (II) Fe (III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology', *Electrochim. Acta*, vol. 46, pp. 1815–1822, 2001.
- [52] M. Lv and H. Liu, 'Photocatalytic property and structural stability of CuAl-based layered double hydroxides', *J. Solid State Chem.*, vol. 227, pp. 232–238, 2015.
- [53] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, 'Hydrotalcite-Type anionic clays: Preparation, properties and applications', *Catal. Today*, vol. 11, pp. 173–301, 1991.
- [54] H. Hattori, 'Solid base catalysts: Generation of basic sites and application to organic synthesis', *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 222, no. 1–2, pp. 247–259, 2001.
- [55] C. Gomes Silva, C. Gomes Silva, Y. Bouizi, Y. Bouizi, V. Fornés, V. Fornés, H. García, and H. García, 'Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water.', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 13833–9, 2009.
- [56] US EPA, 'Chromium in Drinking Water', 2016. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water>. [Accessed: 25-Dec-2016].
- [57] K. Parida, L. Mohapatra, and N. Baliarsingh, 'Effect of Co<sup>2+</sup> substitution in the framework of carbonate intercalated Cu/Cr LDH on structural, electronic, optical, and photocatalytic properties', *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 42, pp. 22417–22424, 2012.

- [58] Y. Ao, D. Wang, P. Wang, C. Wang, J. Hou, and J. Qian, 'Enhanced photocatalytic properties of the 3D flower-like Mg-Al layered double hydroxides decorated with Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> under visible light illumination', *Mater. Res. Bull.*, vol. 80, no. 3, pp. 23–29, 2016.
- [59] L. Lu, J. Li, D. H. L. Ng, P. Yang, P. Song, and M. Zuo, 'Synthesis of novel hierarchically porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MgAl-LDH magnetic microspheres and its superb adsorption properties of dye from water', *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016.
- [60] A. Guzmán-Vargas, E. Lima, G. A. Uriostegui-Ortega, M. A. Oliver-Tolentino, and E. E. Rodríguez, 'Adsorption and subsequent partial photodegradation of methyl violet 2B on Cu/Al layered double hydroxides', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 363, pp. 372–380, 2016.
- [61] T. Kameda, T. Uchiyama, and T. Yoshioka, 'Cu-Al layered double hydroxides intercalated with 1-naphthol-3,8-disulfonate and dodecyl sulfate: Adsorption of substituted phenols from aqueous media', *New J. Chem.*, vol. 39, no. 8, pp. 6315–6322, 2015.
- [62] K. Nejati, S. Davary, and M. Saati, 'Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, no. 3, pp. 67–73, 2013.
- [63] X.-Y. Yu, T. Luo, Y. Jia, R.-X. Xu, C. Gao, Y.-X. Zhang, J.-H. Liu, and X.-J. Huang, 'Three-dimensional hierarchical flower-like Mg-Al-layered double hydroxides: highly efficient adsorbents for As(v) and Cr(vi) removal', *Nanoscale*, vol. 4, no. 11, pp. 3466–3474, 2012.
- [64] T. P. F. Teixeira, S. F. Aquino, S. I. Pereira, and A. Dias, 'Use of calcined layered double hydroxides for the removal of color and organic matter from textile effluents: kinetic, equilibrium and recycling studies', *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 31, no. 1, pp. 19–26, 2014.
- [65] X. Yuan, Y. Wang, J. Wang, C. Zhou, Q. Tang, and X. Rao, 'Calcined graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal', *Chem. Eng. J.*, vol. 221, pp. 204–213, 2013.
- [66] W. S. Hummers and R. E. Offeman, 'Preparation of Graphitic Oxide', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, 1958.
- [67] W. Gao, Y. Zhao, J. Liu, Q. Huang, S. He, C. Li, J. Zhao, and M. Wei, 'Catalytic conversion of syngas to mixed alcohols over CuFe-based catalysts derived from layered double hydroxides', *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 5, p. 1324, 2013.
- [68] D. G. Evans and X. Duan, 'Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine.', *Chem. Commun. (Camb)*, no.

5, pp. 485–496, 2006.

- [69] X. Sun and S. K. Dey, 'Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 2. Formation mechanisms of LDH', *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 458, pp. 160–168, 2015.
- [70] A. N. M. A. Haque and M. A. Islam, 'The contribution of different vinyl sulphone-reactive dyes to an effluent', *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 9, no. 4, pp. 594–600, 2015.
- [71] H. Wang, X. Xiang, and F. Li, 'Facile synthesis and novel electrocatalytic performance of nanostructured Ni–Al layered double hydroxide/carbon nanotube composites', *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 3944, 2010.
- [72] S. Li, H. Wang, W. Li, X. Wu, W. Tang, and Y. Chen, 'Effect of Cu substitution on promoted benzene oxidation over porous CuCo-based catalysts derived from layered double hydroxide with resistance of water vapor', *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 260–269, 2015.
- [73] V. Rives, A. Dubey, and S. Kannan, 'Synthesis, characterization and catalytic hydroxylation of phenol over CuCoAl ternary hydrotalcites', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 21, pp. 4826–4836, 2001.
- [74] U. Costantino, M. Casciola, L. Massinelli, M. Nocchetti, and R. Vivani, 'Intercalation and grafting of hydrogen phosphates and phosphonates into synthetic hydrotalcites and a.c.-conductivity of the compounds thereby obtained', *Solid State Ionics*, vol. 97, no. 1–4, pp. 203–212, 1997.
- [75] X. Ruan, Y. Chen, H. Chen, G. Qian, and R. L. Frost, 'Sorption behavior of methyl orange from aqueous solution on organic matter and reduced graphene oxides modified Ni-Cr layered double hydroxides', *Chem. Eng. J.*, vol. 297, pp. 295–303, 2016.
- [76] L. Zhang, X. Zhang, L. Shen, B. Gao, L. Hao, X. Lu, F. Zhang, B. Ding, and C. Yuan, 'Enhanced high-current capacitive behavior of graphene/CoAl-layered double hydroxide composites as electrode material for supercapacitors', *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 395–401, 2012.
- [77] M. A. Wells, R. J. Gilkes, and R. R. Anand, 'The formation of corundum and aluminous hematite by the thermal dehydroxylation of aluminous goethite.', *Clay Miner.*, vol. 24, pp. 513–530, 1989.
- [78] C. Milton, D. E. Appleman, M. H. Appleman, E. C. Chao, F. Cuttitta, J. I. Dinnin, E. J. Dwornik, B. L. Ingram, and H. J. R. Jr., 'Merumite; a complex assemblage of chromium minerals from Guyana', *Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1976.

- [79] G. Darmograi, B. Prelot, G. Layrac, D. Tichit, G. Martin-Gassin, F. Salles, and J. Zajac, 'Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes into Mg-Al Layered Double Hydroxide', *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 41, pp. 23388–23397, 2015.
- [80] D. Robati, B. Mirza, M. Rajabi, O. Moradi, I. Tyagi, S. Agarwal, and V. K. Gupta, 'Removal of hazardous dyes-BR 12 and methyl orange using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase', *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 687–697, 2016.
- [81] B. Shah, A. Shah, and P. Shah, 'Sorption Isotherms and Column Separation of Cu (II) And Zn (II) Using Ortho Substituted Benzoic Acid Chelating Resins.', *Arch. Appl. Sci. ...*, vol. 3, no. 3, pp. 327–341, 2011.
- [82] Y. Guo, J. Deng, J. Zhu, C. Zhou, C. Zhou, X. Zhou, and R. Bai, 'Removal of anionic azo dye from water with activated graphene oxide: Kinetic, equilibrium and thermodynamic modeling', *RSC Adv.*, vol. 6, no. 46, pp. 39762–39773, 2016.
- [83] X. Wang, B. Liu, Q. Lu, and Q. Qu, 'Graphene-based materials: Fabrication and application for adsorption in analytical chemistry', *J. Chromatogr. A*, vol. 1362, pp. 1–15, 2014.
- [84] W. Oldendorf and W. J. Oldendorf, *Basics of Magnetic Resonance Imaging*. Boston, USA: Martinus Nijhoff, 1988.

## 07. ANEXOS

### 07.1 Parámetro de red 'c'

Para calcular el parámetro de red 'c', se deben utilizar la Ecuación X y la Ecuación XI, para el plano (003). Por ende

$$h = 0$$

$$k = 0$$

$$l = 3$$

Luego, reemplazando esto en la Ecuación X se tiene:

$$\begin{aligned}\frac{1}{d^2} &= \frac{4}{3} \left( \frac{0^2 + 0 * 0 + 0^2}{a^2} \right) + \frac{3^2}{c^2} \\ \Rightarrow \frac{1}{d_{(003)}^2} &= \frac{9}{c^2} \\ \Rightarrow c &= 3d_{(003)}\end{aligned}$$

Luego, se debe utilizar la Ecuación XI, sabiendo que:

$\lambda = 1,541 [\text{Å}]$ , que es igual a la longitud de onda de los rayos X CuK $\alpha$  [41]

$$\begin{aligned}\lambda &= 2 * d_{(hkl)} * \text{sen} \left( \frac{2\theta_{(hkl)}}{2} \right) \\ \Rightarrow d_{(003)} &= \frac{1,541}{2 * \text{sen} \left( \frac{2\theta_{(003)}}{2} \right)}\end{aligned}$$

Por ende:

$$c = \frac{3 * 1,541}{2 * \text{sen} \left( \frac{2\theta_{(003)}}{2} \right)}$$

**ECUACIÓN XII**

### 07.2 Parámetro de red 'a'

Para calcular el parámetro de red 'a', se deben utilizar la Ecuación X y la Ecuación XI, para el plano (110). Por ende

$$h = 1$$

$$k = 1$$

$$l = 0$$

Luego, reemplazando esto en la Ecuación X se tiene:

$$\begin{aligned}\frac{1}{d^2} &= \frac{4}{3} \left( \frac{1^2 + 1 * 1 + 1^2}{a^2} \right) + \frac{0^2}{c^2} \\ &\Rightarrow \frac{1}{d_{(110)}^2} = \frac{4}{a^2} \\ &\Rightarrow a = 2d_{(110)}\end{aligned}$$

Luego, se debe utilizar la Ecuación XI, sabiendo que:

$\lambda = 1,541 \text{ [\AA]}$ , que es igual a la longitud de onda de los rayos X CuK $\alpha$  [41]

$$\begin{aligned}\lambda &= 2 * d_{(hkl)} * \text{sen} \left( \frac{2\theta_{(hkl)}}{2} \right) \\ &\Rightarrow d_{(110)} = \frac{1,541}{2 * \text{sen} \left( \frac{2\theta_{(110)}}{2} \right)}\end{aligned}$$

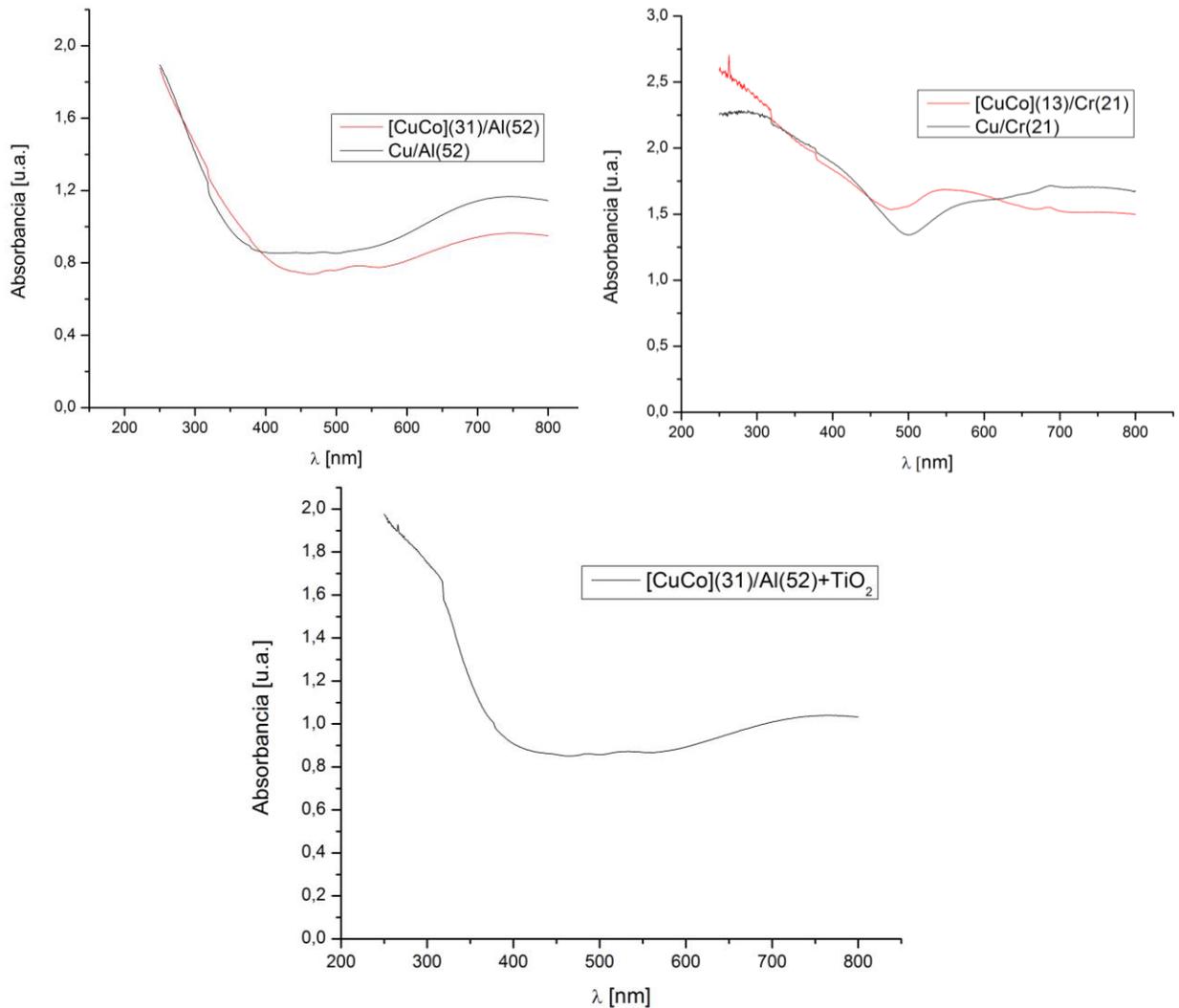
Por ende:

$$a = \frac{1,541}{\text{sen} \left( \frac{2\theta_{(110)}}{2} \right)}$$

### ECUACIÓN XIII

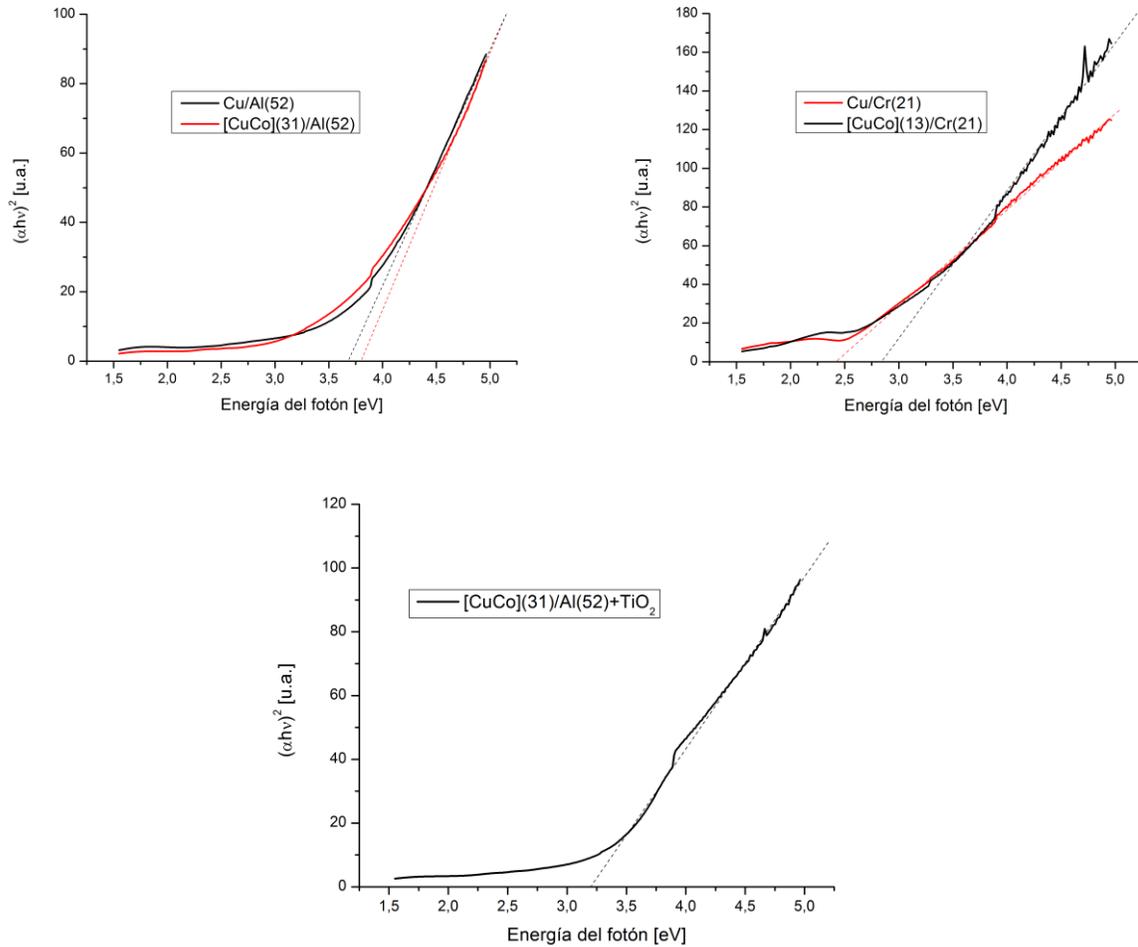
## 07.3 Band gap

Para calcular el band gap, se hizo uso del equipo de reflectancia difusa, a partir del cual se obtiene un gráfico de longitud de onda (en nanómetros) versus absorción (en unidades arbitrarias). Se puede ver en la Figura 07.1 los gráficos de absorbancia para cada una de los materiales.



**FIGURA 07.1. UV-DRS DE LDH UTILIZADOS PARA ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN.**

Luego, a partir de dichos gráficos, y utilizando la Ecuación II, se calcula, para cada longitud de onda, abarcando todo el rango que se ve en el gráfico, la energía del fotón. Posteriormente, dicha energía se multiplica por cada uno de los valores de absorción y se eleva todo al cuadrado, con lo cual se obtienen los Tauc plots de los materiales, los que se aprecian en la Figura 07.2, en los que se aprecia la recta trazada que sigue la última parte lineal de la curva y que corta al eje 'x' en el valor correspondiente al band gap.



**FIGURA 07.2. TAUC PLOT DE LOS LDH UTILIZADOS EN LOS ENSAYOS DE FOTODEGRADACIÓN.**

### 07.4 Reciclabilidad

Para este ensayo, se masaron 30,0 [mg] de [CuCo]Al-LDH, los cuales se dejaron en agitación durante 18 horas en 150 [mL] de una solución de naranja de metilo con una concentración de 120 [mg/L].

Luego de esto, como dice la metodología, se centrifuga la suspensión, se saca el líquido claro (al cual se le mida absorbancia en el equipo de UV-vis), se extrae el material sólido del vaso de centrífuga con ayuda de etanol, para luego evaporar el etanol y calcinar por 4 horas a 500°C el compuesto. Hecho esto, se logran recuperar 24,3 [mg] de adsorbente, por ende, de modo de mantener la carga de adsorbente se utilizarán esta vez:

$$\frac{24,3 \text{ [mg]}}{30,0 \text{ [mg]}} * 150 \text{ [mL]} = 121,5 \text{ [mL]}$$

121,5 [mL] de naranja de metilo a la misma concentración.

Luego de 18 horas de agitación, se repite el procedimiento, recuperando esta vez 14,0 [mg], con lo cual se utilizarán:

$$\frac{14,0 [mg]}{30,0 [mg]} * 150 [mL] = 70,0 [mL]$$

70,0 [mL] de naranja de metilo a la misma concentración.

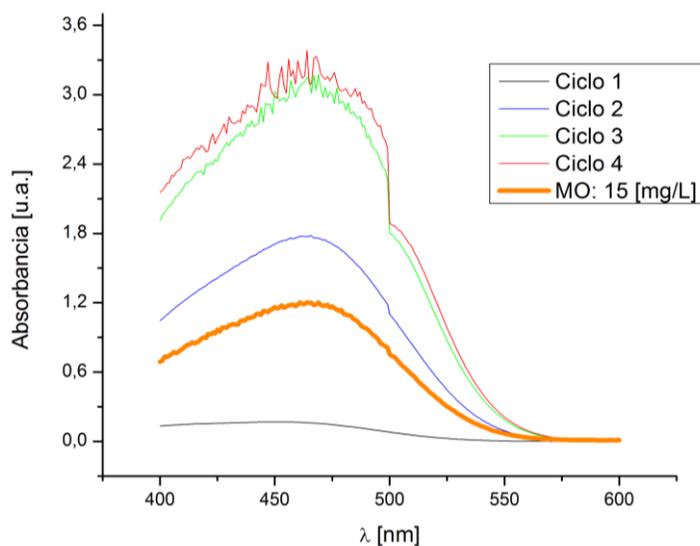
Luego de 18 horas de agitación, se repite el procedimiento, recuperando esta vez 5,3 [mg], con lo cual se utilizarán:

$$\frac{5,3 [mg]}{30,0 [mg]} * 150 [mL] = 26,5 [mL]$$

26,5 [mL] de naranja de metilo a la misma concentración.

Luego, debido a que la cantidad de adsorbente es mínima, se decide no realizar otro ciclo de modo de tener una cantidad de polvo que permita realizar la difracción de rayos X.

Con esto, se obtuvieron los espectros de absorbancia de las cuatro soluciones correspondientes a cada uno de los ciclos, que se muestran en la Figura 07.3, junto con el espectro de una solución de 15 [mg/L] de MO, que se utiliza para calcular (considerando una relación lineal de absorbancia-concentración) la concentración de cada líquido claro.



**FIGURA 07.3. UV-VIS DEL LÍQUIDO CLARO OBTENIDO LUEGO DE CADA CICLO DE ADSORCIÓN PARA [CuCo]AL-LDH CALCINADO.**

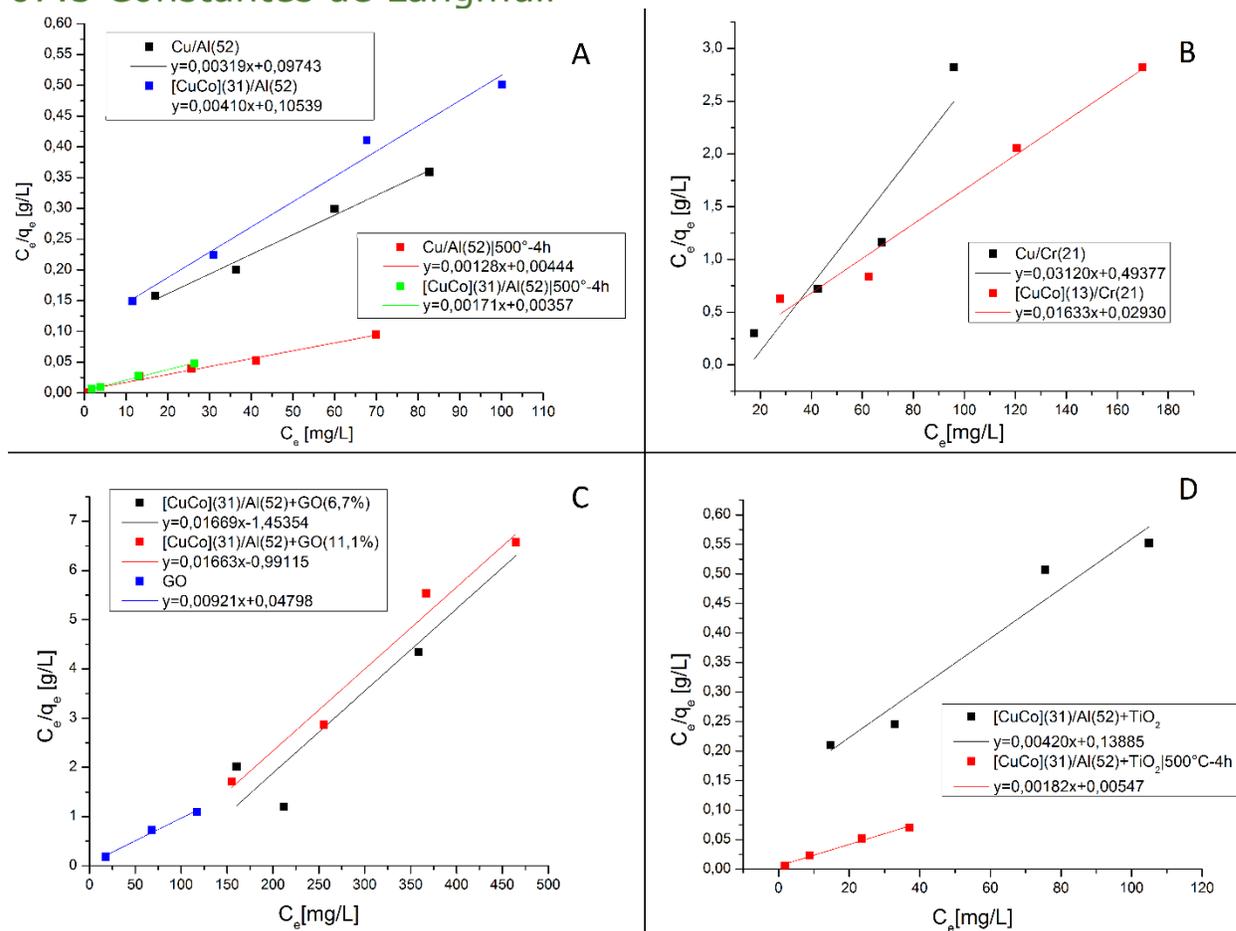
Dado esto, se obtiene la Tabla 07.1 con los resultados finales del ensayo de reciclabilidad.

**TABLA 07.1. VALORES DE % DE REMOCIÓN DE MO EN 4 CICLOS DE ADSORCIÓN PARA [CuCo]AL-LDH CALCINADO.**

Ciclo	Peak en 460 [nm] [u.a.]	Ce* [mg/L]	Remoción de MO [%]
1	0,17	2,12	98,2
2	1,78	22,18	81,5
3	3,18	39,56	67,0
4	3,38	42,15	64,9

\* Considerando que 15 [mg/L] corresponde a un *peak* de 0,96 [u.a.]

### 07.5 Constantes de Langmuir



**FIGURA 07.4. LINEALIZACIONES DE ISOTERMAS DE LANGMUIR PARA, A: CuAL-LDH, [CuCo]/AL-LDH, CuAL-LDH CALCINADO Y [CuCo]/AL-LDH CALCINADO; B: CuCR-LDH Y [CuCo]CR-LDH; C: [CuCo]AL-LDH +GO (6,7 Y 11,1%) Y GO; D: [CuCo]AL-LDH+TiO<sub>2</sub> Y [CuCo]AL-LDH+TiO<sub>2</sub> CALCINADO.**

Los gráficos de la Figura 07.4 representan las linealizaciones de Langmuir realizadas a partir de los ensayos de adsorción por 24 horas para cada uno de los compuestos sintetizados y sus derivados (partículas calcinadas). Luego, para calcular  $q_m$  y  $K_L$  se debe mirar la Ecuación V, donde, si consideramos la ecuación de la recta como  $y = b * x + d$ , queda que:

$$q_m = \frac{1}{b}$$

**ECUACIÓN XIV**

$$K_L = \frac{b}{d}$$

**ECUACIÓN XV**

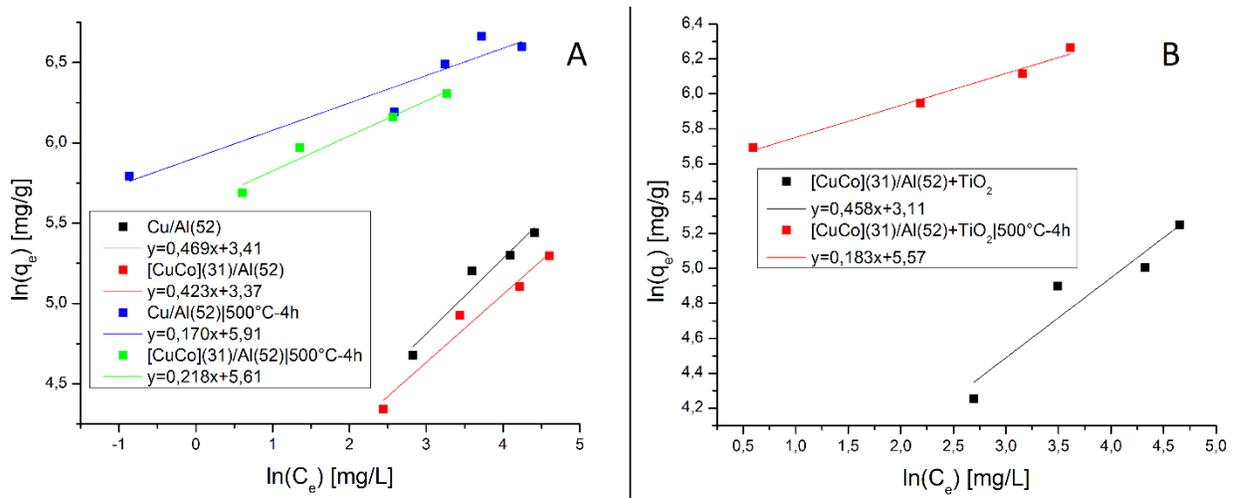
Entonces, como ejemplo, para calcular las constantes de Langmuir del CuAl-LDH calcinado, debemos ver el gráfico A de la Figura 07.4, donde se tiene que la ecuación de la recta obtenida de los datos es  $y = 0,00128 * x + 0,00444$ .

Por lo tanto, usando la Ecuación XIV:

$$q_m = \frac{1}{0,00128} = 780 \left[ \frac{mg}{g} \right]$$

$$K_L = \frac{0,00128}{0,00444} = 0,288 \left[ \frac{L}{mg} \right]$$

## 07.6 Constantes de Freundlich



**FIGURA 07.5. LINEALIZACIONES DE ISOTERMAS DE FREUNDLICH PARA, A: CuAl-LDH, [CuCo]/Al-LDH, CuAl-LDH CALCINADO Y [CuCo]/Al-LDH CALCINADO; B: [CuCo]Al-LDH+TiO<sub>2</sub> Y [CuCo]Al-LDH+TiO<sub>2</sub> CALCINADO.**

En el caso de las constantes de Freundlich es más sencillo, ya que únicamente se analizará el valor de la constante  $\frac{1}{n}$  (adimensional) que, como se ve en la Ecuación IV, corresponde a la pendiente del gráfico  $\ln(C_e)$  *v/s*  $\ln(q_e)$ .

Por ejemplo, el valor de dicha constante para el CuAl-LDH calcinado, sería, viendo la imagen A de la Figura 07.5, 0,170.