



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE PUEBLA**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Doctorado en Ingeniería Química

**Estudio de la actividad fotocatalítica de los galatos
(MGa_2O_4 ; $\text{M}=\text{Zn}$ y Mg) obtenidos a partir de arcillas tipo-
hidrotalcita**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

P R E S E N T A:

M. en D. S. DALIA TÉLLEZ FLORES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

ASESOR DE TESIS:

DR. ALEJANDRO ESCOBEDO MORALES

Diciembre de 2023



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	11
Capítulo 1 Antecedentes	15
1.1 Contaminación de los recursos hídricos	16
1.2. Marco legislativo	17
1.3. Generalidades del fenol.....	19
1.3.1. Estructura del fenol.....	19
1.3.2. Aplicaciones del fenol	21
1.4 Tecnologías para la remoción de contaminantes orgánicos persistentes	22
1.4.1. Procesos de Oxidación Avanzada.....	22
1.4.2. Fotocatálisis heterogénea.....	23
1.5. Materiales tipo espinela	25
1.5.1. Generalidades de los galatos de zinc y magnesio	26
1.6. Defectos cristalinos en los galatos de Zn y Mg	29
1.7. Rutas de obtención de materiales en fase espinela	29
1.8. Compuestos hidróxidos dobles laminares.....	33
1.8.1. Síntesis de materiales HDL	38
1.8.2. Aplicaciones de los materiales HDL	40
Capítulo 2 Desarrollo experimental	41
2.1. Determinación del pH de síntesis: Curvas de precipitación	42
2.2. Síntesis de precursores Zn-Ga HDL y Mg-Ga HDL	43
2.3. Calcinación de materiales HDL.....	45
2.4. Técnicas de caracterización	46
2.4.1. Difracción de rayos X.....	46
2.4.2. Espectroscopía de reflectancia difusa.....	47
2.4.3. Adsorción-desorción de N ₂	49
2.5. Evaluación de la actividad fotocatalítica	50
2.5.1. Determinación de Carbono orgánico total (COT).....	54
Capítulo 3 Resultados y Discusión: Sistema ZnGa₂O₄	55
3.1. Curva de precipitación	56
3.2. Propiedades estructurales.....	57
3.3. Mecanismos de reacción	60
3.4. Propiedades ópticas.....	64

3.5. Propiedades texturales	66
3.6. Actividad fotocatalítica.....	69
3.7. Mecanismo fotocatalítico.....	76
Capítulo 4 Resultados y Discusión: Sistema MgGa₂O₄	78
4.1. Curva de precipitación	79
4.2. Identificación de fases y propiedades estructurales	81
4.3. Mecanismo de reacción.....	86
4.4. Propiedades ópticas.....	89
4.5. Propiedades de textura	91
4.6. Evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de FL de muestras Zn-Ga	94
CONCLUSIONES	99
ANEXO	102
A.1. Microscopía electrónica de barrido para muestras sin calcinar	103
REFERENCIAS	105
PRODUCTOS ACADÉMICOS	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Espectro de absorción óptica del FL.....	20
Figura 1.2. Esquema de la producción de radicales libres empleando un semiconductor fotocatalítico.....	24
Figura 1.3. Estructura cúbica tipo espinela.....	27
Figura 1.4. Estructura tipo espinela inversa.....	28
Figura 1.5. Esquema de la estructura de una arcilla aniónica tipo hidrotalcita o HDL.....	34
Figura 1.6. Esquema del efecto estructural de memoria.....	38
Figura 2.1. Representación del experimento de titulación para la obtención de las curvas de precipitación V_{KOH} vs pH.....	43
Figura 2.2. Esquema del método de coprecipitación empleado para la obtención de los materiales HDL.....	45
Figura 2.3. a) Espectros UV-Vis de disoluciones acuosas de fenol en diferente concentración. b) Curva de calibración.....	51
Figura 2.4. Espectros de absorción óptica UV-Vis obtenidos a partir del experimento de fotólisis al analizar una solución de fenol 40 ppm irradiada con luz UV a los distintos intervalos de tiempo.....	52
Figura 2.5. Evolución de los espectros de absorción UV-Vis obtenidos a partir del experimento de adsorción-desorción en oscuro de una solución de fenol 40 ppm en contacto con el catalizador ZG6.....	53
Figura 2.6. a) Fotografía del arreglo experimental empleado en los experimentos de fotólisis, adsorción-desorción y fotocatalisis. b) Esquema del arreglo experimental empleado en la evaluación de actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos.....	54
Figura 3.1. Curva de precipitación de una solución bimetálica Zn-Ga 0.5 M.....	56
Figura 3.2. Patrones de DRX de las muestras Zn-Ga sintetizadas por la ruta de coprecipitación a pH 6 (ZG6), 8 (ZG8), 10 (ZG10) y 12 (ZG12).....	58
Figura 3.3. Esquema del mecanismo de formación de las fases $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ y Zn-Ga HDL empleando el método de coprecipitación.....	61
Figura 3.4. Espectros de reflectancia difusa y gráficos de Tauc (inserto) correspondientes a las muestras Zn-Ga obtenidas por el método de coprecipitación a pH 6 (ZG6), 8, 10 y 12.....	66

Figura 3.5. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ correspondiente a las muestras a pH 6 (ZG6), 8 (ZG8), 10 (ZG10) y 12 (ZG12).....	67
Figura 3.6. Espectros de absorbancia de la solución de fenol a diferentes tiempos de irradiación empleando como fotocatalizadores las muestras a) ZG6, b) ZG8, c) ZG10, d) Degussa P25 (TiO ₂ -P25) y e) Acercamiento de los espectros de absorbancia de las muestras a, b, c y d, correspondiente a la banda localizada en 270 nm.....	71
Figura 3.7. a) Concentración de fenol en función del tiempo de irradiación empleando distintos fotocatalizadores. b) Gráficas para la determinación de la velocidad de la reacción de fotodegradación.....	74
Figura 3.8. Curvas de eliminación del carbono orgánico total (COT) utilizando las muestras sintetizadas a diferentes pH como fotocatalizadores.....	75
Figura 3.9. Esquema del mecanismo fotocatalítico de ZnGa ₂ O ₄ /Zn _{2x} Ga _{2-2x} O _{3+x} para la degradación de fenol.....	77
Figura 4.1. Curva de precipitación correspondiente a una solución bimetálica Mg-Ga (M ²⁺ /M ³⁺ = 0.5).....	79
Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras Mg-Ga obtenidas por el método de coprecipitación a pH 6 (MG6), 8 (MG8), 10 (MG10) y 12 (MG12).....	81
Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos-X correspondientes a los productos de calcinación de las muestras Mg-Ga HDL sintetizadas a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).....	84
Figura 4.4. Esquema general del mecanismo de formación del compuesto Mg-Ga HDL por coprecipitación y de la fase espinela MgGa ₂ O ₄ como producto de su calcinación.....	87
Figura 4.5. Espectros de reflectancia difusa y gráficos de Tauc (inserto) correspondientes a los productos de calcinación de las muestras Mg-Ga HDL sintetizadas a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).....	90
Figura 4.6. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ correspondientes a los productos de calcinación de las muestras Mg-Ga HDL sintetizadas a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).....	91

Figura 4.7. Evolución temporal de los espectros de absorbancia de la solución acuosa de fenol utilizando los catalizadores a) MG6-TT, b) MG8-TT, c) MG10-TT, d) TiO ₂ Degussa-P25 y e) Acercamiento de los espectros de absorbancia de las muestras a, b, c y d, correspondiente a la banda localizada en 270 nm.....	95
Figura 4.8. a) Curvas de degradación y b) cinética de degradación de las soluciones de Fenol empleando distintos fotocatalizadores MgGa ₂ O ₄ obtenidos por el método de calcinación.....	97
Figura A.1. Micrografías SEM correspondientes a las muestras ZG6, ZG8, ZG10 y ZG12.....	103
Figura A.2. Micrografía SEM correspondiente a la muestra Mg-Ga obtenida por coprecipitación a pH 6 y calcinada a 800 °C.....	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Parámetros cristalográficos de los compuestos HDL.....	35
Tabla 1.2. Radio iónico en Å de cationes metálicos frecuentemente presentes en compuestos hidróxido doble laminar.....	36
Tabla 2.1. Cantidad de precursores utilizados para la síntesis de 1 g de los compuestos HDL.....	44
Tabla 3.1. Parámetros de red y tamaño de cristalito (L) de las fases cristalinas obtenidas por coprecipitación empleando diferente pH.....	60
Tabla 3.2. Valores de la energía de brecha prohibida (E_g) estimados para las muestras a pH 6(ZG6), 8(ZG8), 10(ZG10) y 12(ZG12) obtenidas por coprecipitación.....	65
Tabla 3.3. Área específica BET (A_{BET}) y diámetro de poro (D_{poro}) de las muestras Zn-Ga obtenidas por coprecipitación a pH 6 (ZG6), 8 (ZG8), 10 (ZG10) y 12 (ZG12).....	69
Tabla 3.4. Porcentajes de degradación de fenol durante el proceso de adsorción a diferentes intervalos de tiempo y valores de k para las muestras ZG6, ZG8, ZG10 y TiO ₂ -Degussa P25.....	75
Tabla 4.1. Parámetros de red y tamaños promedio de cristalito (L) de las fases cristalinas identificadas en las muestras Mg-Ga obtenidas por coprecipitación a diferente valor de pH (MGpH) y de los productos de su calcinación (-TT).....	83
Tabla 4.2. Energía de brecha prohibida (E_g) de la espinela MgGa ₂ O ₄ identificada como producto de la calcinación del compuesto Mg-Ga HDL sintetizado a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).....	90
Tabla 4.3. Área específica BET (A_{BET}) y diámetro de poro (D_{poro}) de los productos de calcinación de las muestras Mg-Ga HDL sintetizadas a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).....	93
Tabla 4.4. Porcentajes de degradación de fenol durante el proceso de adsorción, a diferentes intervalos de tiempo y valores de la constante de reacción (k) para las muestras MG6-TT, MG8-TT, MG10-TT y TiO ₂ -Degussa P25.....	97

Agradecimientos

Le agradezco a mis asesores que fueron los creadores de este proyecto por su apoyo y por aportarme sus conocimientos y consejos que me serán muy útiles en mi trayecto por la vida laboral.

Al Dr. Sánchez Cantú por recibirme como estudiante de doctorado en el laboratorio de biocombustibles, por su guía, apoyo y paciencia en el desarrollo del trabajo de investigación.

Al Dr. Escobedo Morales, por su apoyo, paciencia y por darme otro enfoque sobre el trabajo de investigación.

Muchas gracias a los integrantes del comité de evaluación: Dr. Antonio Méndez Blas, Dr. Francisco Tzompantzi, Dr. Efraín Rubio y al Dr. Álvaro Sampieri Croda por sus observaciones y comentarios que han sido muy valiosos para la mejora de este trabajo.

Mis agradecimientos al Dr. Francisco Tzompantzi por su apoyo al permitirme realizar de la estancia de investigación en el laboratorio de Ecocatálisis.

Gracias especiales a la Dra. Ma. De Lourdes Ruíz Peralta por su apoyo.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y a la Facultad de Ingeniería Química por recibirme nuevamente y permitirme cursar mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca de posgrado #732563.

Dedicatoria

A Dios. A mis padres por enseñarme el valor del compromiso, por su confianza y su amor incondicional.

A Juan Antonio por tu cariño, paciencia y apoyo.

A Koshka y Myrddin por su compañía.

A mi compañerito del lab por intentar llevarme por el camino del bien, a mis amigos en general y a todas las personas amables que me animaron y contribuyeron para que este trabajo fuese culminado.

Resumen

En este trabajo se obtuvieron los materiales tipo-espínela ZnGa_2O_4 y MgGa_2O_4 a través de la ruta de coprecipitación variando el pH de síntesis en el intervalo de 6 a 12. Con el fin de determinar la influencia del pH sobre las propiedades estructurales, texturales y ópticas de ambos sistemas, se realizó la caracterización por difracción de rayos X, adsorción-desorción de N_2 y espectroscopía de reflectancia difusa. Los resultados indicaron que el pH de síntesis influyó en la formación de las fases cristalinas ZnGa_2O_4 , HDL Zn-Ga y ZnO, para la serie de materiales Zn-Ga. En el caso de los materiales Mg-Ga se observó un comportamiento similar ya que a pH 10 y 12, se obtuvo HDL Mg-Ga como fase predominante; mientras que a pH 8 y 6 se observó la formación de una mezcla de fases siendo la espínela la fase cristalina que se obtuvo en mayor proporción. La obtención de materiales polifásicos, se confirmó a través de los espectros de reflectancia difusa donde se apreció más de un borde de absorción indicando la obtención de los galatos ZnGa_2O_4 , MgGa_2O_4 , así como la presencia de las fases secundarias $\text{Zn}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_{3+x}$, HDL Zn-Ga, ZnO y HDL Mg-Ga, respectivamente. Además, se estimaron las energías de brecha prohibida (E_g) para los galatos de Zn, cuyos valores oscilan entre 4.9 y 4.7 eV. Respecto a los galatos de Mg el valor de E_g se encuentra entre 4.87 y 5.22 eV. Estos valores coinciden con el intervalo de energías reportadas para ambos materiales. En cuanto a las propiedades texturales, las muestras de la serie Zn-Ga presentaron mayores áreas específicas en comparación a las muestras de la serie Mg-Ga, atribuyendo esto a las condiciones de temperatura (800 °C) a las que fueron sometidas las muestras Mg-Ga. Finalmente, se exhiben los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales, utilizando fenol como molécula modelo. Los resultados indicaron que de los materiales Zn-Ga, la muestra ZG6 mostró una mayor eficiencia fotocatalítica, logrando un 98% de degradación en comparación al 87% obtenido con el estándar $\text{TiO}_2\text{-P25}$. En contraparte, de la evaluación de los materiales Mg-Ga se desprende que las muestras MG-TT exhibieron bajos porcentajes de degradación (23% para la muestra MG10-TT), lo que se atribuyó a los valores de los potenciales redox de las muestras Mg-Ga.

Un punto a recalcar dentro de la novedad de este trabajo fue la obtención de materiales tipo espínela a temperatura ambiente y a tiempos cortos de reacción. En este sentido, se propuso un mecanismo de reacción el cual contempló tanto la información obtenida por DRX y aquella concerniente a las distintas especies químicas presentes en los diferentes valores de pH.

Abstract

In this work, spinel-type materials ZnGa_2O_4 and MgGa_2O_4 were obtained through the coprecipitation route, varying the synthesis pH in the range of 6 to 12. In order to determine the influence of pH on the structural, textural and optical properties of both systems, characterization was carried out by X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption and diffuse reflectance spectroscopy. The results demonstrate the influence of the synthesis pH on the formation of the ZnGa_2O_4 , LDH Zn-Ga and ZnO crystalline phases for the Zn-Ga series. In the case of Mg-Ga materials, a similar behavior was observed since at alkaline pHs LDH Mg-Ga was obtained as the predominant phase; while at pH 8 and 6 the formation of materials a phase mixture was observed, being the spinel the crystalline phase that was obtained in major proportion. The obtaining of polyphase materials in both cases was corroborated through the diffuse reflectance spectra where more than one absorption edge is exhibited, indicating the obtaining of the gallates ZnGa_2O_4 , MgGa_2O_4 , as well as the presence of the secondary phases $\text{Zn}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_{3+x}$, HDL ZnGa, ZnO and $\text{Mg}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_{3+x}$ HDL Mg-Ga, respectively. Furthermore, the forbidden gap energies (E_g) for Zn gallates were estimated, values are between 4.9 and 4.7 eV. For Mg gallates, E_g is between 4.87 and 5.22 eV. These E_g values are in agreement with the range of energies reported for both materials. From the textural characterization, the samples of the Zn-Ga series presented larger specific areas compared to the samples of the Mg-Ga series, attributing this to the temperature conditions (800 °C) to which the samples were subjected. Mg-Ga. Finally, the results of the evaluation of the photocatalytic activity of the materials using phenol as a model molecule are shown. The results indicate that of the Zn-Ga materials, the ZG6 sample showed greater photocatalytic efficiency, achieving 98% degradation compared to the 87% obtained with the TiO_2 -P25 standard. In contrast, from the evaluation of the Mg-Ga materials it is clear that the MG-TT samples exhibited low percentages of degradation (~23% for the MG10-TT sample). It was attributed to the redox potentials of conduction and valence bands of Mg-Ga samples.

An important issue that must be stressed of this work was spinel-like materials obtaining at room temperature and short reaction times. In this sense, a reaction mechanism was proposed which considered the information obtained by XRD and that regarding to the distinct chemical species found in the different pH values.

INTRODUCCIÓN

Entre los problemas actuales que afectan a una importante fracción de la población a nivel mundial está la contaminación de los cuerpos de agua, causada por la descarga de los efluentes provenientes del sector industrial y doméstico. Entre la gran variedad de compuestos orgánicos recalcitrantes que son liberados al medio ambiente, uno de los más comunes es el fenol, debido a que es un precursor empleado en la fabricación de resinas, plásticos, pesticidas, lubricantes, pinturas, herbicidas, fármacos, entre otros productos. Además, su uso es frecuente en refinerías, siendo esta industria una de las más contaminantes debido a los volúmenes grandes de efluentes que descarga en los mares. En este sentido, la contaminación del agua además de causar severas afectaciones a la fauna y la flora de los ecosistemas acuáticos, atenta contra la disponibilidad y calidad del agua necesaria para las actividades humanas básicas provocando efectos adversos sobre la salud humana.

En el caso del fenol, los efectos negativos sobre la salud son variados, siendo causante de enfermedades gastrointestinales, náuseas o ulceraciones dependiendo de la concentración ingerida. Otro aspecto a considerar es que, durante su liberación, es posible la generación de derivados fenólicos potencialmente teratógenos y carcinógenos tales como los clorofenoles y nitrofenoles. Por lo anterior, es necesario tomar acción en la eliminación y tratamiento de los contaminantes orgánicos persistentes. Al respecto, distintas tecnologías han sido desarrolladas e implementadas, sin embargo, la eliminación de determinados contaminantes sigue siendo un reto. Dentro de los procesos de oxidación avanzada, la fotocatalisis heterogénea empleando distintos óxidos semiconductores se ha presentado como una opción eficaz en la degradación e incluso mineralización de compuestos orgánicos persistentes.

Existe una gran variedad de materiales utilizados en procesos fotocatalíticos, dentro de los cuales se encuentran los compuestos tipo espinela (MgAl_2O_4). Algunos de ellos han sido estudiados en la reacción de conversión de CH_4 a CO_2 para la producción de hidrógeno. Asimismo, su uso en la degradación de contaminantes se presenta como una alternativa a los óxidos binarios convencionales. Particularmente los compuestos tipo espinela galato de zinc (ZnGa_2O_4) y galato de magnesio (MgGa_2O_4) han demostrado ser efectivos en la degradación de algunos colorantes orgánicos de amplio uso tales como la rodamina B, azul de metileno y naranja de metilo. Sin embargo, su aplicación en la degradación de fenol ha sido escasamente explorada.

Los compuestos tipo espinela generalmente son obtenidos por el método de reacción en estado sólido. Esta ruta utiliza temperaturas elevadas (750 °C - 1600 °C) y tiempos de reacción extendidos (3 h - 24 h). Además, empleando esta técnica es usual obtener materiales con baja homogeneidad y tamaños grandes de partícula. Una ruta alternativa es la descomposición térmica de arcillas aniónicas tipo hidrotalcita, ya que ofrece simplicidad, tiempos cortos de síntesis (2 h) y el uso de temperaturas de calcinación intermedias a bajas (600 °C - 900 °C).

En este trabajo se reporta la obtención de las espinelas ZnGa_2O_4 y MgGa_2O_4 a partir de la síntesis por coprecipitación y a partir de la calcinación de arcillas aniónicas sintetizadas por coprecipitación, respectivamente. Las propiedades estructurales, texturales y ópticas de los materiales obtenidos fueron estudiadas por diferentes técnicas de caracterización. Finalmente, se evaluó la actividad fotocatalítica de los galatos obtenidos en la degradación de fenol disuelto en medio acuoso.

Objetivo general

Estudiar el efecto de las propiedades estructurales, texturales, ópticas y morfológicas sobre la actividad fotocatalítica de los galatos ZnGa_2O_4 y MgGa_2O_4 obtenidos a partir de la síntesis de arcillas tipo-hidrotalcitas.

Objetivos específicos

1. Sintetizar arcillas aniónicas Zn-Ga y Mg-Ga a partir del método de coprecipitación, en la razón molar (M^{2+}/M^{3+}) de 0.5 modificando el pH de síntesis en un intervalo de 6 a 12.
2. Someter a las arcillas aniónicas Zn-Ga y Mg-Ga a procesos de calcinación a 800 °C para la formación de galatos con estructura tipo espinela ZnGa_2O_4 y MgGa_2O_4 .
3. Determinar la influencia que tienen la razón molar M^{2+}/M^{3+} , la temperatura de calcinación y el pH de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas, estructurales, morfológicas y ópticas de las espinelas ZnGa_2O_4 y MgGa_2O_4 .
4. Determinar cómo influyen las propiedades estructurales sobre las propiedades ópticas de las espinelas ZnGa_2O_4 y MgGa_2O_4 .
5. Realizar un estudio de la actividad fotocatalítica de las espinelas ZnGa_2O_4 y MgGa_2O_4 en la degradación de fenol.

Hipótesis

La razón molar (M^{2+}/M^{3+}), el pH de síntesis y la temperatura de calcinación influyen sobre las propiedades de los materiales tipo hidrotalcita. Teniendo un efecto directo sobre las propiedades estructurales, fisicoquímicas, morfológicas y ópticas de los galatos de Zn y Mg. Asimismo, las propiedades estructurales afectan el desempeño fotocatalítico de los materiales en la degradación de fenol.

Capítulo 1

Antecedentes

En este apartado se presentan los fundamentos conceptuales y el estado del arte relacionado a las propiedades de los materiales tipo espinela, particularmente de los galatos de zinc y magnesio que permiten analizar su desempeño como fotocatalizadores heterogéneos en la degradación de contaminantes.

1.1. Contaminación de los recursos hídricos

El agua es un recurso natural fundamental para la vida, donde la disponibilidad y calidad de este líquido vital son factores que impactan en el desarrollo de las poblaciones. No obstante, en las últimas décadas la contaminación ambiental se ha convertido en una problemática a nivel mundial debido al impacto negativo sobre los ecosistemas acuáticos y sobre la salud de los seres humanos causando desabastecimiento, enfermedades y defunciones en todo el mundo. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 2017, tres de cada diez personas en el mundo, que equivale a 2100 millones de personas, carecen de un saneamiento seguro. [1]. Las cifras de la OMS indican que, alrededor del 80% de enfermedades y afecciones se producen a partir de agua contaminada proveniente de fuentes superficiales en los que son vertidos efluentes de desechos domésticos e industriales y, en ocasiones, fugas de residuos radiactivos. Distintos tipos de contaminantes provenientes de actividades como la minería, la agricultura y el desarrollo urbano pueden acumularse en los cuerpos de agua y liberar toxinas dañinas, que son causantes de algunas afecciones como inmunosupresión, gastroenteritis, enfermedades de la piel, insuficiencia reproductiva y envenenamiento, por mencionar solo algunas [2].

Los contaminantes presentes en los cuerpos de agua pueden ser de distintos tipos y tener características diferentes dependiendo de su origen, tal es el caso de los residuos de aguas de uso doméstico en zonas urbanas, las cuales pueden contener aceites, fertilizantes para césped, insecticidas y agentes patógenos. Por otra parte, también se encuentran los contaminantes atmosféricos que llegan a los cuerpos de agua a través de la lluvia, donde se incluyen al dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre, sustancias producidas por la combustión de derivados del petróleo que al entrar en contacto con el agua forman ácidos nocivos para el medio ambiente.

La agricultura es otra actividad fuente de contaminación debido al uso de fertilizantes y pesticidas, cuyo contenido se basa en compuestos nitrogenados, fosfatos y silicio que llegan a los ríos y lagos a través de la lluvia y las inundaciones. La presencia de estos compuestos produce la eutrofización [3], modificando la cantidad de oxígeno disuelto en los cuerpos de agua. [4].

En cuanto a la contaminación proveniente del sector industrial, ésta se produce por la liberación de residuos químicos nocivos obtenidos como subproductos durante los procesos de fabricación. En este sentido, el aumento en la demanda de artículos para consumo humano ha incrementado el uso de compuestos orgánicos como colorantes, resinas y solventes, así como de grandes cantidades de agua. De acuerdo con lo reportado por Prabhu *et al.* [5] cerca del 20% del total de colorantes sintéticos utilizados a nivel mundial en la industria textil se pierden durante el proceso de teñido de telas y son descargados a los cuerpos de agua sin tratamiento alguno. Esta práctica es preocupante considerando que algunas de estas sustancias como el naranja de metilo, el rojo de metilo, el azul de metileno, las rodaminas, el azul brillante de remazol, el rojo congo y muchas otras, pueden ser altamente carcinógenos y mutagénicos.

Un número importante de compuestos alifáticos y aromáticos tales como el fenol (FL) y sus derivados son utilizados para la síntesis de pesticidas, plásticos, pinturas y fármacos [6]. Por ejemplo, en los efluentes de aguas residuales de industrias de refinación de petróleo, procesamiento de celulosa y fabricación de papel se ha identificado la presencia de compuestos fenólicos como los clorobencenos. Estas sustancias son tóxicas, reactivas, carcinógenas y debido a su resistencia y mínima degradación bajo condiciones medioambientales se consideran contaminantes persistentes que afectan la disponibilidad de agua de consumo principalmente en los países en desarrollo, pues aún existe un rezago tanto en el saneamiento de aguas residuales, como en la prestación del servicio de agua potable.

1.2. Marco legislativo

De acuerdo con lo reportado por de Anda *et al.* [7], para 2016 en México la cobertura nacional de tratamiento de aguas residuales fue apenas del 54%, donde el 22.47% de plantas de tratamiento de aguas instaladas a nivel municipal se encontraron fuera de operación. Como resultado, las cuencas hidrográficas en México presentaron un incremento en la acumulación de contaminantes tóxicos, el avance de los procesos de eutrofización, así como un agotamiento en los niveles de agua disponible [7]. Por esta razón, decretar, actualizar e implementar normas y leyes que establezcan límites permisibles de contaminantes en cuerpos de agua en base a estudios previos es de suma importancia. Al respecto, las normas oficiales mexicanas indican los límites permisibles

de sustancias contaminantes en aguas residuales que son descargadas en los cuerpos de agua. Tal es el caso de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, en la cual se establece que, los valores instantáneos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en ríos, arroyos, canales y drenes no deben sobrepasar las concentraciones de 21, 84 y 53 mg L⁻¹ en el caso de grasas y aceites, sólidos suspendidos, y carbono orgánico total, respectivamente. Sin embargo, de acuerdo con la Norma NOM-127-SSA1-2021, para que el agua sea considerada adecuada para uso y consumo humano la concentración para tintes contaminantes no debe sobrepasar 0.50 mg L⁻¹ [8], mientras que, para sustancias tóxicas como benceno, tolueno y xilenos el límite es de 10 a 70 µg L⁻¹. En el caso de los fenoles, que son altamente reactivos para formar compuestos de mayor peligrosidad, las Normas Oficiales Mexicanas NOM-127-SSA1-1994 y NOM-041-SSA1-1993 indican que el límite de fenoles máximo permisible es de 0.001 mg L⁻¹[9], [10].

En cuanto a otras regulaciones, la comunidad económica europea estableció vía la norma 80/778/CEE que, la concentración máxima de fenol en aguas de consumo humano no debe sobrepasar 0.5 µg L⁻¹. Respecto a las aguas residuales, los límites permitidos se encuentran entre 0.5 y 1 mg L⁻¹ [11].

En el caso de las regulaciones en Estados Unidos de América, la Agencia de Protección al Ambiente (EPA por sus siglas en inglés), ha establecido de manera provisional una concentración de referencia basándose en estudios realizados en especies animales, donde consideró que 0.006 µg L⁻¹ de fenol disuelto es la concentración límite para que el agua sea considerada segura para consumo humano. No obstante, la concentración de fenol en agua no debe exceder los 0.001 mg L⁻¹ para su ingesta. De acuerdo con la EPA, los efectos negativos de la ingesta de este contaminante en especies animales van desde problemas en el desarrollo reproductivo (alteraciones en los embriones), retrasos en el crecimiento, desarrollo anormal de órganos, formación de tumores y cáncer de piel. Si bien, los efectos cancerígenos en humanos aún no han sido confirmados, algunos tipos de cánceres se han asociado a la manipulación y uso de fenol [12].

1.3. Generalidades del fenol

El fenol (FL) es considerado como uno de los mayores contaminantes medioambientales. Su presencia en los cuerpos de agua puede deberse a su liberación por medio de los desechos resultantes de actividades antropogénicas o derivado de procesos biológicos de descomposición de la materia orgánica de animales y plantas en medios acuosos.

El FL es un compuesto orgánico con fórmula C_6H_5OH y es el principal componente de una diversidad de compuestos. También es conocido como bencenol, ácido fenólico, alcohol fenol, ácido fénico, hidroxibenceno, ácido carbólico y como fenil hidróxido. Las propiedades de esta sustancia son influenciadas por su estructura química. A temperatura ambiente, se presenta como un sólido incoloro, y cuando se disuelve en agua el medio adquiere una coloración tenuemente amarilla. Los cristales de fenol tienden a ser higroscópicos por lo que absorben fácilmente la humedad del ambiente. En cuanto a su olor, este es fuerte y parecido al del alquitrán. Este es altamente soluble en alcohol, cloroformo, éter, petróleo y glicerol [13]. Tiene una densidad de 1.0722 g cm^{-3} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y un peso molecular de 94.11 g mol^{-1} con un porcentaje de composición de 76.57% carbono, 17% de oxígeno y 6.43% de hidrógeno. Su solubilidad en agua es de 83 mg L^{-1} . Su punto de fusión es de $43 \text{ }^\circ\text{C}$, en tanto que ebulle a $181.75 \text{ }^\circ\text{C}$. Cabe resaltar que exhibe un carácter ácido, con un valor de constante de disociación en agua de 9.89×10^{-10} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [14].

1.3.1. Estructura del fenol

El FL está conformado por un grupo hidroxilo unido a un anillo aromático. En esta molécula todos los átomos de carbono tienen una hibridación de tipo sp^2 , formando una estructura hexagonal con ángulos de enlace de 120° y electrones- π deslocalizados que se distribuyen por todo el anillo. Mientras que el enlace C-O se forma a partir de la unión de los orbitales Csp^2-Osp^3 y el enlace O-H se forma a partir de los orbitales Osp^3-Hs . Dos de los orbitales del átomo de oxígeno están ocupados por dos pares de electrones no enlazados, razón por la que se forma un ángulo casi tetraédrico de 109.5° (ver Figura 1.1). Puesto que el oxígeno es más electronegativo que el carbono y el hidrógeno, los enlaces C-O y O-H presentan polaridad. Por otra parte, los pares de electrones del oxígeno se encuentran conjugados con el anillo aromático causando la deslocalización de la carga y la

transferencia parcial de la carga negativa en la molécula. A su vez este efecto influye en el carácter ácido del FL y en su capacidad para reaccionar en medios alcalinos durante la formación de iones fenóxido. El carácter químico del FL, el cual puede ser donador o aceptor de electrones, permite que una variedad de grupos funcionales pueda enlazarse a este, formando distintos derivados y alterando significativamente sus propiedades [15].

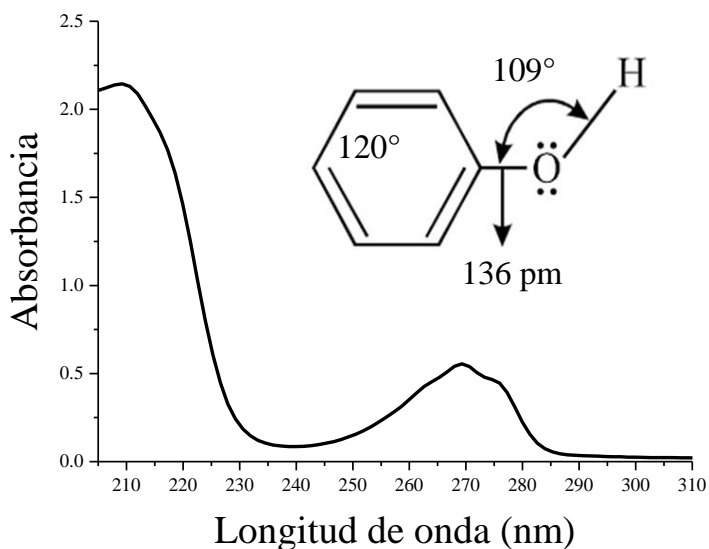


Figura 1.1. Espectro de absorción óptica del FL.

Los cambios estructurales y electrónicos del fenol han sido objeto de estudio a través de diferentes técnicas espectroscópicas. Al respecto, el espectro de absorbancia óptica del fenol exhibe dos bandas principales de absorción alrededor de 210 y 270 nm, ambas corresponden a transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$, respectivamente y, son conocidas como banda primaria y secundaria. Esta última banda está asociada a transiciones electrónicas que ocurren desde el orbital molecular ocupado más alto (*HOMO* por sus siglas en inglés) al orbital molecular desocupado más bajo (*LUMO* por sus siglas en inglés) y a la simetría vibracional B_{2u} del anillo de benceno [16]. La posición de estas bandas de absorción puede variar dependiendo de la naturaleza del solvente. Cabe resaltar que la posición de la banda localizada en 210 nm puede traslaparse con la que se atribuye a aniones presentes en el medio (NO_2^- , NO_3^-) u otros grupos cromóforos que pueden conducir a un valor sobreestimado de la concentración del fenol [17]. La posición y el perfil de las bandas se ven influenciados por el medio y por otros compuestos orgánicos que puede formar

el anillo bencénico. Mismos que pueden generarse a partir de las reacciones de oxidación y reducción durante su interacción con la superficie de un catalizador, dando lugar a modificaciones en la posición y perfil de las bandas de absorción.

1.3.2. Aplicaciones del fenol

El FL como compuesto sintético ha sido de gran utilidad en la industria de la construcción, en el sector maderero y en la fabricación de electrodomésticos. Asimismo, es fundamental para la fabricación de fármacos, lubricantes, pinturas y cosméticos, entre otros productos. Como se mencionó anteriormente, el FL es un intermediario en la producción de resinas como el fenol-formaldehído, y es un precursor en la fabricación de plásticos a través de la condensación con acetona, dando lugar a la formación de bisfenol-A (BPA); sustancia útil en la producción de policarbonatos y resinas epóxicas. Algunos productos de la condensación del fenol o sus derivados con formaldehído son empleados en la producción de baquelita, una resina termoestable de amplio uso. La ciclohexanona también es producida a partir del fenol. Adicionalmente, es necesario para la fabricación de nylon, en la síntesis de alquilfenoles y nonilfenol o sus derivados etoxilados como el nonilfenol etoxilado, útiles para la fabricación de detergentes. Otros usos del FL en la industria farmacéutica incluyen la producción de ácido acetilsalicílico y medicamentos para tratar la faringitis. Sus aplicaciones también se enfocan en la industria cosmética, ya que es útil en la fabricación de protectores solares, tintes capilares y tratamientos para la piel. Además, es común que el fenol y sus derivados se encuentren en los efluentes de las industrias en las que se realizan procesos de conversión, tal es el caso de los hornos de coque, las refinerías de petróleo y las fábricas de fibra de vidrio.

El extenso uso del FL es determinante para que se encuentre presente en los efluentes de tales industrias. De hecho, se ha estimado que los fenoles pueden llegar a presentarse en concentraciones de 6 a 500 mg L⁻¹ en los efluentes de las refinerías, de 28 a 3900 mg L⁻¹ durante las operaciones de procesamiento de coque de petróleo y de 2.8 a 1220 mg L⁻¹ en los efluentes de plantas petroquímicas. El FL y sus derivados también se pueden encontrar en efluentes de la industria farmacéutica, de plásticos y productos para madera, así como de la fabricación de papel, cuya concentración se encuentra entre 0.1 y 1600 mg L⁻¹ [18]. Al respecto, es necesario llevar a cabo el

tratamiento de los efluentes contaminados con FL debido a su alta toxicidad incluso a bajas concentraciones.

1.4. Tecnologías para la remoción de contaminantes orgánicos persistentes

Durante la última década el tratamiento de aguas residuales que contienen FL y diversos compuestos fenólicos ha atraído la atención debido a su alta reactividad y a la dificultad en su degradación. En general, las tecnologías para la descontaminación de los cuerpos de agua utilizan tratamientos biológicos, físicos y químicos. Los primeros se basan en la degradación de la materia orgánica existente en el agua por medio de microorganismos. En cuanto a los tratamientos físicos, estos consisten en procesos que no involucran reacciones químicas. En general, estos procesos pueden consistir en tratamientos anaerobios, procesos de destilación, sedimentación, extracción, adsorción, filtración con membranas que mayormente consisten en la separación del contaminante sin alcanzar una degradación total. Mientras que los tratamientos químicos implican la adición de reactivos al agua que generando la ruptura y modificación de las estructuras moleculares de los contaminantes.

En el caso de compuestos orgánicos persistentes como el FL y sus derivados, su mineralización y eliminación siguen siendo un reto, por lo que han sido desarrolladas tecnologías para su eliminación, tal es el caso de los procesos de oxidación avanzada que se enfocan en la mineralización de contaminantes orgánicos a partir de reacciones redox.

1.4.1. Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) consisten en la generación de radicales libres altamente oxidantes con el objetivo de degradar contaminantes orgánicos persistentes solubles y no biodegradables a partir de reacciones redox. En este sentido, en los POAs se lleva a cabo la mineralización parcial o completa de las sustancias contaminantes en iones inorgánicos, CO₂, sales/compuestos inorgánicos y H₂O, que generalmente son inocuos [19]. Los radicales generados en estos procesos presentan alta reactividad química, por lo que es posible eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos permitiendo la disminución de la demanda química de oxígeno (DQO), el contenido orgánico total (COT) y la toxicidad de las aguas tratadas. Cabe

mencionar que distintos factores pueden influir en la eficiencia catalítica durante los POAs, en particular la presencia de oxígeno en el medio es de gran importancia debido a que el O_2 puede interactuar con los electrones fotogenerados lo que resulta en la formación de radicales que posteriormente conducen a la degradación de los contaminantes [19].

Los distintos POAs se clasifican en base al tipo y mecanismo por el cual generan radicales, específicamente el radical hidroxilo (OH^\bullet), siendo este el de mayor potencial de oxidación (+2.8 V). Por otra parte, algunos POAs consideran el uso de una fuente de iluminación, por lo que, en función de su uso, los POAs se pueden clasificar en fotoquímicos o no-fotoquímicos. En el caso de los POAs fotoquímicos, uno de los procesos más estudiados es la fotocatalisis heterogénea debido al desarrollo de nuevos materiales alternativos al TiO_2 .

1.4.2. Fotocatalisis heterogénea

En las últimas décadas una de las tecnologías alternativas que ha adquirido relevancia para la mineralización y tratamiento de contaminantes tóxicos presentes en aguas residuales es la fotocatalisis heterogénea. Históricamente, el auge de la fotocatalisis comenzó en 1972 cuando Fujishima y Honda [20] reportaron la división/descomposición de la molécula de H_2O a partir de un proceso electroquímico asistido con luz UV en el que se utilizó TiO_2 como foto-ánodo.

La fotocatalisis heterogénea tiene como fundamento la activación de un sólido semiconductor a partir de la absorción directa o indirecta de fotones de luz visible o UV. Este proceso puede definirse como la aceleración de una fotorreacción a partir de la presencia de un catalizador, generalmente un material semiconductor, activado por la absorción de luz, cuyos fotones asociados poseen energía igual o mayor a la energía de banda prohibida del semiconductor en cuestión. Este proceso de absorción óptica resulta la formación de pares electrón-hueco (e^-/h^+), donde electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción, generando huecos electrónicos (estados desocupados) en la banda de valencia. En el caso de los electrones excitados, estos serán transferidos hacia una especie reducible adsorbida en la superficie del catalizador, al tiempo que este acepta electrones de una especie oxidable. En general, los portadores de carga (e^-/h^+) fotogenerados interactúan mediante reacciones de oxidación y reducción con oxígeno disuelto y agua para formar radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e hidroxilos (HO^\bullet), respectivamente. Estas especies químicas son altamente reactivas y causantes del proceso de degradación del contaminante.

En la [Figura 1.2](#) se presenta un esquema del proceso fotocatalítico empleando un semiconductor, donde a partir de reacciones de fotoreducción y fotooxidación se generan los radicales que dan lugar a la degradación o mineralización de la sustancia contaminante. Dentro del proceso de excitación-relajación del semiconductor también puede ocurrir la recombinación de los portadores fotogenerados, de modo que el flujo de electrones hacia la superficie del catalizador sea nulo y este permanezca inactivo [\[21\]](#).

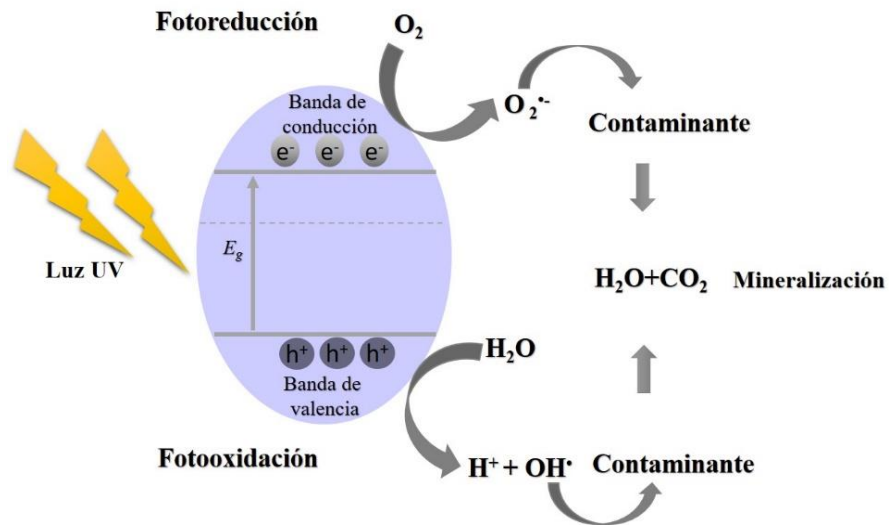


Figura 1.2. Esquema de la producción de radicales libres empleando un semiconductor fotocatalítico.

A menudo, se busca que los fotocatalizadores a utilizar presenten tasas bajas de recombinación de los portadores de carga, ya que esto mejora la actividad fotocatalítica del semiconductor en cuestión debido a que la formación del par hueco-electrón da continuidad a la generación de radicales a través de reacciones de oxidación y reducción. Al respecto, se ha estudiado el uso de distintos materiales cuyas propiedades, químicas, estructurales y electrónicas retardan los procesos de recombinación de los portadores de carga fotogenerados. En el caso de los materiales tipo espinela con estructura cúbica, estos resultan de la sustitución de iones metálicos divalentes y trivalentes, además dependiendo de su preparación es posible generar una gran variedad de defectos cristalinos que pueden conferirles propiedades únicas [\[22\]](#), [\[23\]](#). Por ejemplo, se ha reportado que en materiales tipo espinela con Zn y Ga la presencia de vacancias, defectos sustitucionales y de sitios intersticiales tiene una repercusión en la estructura electrónica

de bandas, modificando el valor de la energía de brecha prohibida. También se ha encontrado que la eficiencia de degradación en estos materiales con Zn y Ga puede mejorar considerablemente debido a la presencia de defectos tales como vacancias de Zn y O, que actúan como trampas electrónicas obstaculizando la rápida recombinación del par hueco-electrón [24].

1.5. Materiales tipo espinela

Los materiales tipo espinela son una serie de compuestos que pueden obtenerse natural o sintéticamente. Estos se representan por su fórmula general $M^{2+}M^{3+}_2X_4$, donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos y X es un anión. La relación química de estos compuestos puede entenderse considerando las valencias de las especies químicas involucradas. Por ejemplo, la espinela $Mg^{2+}Al_2^{3+}O_4^{2-}$, de cuya composición resulta el hecho de que una amplia variedad de cationes divalentes y trivalentes puedan sustituir al Mg^{2+} y al Al^{3+} , respectivamente. La sustitución del magnesio por otros metales divalentes (Zn, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, etc.) puede utilizarse para producir una serie de aluminatos. Similarmente, se pueden obtener series de compuestos cuando se reemplaza el catión trivalente Al^{3+} por Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} o algunos iones de tierras raras [24]. Su estructura cristalina constituida por sitios tetraédricos y octaédricos permite el acomodo de cationes metálicos con diferente estado de oxidación, resultando en una variedad amplia de óxidos que da lugar a características específicas de acuerdo a la aplicación o uso que se busque. Los reportes sobre el estudio de la actividad fotocatalítica en la degradación de sustancias orgánicas persistentes, por parte de materiales tipo espinela con una composición diversa, son limitados frente a fotocatalizadores convencionales [25]. Por ello el estudio del desempeño fotocatalítico de materiales poco estudiados representa una oportunidad en el descubrimiento de nuevas propiedades y aplicaciones de este tipo de compuestos. Cabe resaltar que los materiales con estructura tipo espinela presentan ventajas potenciales como su estabilidad térmica y química, la versatilidad de rutas de obtención, así como métodos de obtención simples. En este sentido, el tipo de cationes y aniones empleados, así como las condiciones de síntesis son de importancia debido a que propician la formación de defectos puntuales, cuya presencia es conveniente en algunos materiales tipo espinela incrementando su desempeño fotocatalítico [23]. Algunos defectos como vacancias catiónicas son necesarios en aplicaciones donde se requiera que estos materiales presenten una alta densidad de almacenamiento de energía. Además, se ha

reportado que algunos materiales tipo espinela con defectos como intersticiales y vacancias de oxígeno mejoran considerablemente su conductividad eléctrica debido a los mecanismos de transferencia de los portadores de carga [26]. Por otra parte, se ha reportado que algunos compuestos tipo espinela de la familia de los galatos con defectos cristalinos incrementan su intervalo de absorción de luz, de modo que los dispositivos fabricados con esta clase de materiales llegan a presentar alta responsividad, es decir, son capaces de generar una mayor corriente eléctrica de salida en relación a la cantidad de fotones adsorbidos [27]. En general la estructura cristalina de las espinelas puede verse afectada por factores como la concentración, el tipo y la contribución electrostática de los iones, el radio iónico y la temperatura, por mencionar algunos. De tal modo que, la estructura cristalina presenta algún grado de inversión, es decir, que los cationes divalentes y trivalentes exhiben coordinación octaédrica y tetraédrica, respectivamente. [24]. Estos cambios de coordinación también suelen ser considerados como defectos cristalinos, que en algunos compuestos influyen sobre las propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas de los materiales tipo espinela. También se ha reportado que debido a las propiedades ópticas y electrónicas que presentan algunos galatos, estos muestran actividad fotocatalítica tanto en la conversión de CO₂ en metano como en la degradación de compuestos orgánicos persistentes presentes en aguas residuales [28]. En este trabajo de investigación se seleccionó la preparación de los galatos de zinc y magnesio (ZnGa₂O₄ y MgGa₂O₄), considerados materiales tipo-espinela debido a que presentan el mismo orden de distribución de sus átomos trivalentes y divalentes en la red cristalina cúbica del MgAl₂O₄ donde el metal trivalente es modificado al sustituir el aluminio por el galio y el catión divalente puede ser sustituido por Zn.

1.5.1. Generalidades de los galatos de zinc y magnesio

Como se mencionó anteriormente, algunos compuestos de la familia de los galatos se caracterizan por ser óxidos semiconductores transparentes con una energía de banda prohibida amplia, por presentar alta estabilidad química y térmica, y debido a que exhiben actividad fotocatalítica. Particularmente, el galato de zinc (ZnGa₂O₄) ha atraído la atención hacia su uso en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como sensores UV, emisores de luz, dispositivos fotovoltaicos y de conversión de energía solar [29]. El ZnGa₂O₄ cristaliza en una estructura cúbica tipo espinela con grupo espacial *Fd3m*, donde la celda unitaria contiene ocho unidades formularias M²⁺M³⁺₂O₄

[30], es decir, una celda unitaria contiene ocho cationes del metal divalente M^{2+} (Zn^{2+}), 16 cationes del metal trivalente M^{3+} (Ga^{3+}) y 32 aniones de O^{2-} . En la estructura cristalina del $ZnGa_2O_4$, los cationes Zn^{2+} están rodeados por cuatro aniones (coordinación tetraédrica), mientras que los 16 átomos de Ga^{3+} se encuentran coordinados por seis aniones O^{2-} (coordinación octaédrica). La conectividad de los poliedros de coordinación en la celda unitaria de la espinela $ZnGa_2O_4$ se muestra en la [Figura 1.3](#) [31].

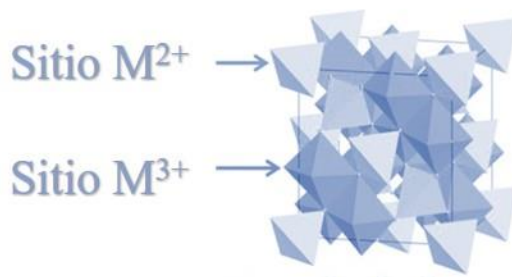


Figura 1.3. Estructura cúbica tipo espinela.

Dentro de las generalidades del $ZnGa_2O_4$ se sabe que es un material semiconductor tipo-*p* de la familia II-III-V con una energía de banda prohibida directa entre 4.4 y 5.0 eV. Este compuesto exhibe una emisión en la región azul del espectro electromagnético cuando es excitado con luz UV [32].

El galato de zinc posee mayor estabilidad mecánica, química y térmica bajo condiciones de alto vacío y campos eléctricos altos en comparación a fósforos basados en azufre, mismos que pueden emitir gases corrosivos. Se ha reportado que, el $ZnGa_2O_4$ presenta actividad fotocatalítica en las reacciones de conversión de CO_2 a CH_4 al ser irradiado con luz UV, también para la producción de H_2 [33], así como en la degradación de azul de metileno, rodamina B y naranja de metilo [34],[39]. De acuerdo con Zhang *et al.* [35], su actividad fotocatalítica se debe a las características de su estructura electrónica, particularmente a que el borde de la banda de conducción está compuesto por orbitales híbridos Ga $4s4p$ y Zn $4s4p$, estados en los que se promueve la movilidad de los electrones y mejorar la separación de los portadores de carga fotogenerados. Además, el valor de la energía de banda prohibida del $ZnGa_2O_4$ (4.4 a 5.0 eV) propicia la generación de pares e^-/h^+ con mayor capacidad redox, lo cual favorece su desempeño fotocatalítico [35].

Similarmente al ZnGa_2O_4 , el galato de magnesio (MgGa_2O_4) es un material semiconductor con una energía de banda prohibida de ~ 4.74 eV [36]. Este compuesto también pertenece al grupo espacial $Fd3m$ y tiene un parámetro de red $a = 8.2891$ Å. A diferencia del ZnGa_2O_4 la estructura cristalina del MgGa_2O_4 comúnmente es del tipo espinela inversa o parcialmente inversa (ver Figura 1.4) [37]. La fórmula general de estas estructuras es $(\text{M}^{3+})^{\text{tet}}(\text{M}^{2+} \text{M}^{3+})^{\text{oct}}\text{O}_4$, donde los cationes divalentes M^{2+} ocupan los sitios octaédricos y la mitad de los iones M^{3+} completan las posiciones de los sitios tetraédricos. El grado de inversión (x) puede variar entre 0 para una espinela normal y 1 para una espinela inversa. En el caso de una distribución completamente aleatoria de los cationes M^{2+} y M^{3+} en los sitios tetraédricos y octaédricos, el grado de inversión se asigna como $x = 2/3$. Este valor es alcanzado frecuentemente por espinelas (normales o inversas) tras ser sometidas a temperaturas elevadas como resultado de las fluctuaciones térmicas. En este caso el grado de desorden estructural está en función de la temperatura de calcinación y dependiendo de la distribución de los cationes pueden presentarse una gran variedad de configuraciones con desorden estructural [38].

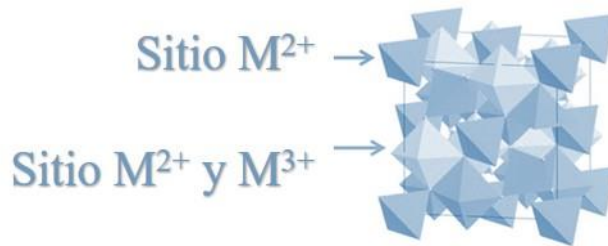


Figura 1.4. Estructura tipo espinela inversa.

Como se mencionó anteriormente, en la estructura cristalina de las espinelas inversas la ocupación de los sitios octaédricos puede ser ordenado o aleatorio, lo que en el último caso conduce a la formación de defectos en la estructura [39]

En cuanto a las generalidades del MgGa_2O_4 , se ha reportado que este compuesto es químicamente estable y con un punto de fusión elevado. Debido a su valor de energía de banda prohibida, este material es útil en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como diodos emisores de luz, diodos Schottky, sensores de gas de alta temperatura, y promete ser un material apto para procesos de remediación ambiental. Si bien, no hay muchos reportes sobre su aplicación en procesos fotocatalíticos, Feng *et al.* [40] reportaron la aplicación exitosa de MgGa_2O_4 en la

degradación de rodamina B. Estos autores proponen que la presencia de determinados defectos cristalinos como las vacancias catiónicas y de oxígeno están vinculadas con la movilidad de los portadores de carga, mejorando su actividad fotocatalítica.

1.6. Defectos cristalinos en los galatos de Zn y Mg

Los defectos cristalinos juegan un rol importante en las propiedades de los materiales semiconductores. De acuerdo con Matsui *et al.* [41], en los materiales tipo espinela, hay defectos que influyen en las propiedades ópticas y electrónicas. Uno de ellos, denominado antisitio, consiste en el intercambio de sitios catiónicos; es decir, los cationes divalentes se sitúan en sitios que comúnmente son ocupados por cationes trivalentes y viceversa. Esto conduce a la modificación del balance de cargas inicial. Esta clase de defectos puede generarse en espinelas invertidas con galio, donde los defectos sustitucionales en los sitios tetraédricos están asociados a iones de Ga^{3+} ya que regularmente ocupa sitios octaédricos y, por el contrario, los defectos en sitios octaédricos se asocian a los cationes divalentes (Mg^{2+} o Zn^{2+}) que a su vez pueden actuar como trampas de portadores de carga. Otro defecto que puede presentarse son las vacancias de oxígeno ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$) formadas durante tratamientos térmicos lo cual se relaciona con la temperatura de calcinación del material y el tipo de atmósfera reductora.

En el caso del ZnGa_2O_4 , sus precursores pueden sublimarse violentamente en una atmósfera reductora a temperatura elevada, obteniendo $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ como defecto principal. De este modo se sugiere que las vacancias de oxígeno también actúan como trampas de electrones ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$) [41]. De hecho, los defectos $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}$ pueden actuar como donadores de carga, mientras que algunas vacancias de galio ($\text{V}_{\text{Ga}}^{\bullet}$) y magnesio ($\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet}$) actúan como aceptoras. Esto influye en la formación de radicales libres en el proceso fotocatalítico al aplicar los materiales en cuestión.

1.7. Rutas de obtención de materiales en fase espinela

Actualmente, hay una amplia variedad de rutas utilizadas para la preparación de materiales en fase espinela, siendo las más conocidas: la reacción en estado sólido [42], el método hidrotermal [43] y el método sol-gel [44]. Otros métodos de síntesis implican la precipitación de sales metálicas o la descomposición térmica a partir de la calcinación de compuestos precursores como son los

compuestos HDL (Hidróxidos dobles laminares). Estos se presentan como rutas simples y de bajo costo alternativas al método de reacción en estado sólido. A continuación, se describen las rutas de síntesis mencionadas haciendo hincapié en sus ventajas y desventajas para la obtención de compuestos tipo espinela.

-Método de reacción en estado sólido. Esta técnica implica reacciones químicas entre compuestos o precursores en forma de polvos, que son mezclados en proporciones estequiométricas [45] y posteriormente sometidas a temperaturas elevadas. Esta ruta involucra las siguientes etapas: 1) difusión de los cationes en las interfaces de las partículas sólidas, 2) reacción química, 3) nucleación de la(s) nueva(s) fase(s) y 4) transferencia del material crecimiento hacia los núcleos (crecimiento). En todas las etapas la difusión juega un papel clave, que a su vez depende de los parámetros de procesamiento, tales como velocidad de calentamiento, temperatura y tiempo de reacción, y tipo de atmósfera [42].

Algunos óxidos tipo espinela han sido obtenidos a partir de esta ruta a temperaturas cercanas a 1500 °C utilizando como precursores óxidos binarios. En este sentido, la temperatura de reacción depende del tipo de cationes a utilizar en la síntesis. Particularmente, el método de reacción en estado sólido se caracteriza por ser económico, simple y versátil [46]. No obstante, entre los aspectos de este método que podrían representar una desventaja, están los tiempos de reacción prolongados (>24 h), el uso de temperaturas elevadas (>1000 °C) y el uso de atmósferas controladas para determinados precursores [47].

-Método hidrotermal. En cuanto a los procesos que se realizan en medios acuosos, la síntesis hidrotermal es una de las más utilizadas. Esta técnica involucra reacciones heterogéneas en medios acuosos en condiciones de temperatura de 100 °C y 1 bar. Por lo que regularmente, se utilizan autoclaves para llevar a cabo la síntesis de diversos materiales [48]. El método hidrotermal ha sido aplicado para la obtención de una amplia gama de materiales, que van desde monocristales, zeolitas, materiales microporosos, conductores iónicos y nanomateriales [49]. Esta ruta es de especial interés en la obtención de partículas cerámicas, debido a que en las autoclaves el agua puede alcanzar la temperatura crítica a 374 °C debido a la presión que se maneja durante la síntesis, que en comparación a la reacción de estado sólido son temperaturas de operación significativamente menores. También, se ha encontrado que los materiales obtenidos a partir de

esta ruta son homogéneos y con distribuciones de partícula estrechas. Asimismo, mediante este método se puede controlar la morfología y el tamaño de los materiales obtenidos. Sin embargo, se ha reportado que para la obtención de polvos de $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$, la síntesis ha llegado a realizarse en tiempos prolongados, de hasta 50 h [43].

-Método sol-gel. El método sol-gel es una de las rutas de síntesis más estudiadas y establecidas para la obtención de una variedad amplia de materiales, por ejemplo, este se ha utilizado en la preparación de materiales tipo-espinela como el CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 o el MgAl_2O_4 [50] y en la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos. También permite controlar las propiedades de textura de los materiales obtenidos. El método sol-gel puede resumirse en tres etapas que resultan en la obtención de compuestos inorgánicos, estas son: 1) hidrólisis, 2) condensación y 3) secado. En el caso de la formación de óxidos metálicos, inicialmente el precursor metálico se hidroliza, produciendo una solución de hidróxido metálico. Luego, mediante un proceso de condensación se forma un gel. Finalmente, el gel es secado, formando un xerogel o aerogel [51]. Entre las ventajas de este método se incluyen el uso de temperaturas bajas de reacción, altos niveles de pureza y el control de la concentración de dopantes [52]. Respecto a los precursores que se utilizan para la preparación de distintos fotocatalizadores óxidos a partir del método sol-gel en medio acuoso, se encuentran los acetatos metálicos, sales de nitrato, sulfatos, cloruros y alcóxidos metálicos, siendo estos últimos los más utilizados en la producción de óxidos metálicos. Sin embargo, los alcóxidos metálicos tienden a precipitar rápidamente, lo que dificulta la obtención de compuestos óxidos homogéneos [44].

-Coprecipitación. La síntesis por coprecipitación es poco usual en la obtención de materiales tipo espinela con Zn. No obstante, se utiliza para la preparación de una amplia gama de óxidos, espinelas de Fe y principalmente para la producción de arcillas aniónicas tipo hidrotalcita tal como se indica en la [sección 1.8.1](#). En general implica la disociación de los precursores en especies iónicas en una solución acuosa. Idealmente en esta ruta se produce una precipitación simultánea de los cationes para la formación de un compuesto conformado por la unión de los precursores y con el objetivo de aumentar la homogeneidad durante la coprecipitación se hace uso de agentes precipitantes (soluciones alcalinas) reduciendo de este modo la solubilidad de los cationes para generar precursores sólidos intermedios como es el caso de algunos hidróxidos [45].

La obtención de $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ por coprecipitación ha sido escasamente reportada. Al respecto Hirano *et al.* [53] mencionan la obtención de este compuesto a partir del uso de sulfatos como precursores metálicos y urea para la preparación del agente precipitante empleando extensos tiempos de reacción (20 h). Similarmente Zou *et al.* [54] realizaron la síntesis por coprecipitación a partir de nitratos y cloruros metálicos, utilizando hidróxido de sodio como precipitante. Sin embargo, obtuvieron una mezcla de fases que posteriormente sometieron a una calcinación a 900 °C para la obtención de la fase $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$. Esto indica que, respecto a otras rutas de preparación el método de coprecipitación puede ser una alternativa para la obtención de materiales en fase tipo-espinela, además permite el estudio de distintos parámetros y condiciones de síntesis.

-Descomposición térmica de arcillas aniónicas. Dentro de los métodos menos explorados se encuentra la obtención intencionada de espinelas a partir de la descomposición térmica de arcillas aniónicas. Este método es una alternativa plausible debido a que es relativamente simple y posibilita el control estequiométrico de las muestras obtenidas. La calcinación o activación de compuestos HDL da como resultado el colapso del arreglo laminar, resultando en la formación de compuestos en fase espinela $[\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{O}_4]$ mezclados con óxidos binarios $[\text{M}^{2+}\text{O}]$ [55]. En este sentido, la composición de los materiales HDL empleados como precursores determina la naturaleza de los productos resultantes. Así, la razón molar de los cationes ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) define también la temperatura de calcinación necesaria para la formación de los distintos óxidos [56], así como la composición de la fase predominante [57]. Al respecto, Aramendía *et al.* [58] encontraron que a mayores temperaturas de calcinación aumenta la posibilidad de obtener materiales en fase espinela. Inclusive, se ha reportado la formación de espinelas no-estequiométricas por efecto de la concentración de precursores y la temperatura de reacción empleados [56]. Por su parte Elhalil *et al.* [55] reportaron la calcinación de una serie de materiales HDL preparados en razones molares de 3 a 5, encontrando que aquellos con menor razón molar presentan una mayor cantidad de material en fase espinela respecto a otras fases secundarias. Sin embargo, es de resaltar que aún son escasos los reportes sobre los efectos de la calcinación de precursores HDL cuya razón molar es menor a 2.

En este trabajo se propuso sintetizar arcillas aniónicas tipo hidrotalcita o HDL con una razón molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ de 0.5 en correspondencia a la estequiometría de los materiales en fase

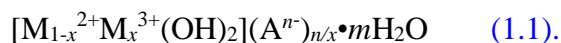
espinela ($M^{2+}M^{3+}_2O_4$). De este modo, se propone a la descomposición térmica de los materiales HDL como una ruta alternativa que favorece una conversión directa de la fase tipo hidrotalcita a la fase espinela si se seleccionan apropiadamente los parámetros de composición, concentración, temperatura y velocidad de calentamiento [59].

En resumen, el proceso de transformación de la fase HDL a la fase espinela consiste en someter el compuesto HDL a temperaturas superiores a 600 °C, con la finalidad de fomentar la decarbonatación y deshidroxilación del material, es decir, que ocurra la liberación y remoción de moléculas de agua, aniones interlaminares y grupos hidroxilo localizados en la región interlaminares de la estructura tipo hidrotalcita, resultando en obtención de las unidades $M^{2+}-O$ y $M^{3+}-O$ que conformarán la fase espinela [58].

1.8. Compuestos hidróxidos dobles laminares

Los compuestos denominados hidróxidos dobles laminares (HDL) y la hidrotalcita pertenecen al grupo de compuestos llamados arcillas aniónicas debido a que presentan estructuras laminares formadas por cationes y aniones que equilibran las cargas entre sí. Asimismo, se les denomina arcillas aniónicas a aquellos compuestos que presentan la capacidad de intercambio iónico lo que permite su aplicación en distintas áreas de la química [60].

Por otra parte, los compuestos hidróxidos dobles laminares (HDL), son compuestos sintéticos con una estructura cristalina semejante a la de la hidrotalcita, por lo que también son conocidos como materiales tipo-hidrotalcita y se producen cuando reaccionan disoluciones de sales metálicas con sustancias alcalinas. La fórmula general de esta clase de materiales es:



Donde M^{2+} y M^{3+} corresponden a cationes divalentes y trivalentes, respectivamente, A^{n-} al anión interlaminares con carga $n-$. La variable x de los coeficientes estequiométricos se relaciona con la razón molar entre los cationes, de tal forma que $x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$. Finalmente, m corresponde al número de moléculas de agua de hidratación por unidad formularia.

Los materiales HDL consisten en una estructura laminar que contiene dos o más tipos de hidróxidos metálicos. Debido a la presencia de los iones metálicos divalentes y trivalentes se genera un exceso de carga positiva en las láminas tipo brucita, que es neutralizada mediante la incorporación de aniones intercambiables en la región interlaminar (ver Figura 1.5). En esta misma región puede encontrarse también moléculas de agua y enlaces de hidrógeno que unen tanto a las capas de hidróxido como a los aniones interlaminares [61].

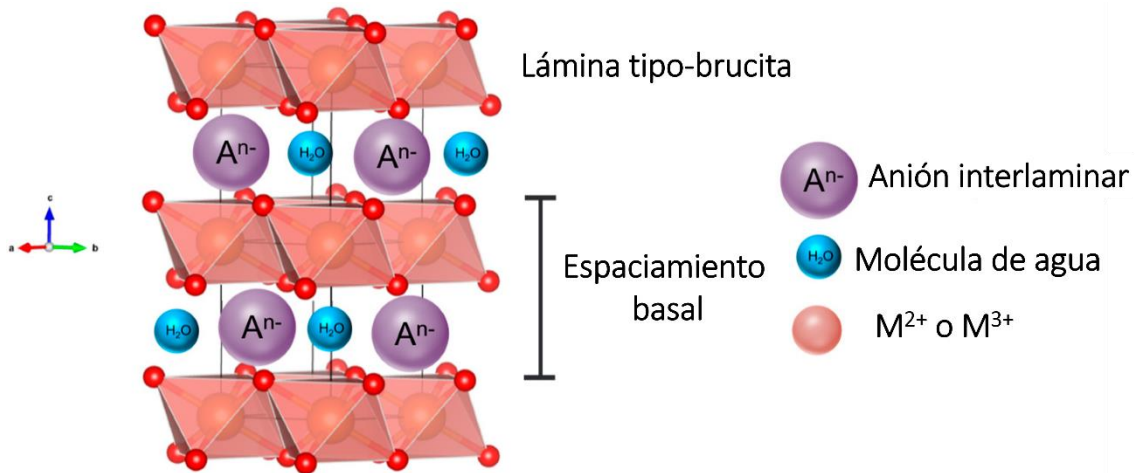


Figura 1.5. Esquema de la estructura de una arcilla aniónica tipo hidrotalcita o HDL [62].

Por otra parte, el término hidrotalcita específicamente hace referencia al compuesto cuya fórmula es $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$, donde la fracción atómica del Al^{3+} y del Mg^{2+} es 0.25 y 0.75, respectivamente. Su estructura se fundamenta en la brucita $Mg(OH)_2$ con una geometría laminar de alta simetría y con una coordinación octaédrica. En el caso de los HDL estos se relacionan con la estructura de la brucita $Mg(OH)_2$. En una lámina de brucita, cada ion divalente y/o trivalente está rodeado por seis iones OH^- , y cada octaedro comparte sus aristas para formar una lámina bidimensional [61].

Las principales características de la estructura de los HDL (ver Tabla 1.1) están determinadas por la naturaleza y tipo de apilamiento de las láminas tipo brucita, y la posición de los aniones. Al respecto, las láminas tipo brucita pueden apilarse una sobre otra en dos tipos de simetrías: romboédrica y hexagonal. En la Tabla 1.1 se presentan los parámetros cristalográficos generales de las estructuras HDL. Cabe mencionar que dependiendo del tipo de cationes y la

naturaleza de los aniones de estos materiales, pueden existir pequeñas variaciones de sus parámetros cristalográficos.

Tabla 1.1. Parámetros cristalográficos de los compuestos HDL.

Estructura cristalina	
Grupo espacial	3R
a	$\sim 3.05 \text{ \AA}$
c	$22.81 \text{ \AA} = 3c'$
Densidad	2.09 g cm^{-3}
Distancias interatómicas	
M-OH (6 \times)	2.03 \AA
OH-OH interlaminares 3 \times	2.67 \AA
6 \times	3.05 \AA
OH-H ₂ O	2.84 \AA
H ₂ O-CO ₃	$2.71 \text{ a } 3.05 \text{ \AA}$
Ángulo entre OH-H ₂ O-OH	160°
OH-OH	2.00 \AA

* $c' = 7.803 \text{ \AA}$ es el espesor de una capa constituida por una lámina de brucita y la región interlaminares.

Los materiales HDL que presentan simetría romboédrica se encuentran generalmente en la naturaleza, mientras que el politipo hexagonal se obtiene sintéticamente a altas temperaturas a partir del politipo romboédrico.

Las propiedades estructurales, texturales, morfológicas, electrónicas, magnéticas, catalíticas, etc. de los HDL y de los productos de su descomposición térmica dependen de la naturaleza y características de los cationes metálicos [63], su concentración, tipo de aniones interlaminares, entre otros factores. A continuación, se describen cada uno de estos factores.

Naturaleza de los cationes. La estructura cristalina de los materiales HDL es versátil a razón de que se incorporan en ésta una amplia variedad de cationes divalentes y/o trivalentes, siempre y cuando estos posean un radio atómico similar al de Mg^{2+} y se tome en cuenta la

naturaleza del anión [64] debido a que, dependiendo de las características del anión, este puede influir en el valor del parámetro de red c , asociado al espaciamiento interlaminar en la estructura del HDL. Si bien, no hay una restricción al intercalar distintos tipos de aniones en la región interlaminar siempre y cuando se equilibre la carga positiva generada por las láminas tipo-brucita. En la **Tabla 1.2** se enlistan los radios de algunos cationes metálicos comúnmente presentes en arcillas aniónicas.

Tabla 1.2. Radio iónico en Å de cationes metálicos frecuentemente presentes en compuestos hidróxido doble laminar.

M^{2+}	Be (0.3)	Mg (0.65)	Cu (0.69)	Ni (0.72)	Co (0.74)	Zn (0.74)	Fe (0.76)	Mn (0.80)	Ca (0.98)
M^{3+}	Al (0.50)	Ga (0.62)	Ni (0.62)	Co (0.63)	Fe (0.64)	Mn (0.66)	Cr (0.69)	Ti (0.76)	In (0.81)

De acuerdo con Sato *et al.* [65], el límite de la solubilidad del catión trivalente en una estructura HDL aumenta conforme la diferencia del radio iónico entre los cationes divalentes y trivalentes disminuye. Por lo que al momento de sintetizar un HDL es necesario identificar la naturaleza de los cationes y propiedades como su configuración electrónica, radio iónico, su número de coordinación, etc. ya que estas se vinculan a la temperatura de descomposición y a su habilidad de reconstrucción por mencionar algunas.

Los materiales HDL con una estructura ideal pueden obtenerse con composiciones donde el valor del subíndice estequiométrico del catión trivalente x está en el intervalo de 0.20 a 0.33. Estos límites corresponden en términos de la razón molar M^{2+}/M^{3+} a 2:1 y 4:1, respectivamente. El manejo de valores fuera del intervalo mencionado resulta en la precipitación de hidróxidos de metales trivalentes o de hidróxidos metálicos divalentes [66].

Por otra parte, la razón molar de los cationes puede influir en los procesos de deshidratación y descomposición, por ejemplo, se ha demostrado que en algunas series de HDL el parámetro de red c disminuye linealmente con el aumento del contenido del catión trivalente. Es de notar que este parámetro está directamente relacionado con la distancia entre las láminas tipo brucita, espacio

donde se encuentran las moléculas de agua, los grupos hidroxilo y demás aniones que mantienen el balance de carga. Así, el valor del parámetro de red c está asociado a la fuerte atracción electrostática de los cationes M^{3+} presentes en las láminas tipo brucita y los aniones de la región interlaminar. Además, es posible que, la reducción de la distancia entre las láminas dificulte la liberación de moléculas de agua e iones hidroxilo durante el proceso de descomposición térmica de las estructuras HDL [67].

Naturaleza de los aniones interlaminares. Como tal, no hay una limitante para la incorporación de aniones que compensen la carga positiva generada por los cationes trivalentes. Sin embargo, la preparación de materiales HDL con aniones diferentes al carbonato (CO_3^{2-}) puede dificultarse debido a la presencia de CO_2 atmosférico que fácilmente puede disolverse en el medio de reacción. Aunado a lo anterior, los aniones carbonato [$(CO_3)^{2-}$] son los que presentan mayor afinidad con las láminas tipo brucita que presentan un exceso de carga positiva. De este modo los aniones $(CO_3)^{2-}$ se incorporan con facilidad en la región interlaminar de los HDL. No obstante, existe una gran variedad de aniones que pueden incorporarse en la región interlaminar de las estructuras HDL, por ejemplo:

- Aniones inorgánicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(IO_3)^-$, OH^- , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[SiO(OH)_3]^-$, etc.
- Aniones heteropoliácidos: $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, etc.
- Ácidos orgánicos: adípico, oxálico, succínico, malónico, entre otros.

La naturaleza, el número, el tamaño, la orientación y la fuerza del enlace de los aniones interlaminares influyen en el espesor de la región interlaminar [68]. Asimismo, estos son un factor determinante en los procesos de deshidroxilación en las arcillas aniónicas, ya que repercuten en la temperatura necesaria para que se lleve a cabo este proceso [69].

Los HDL exhiben propiedades que los hacen únicos frente a otros materiales, tal es el caso del efecto memoria, propiedad que les permite recuperarse estructuralmente posterior a su descomposición térmica. Para que se lleve a cabo el efecto estructural de memoria en los materiales HDL, primero debe ocurrir la descomposición y el colapso de su estructura laminar. Generalmente

esto tiene lugar posterior al proceso de calcinación, ya que las temperaturas elevadas producen la remoción de las moléculas de agua, los aniones y los grupos hidroxilo localizados en la región interlaminar, generando una mezcla de óxidos metálicos. Si, posteriormente, esta mezcla es introducida en una solución acuosa o un ambiente húmedo, las moléculas de agua presentes serán asimilados por la mezcla de óxidos dando lugar a una reconstrucción de la estructura interlaminar (ver [Figura 1.6](#)). Esta conversión de óxidos metálicos a una estructura tipo hidrotalcita se conoce como regeneración, reconstrucción, proceso de calcinación-rehidratación o simplemente efecto de memoria. Este efecto se ve limitado por la temperatura de calcinación, debido a que el aumento de ésta puede provocar la difusión de los cationes divalentes hacia posiciones tetraédricas, conduciendo a la formación de espinelas estables [\[70\]](#). Al respecto, en el efecto memoria, la temperatura de calcinación se vincula con las características estructurales a través de la composición y del tipo de precursores empleados en la preparación inicial del HDL. Por ejemplo, en el caso del HDL Mg-Al se ha encontrado que posterior a la calcinación, se conserva la microestructura laminar de los cationes metálicos y después de la hidratación ocurre la reconstrucción del HDL. [\[68\]](#).

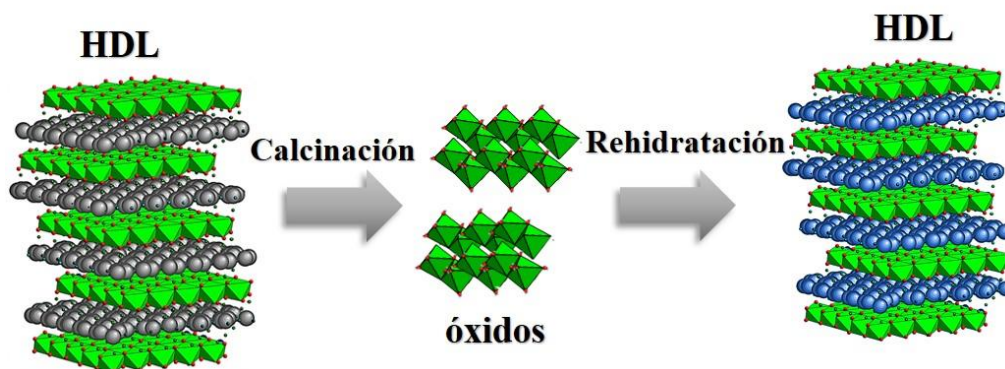


Figura 1.6. Esquema del efecto estructural de memoria.

1.8.1. Síntesis de materiales HDL

Un aspecto determinante de las propiedades estructurales de los compuestos HDL es el método de preparación empleado. Al respecto, se han utilizado varias rutas de síntesis como son coprecipitación (considerada como un método directo), intercambio iónico, sol-gel, microondas, hidrotermal, reconstrucción por efecto de memoria, entre otras [\[71\]](#). Sin embargo, como se menciona anteriormente, el método de coprecipitación es una de las rutas de síntesis más utilizada

para la preparación de compuestos inorgánicos como lo son algunos óxidos metálicos y compuestos HDL. Esta ruta se caracteriza por ser un proceso simple, rentable y de corta duración que puede ser fácilmente escalable. Generalmente provee materiales de alta pureza a través de una ruta ecológica en la que no se utilizan solventes orgánicos peligrosos ni tratamientos a temperaturas ni presiones elevadas [72]. Estas características son ventajas importantes del método de coprecipitación respecto a otras rutas químicas de preparación de materiales HDL.

En la síntesis de HDL por coprecipitación se utiliza una solución conteniendo los precursores metálicos y una solución alcalina, las cuales son agregadas simultáneamente a un reactor. La síntesis de materiales inorgánicos por coprecipitación involucra una secuencia de etapas, estas son la nucleación, el crecimiento y los procesos de agregación. Durante la nucleación se genera un gran número de partículas pequeñas de la nueva fase. Luego, durante el crecimiento y agregación se lleva a cabo el proceso de maduración de Ostwald que conlleva a la unión de partículas afectando el tamaño, la morfología y el área específica. Los productos que se obtienen de la precipitación son insolubles en el medio [73]. Otro factor que afecta de manera importante las características de los materiales durante la síntesis por coprecipitación es el pH, ya que repercute en el rendimiento de los productos y sobre la formación de distintas fases cristalinas [74]. En general, puede tener un efecto crucial en las propiedades químicas, estructurales y texturales del material. Por lo que es importante determinar el valor del pH a emplear durante la reacción, este se puede moderar a través de la velocidad de adición de las sales metálicas y del agente precipitante. Además, la concentración de la solución alcalina puede influenciar en gran manera el pH de síntesis. Al utilizar la ruta de coprecipitación el pH puede variarse o mantenerse constante (condiciones de alta y baja supersaturación), lo que trae consigo la obtención de materiales con baja cristalinidad debido a la continua fluctuación del pH dando lugar a la formación de impurezas, esto para el primer caso. Mientras que al mantener constante el pH de síntesis puede haber un mayor control de la densidad de carga M^{2+}/M^{3+} , dando como resultado una mayor homogeneidad química [75] y materiales con mayor cristalinidad de la que usualmente se obtiene en condiciones de alta supersaturación [70]. Sin embargo, otros factores como el tiempo de añejamiento, M^{2+}/M^{3+} y la temperatura afectan el crecimiento de las partículas.

Durante la síntesis por coprecipitación generalmente se monitorean algunas variables de interés como pH, temperatura de reacción, velocidad de agitación y tiempo de envejecimiento, con

el fin de obtener las características deseadas en los materiales finales. [61]. En este trabajo, se optó por llevar a cabo la síntesis de los materiales Zn-Ga y Mg-Ga a través de la ruta de coprecipitación manteniendo el pH de síntesis constante, a temperatura ambiente y con tiempos de añejamiento cortos (30 min), a fin de controlar la densidad de los cationes divalentes y trivalentes y, obtener en lo posible tamaños pequeños de partícula.

1.8.2. Aplicaciones de los materiales HDL

Debido a las características estructurales que presentan los HDL han surgido diversas aplicaciones prácticas. Por lo general, sus aplicaciones requieren que estos sean tratados térmicamente, modificando algunos aspectos de su microestructura, tales como el área específica y la homogeneidad de la mezcla de óxidos con tamaños promedios de cristal pequeños. En función de la temperatura, la calcinación de los materiales HDL resulta en la formación de óxidos metálicos y en compuestos tipo espinela, cuyas propiedades permiten su uso como catalizadores activos en procesos de fotocatalíticos, tanto para la conversión de CO₂, para la producción de hidrógeno, así como para la degradación de contaminantes persistentes [76], [77]. Por otra parte, en la industria los materiales HDL han sido aplicados como retardantes de flama, tamices moleculares e intercambiadores de iones. En farmacéutica se conoce su uso en la producción de agentes antiácidos y anti-pepsina. El área de remediación ambiental, estos materiales han sido utilizados como adsorbentes de contaminantes (purificación de agua) y como estabilizadores de PVC. Aunque, su aplicación principal es en el área de catálisis. En este sentido, los HDL son precursores óptimos para las reacciones de hidrogenación y polimerización.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

El método y las variables de síntesis o crecimiento (pH, temperatura, concentración y tipo de precursores, entre otros), influyen en las propiedades finales de los materiales debido a que exhiben un efecto sobre las especies químicas precursoras y el mecanismo de reacción involucrado. En este capítulo se describe la ruta utilizada para la obtención de los materiales empleados como precursores. Luego, se presenta el proceso calcinación de los materiales HDL que conduce a la formación de los compuestos tipo espinela, materiales de estudio de este proyecto de investigación. Asimismo, se presenta información sobre las técnicas de caracterización utilizadas para su estudio y de los productos de su calcinación.

En este trabajo se propuso la obtención galatos de Zn y Mg a partir de la calcinación de materiales HDL, también conocidos como arcillas aniónicas o materiales tipo-hidrotalcita. La obtención de estos precursores se realizó por medio de la ruta de coprecipitación debido a que se considera que es una de las rutas más estudiadas y efectivas en la preparación de materiales HDL.

2.1. Determinación del pH de síntesis: Curvas de precipitación

El intervalo de pH para la formación de las láminas de hidróxidos tipo-brucita $[M^{2+}_x M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ que constituyen a los materiales HDL puede obtenerse a partir de los cambios de pendiente o zonas *buffer* observadas en una curva de precipitación de los hidróxidos metálicos o la solución bimetálica correspondiente. Ésta puede adquirirse a través de un experimento de titulación, donde se agrega una solución alcalina a una solución con precursores metálicos, graficando la variación del pH en función del volumen añadido. Cabe mencionar que, las zonas *buffer* mantienen una variación mínima de pH en determinadas regiones, lo que se atribuye a la precipitación de los hidróxidos metálicos. En el caso de una solución con dos o más tipos de cationes metálicos puede ocurrir la precipitación de diferentes especies, llevándose a cabo la formación de las láminas tipo-brucita del HDL [78].

El procedimiento para la obtención de las curvas de precipitación para las soluciones metálicas Zn-Ga y Mg-Ga se describe a continuación. Inicialmente, se preparó una solución bimetálica a una concentración 0.5 M con una razón molar $M^{2+}/M^{3+} = 0.5$. Esta razón se empleó a fin de que la proporción de los metales di- y trivalentes esté en correspondencia a la estequiometría de los galatos que se desean obtener como productos de calcinación. Para lo anterior se utilizó como precursor de cationes divalentes nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 99.0%, Meyer) o nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$; 99.4%, Meyer) y como precursor de cationes trivalentes el nitrato de galio nonahidratado ($Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; 98.9%, Johnson Matthey). Como agente precipitante se preparó una solución alcalina 0.5 M de hidróxido de potasio (KOH; 85.0%, Fermont). En todos los casos se empleó agua desionizada y decarbonatada como disolvente. Cabe mencionar que si bien, no hubo un control exhaustivo en la atmósfera utilizada durante la síntesis de los materiales, el sistema se mantuvo aislado mediante el uso de películas plásticas para evitar el contacto con el exterior. Asimismo, el agua decarbonatada que se utilizó en

la síntesis y durante la obtención de las curvas de precipitación tuvo el propósito de reducir la incorporación de aniones distintos al nitrato (NO_3^-) presente en los precursores metálicos y para evitar cambios estructurales en los materiales debido a la presencia de aniones de otra naturaleza en la región interlaminar, tal es el caso de los aniones carbonato (CO_3^{2-}) que pueden encontrarse comúnmente en el ambiente e introducirse con gran facilidad en la estructura de los compuestos HDL.

En cuanto al procedimiento realizado para la obtención de las curvas de precipitación, este consistió en agregar gota a gota una solución de KOH 0.5 M a la solución bimetálica de interés bajo agitación constante (ver [Figura 2.1](#)). Así, las curvas de precipitación de las soluciones Zn-Ga y Mg-Ga se obtuvieron graficando el volumen añadido de la solución precipitante (V_{KOH}) versus el pH del medio de reacción. De acuerdo con lo observado en las curvas se propuso un intervalo de pH de 6 a 12 para la síntesis por coprecipitación de los precursores tipo-hidrotalcita.

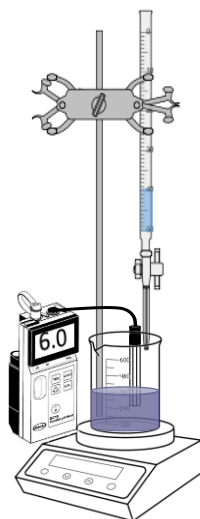
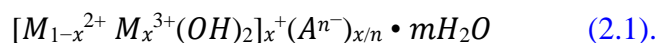


Figura 2.1. Representación del experimento de titulación para la obtención de las curvas de precipitación V_{KOH} vs pH.

2.2. Síntesis de precursores Zn-Ga HDL y Mg-Ga HDL

Previamente a la síntesis de los materiales Zn-Ga HDL y Mg-Ga HDL se determinaron las cantidades de los reactivos a utilizar tomando como base la relación estequiométrica de los elementos presentes en la fórmula general de los compuestos HDL (ver [Ecuación 2.1](#)):



Donde M_{1-x}^{2+} es el catión divalente (Zn o Mg), M_x^{3+} es el catión trivalente (Ga), A^{n-} es el anión interlaminar y m es el número de moléculas de agua presentes en el compuesto. En tanto $1-x$ y x corresponden a los subíndices estequiométricos de los cationes di- y trivalentes, respectivamente, tal que, la razón molar M^{2+}/M^{3+} es equivalente a $(1-x)/x$. En la [Tabla 2.1](#) se presenta la cantidad de cada uno de los reactivos empleados en las soluciones bimetálicas para la síntesis de los compuestos Zn-Ga HDL y Mg-Ga HDL considerando una razón molar $M^{2+}/M^{3+} = 0.5$ (siendo $x = 0.66$, debido a que $x = \frac{1}{1 + \frac{M^{2+}}{M^{3+}}}$ y una concentración 0.5 M.

Tabla 2.1. Cantidad de precursores utilizados para la síntesis de 1 g de los compuestos HDL.

HDL	Precursores	Masa (g)
Zn-Ga	Zn (NO ₃) ₂ 6 H ₂ O	0.65
	Ga (NO ₃) ₃ 9 H ₂ O	1.85
Mg-Ga	Mg (NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	0.71
	Ga (NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	2.03

Al igual que en los experimentos realizados para obtener las curvas de precipitación, se preparó una solución de KOH 0.5 M como agente precipitante [67].

Una vez preparadas las soluciones, se adicionaron simultáneamente y por goteo 13.1 mL de la solución bimetálica y dependiendo del pH de síntesis (6, 8, 10 y 12) se agregaron 17.4, 20, 21 y 22.1 mL de la solución precipitante en un vaso de precipitado conteniendo 10 mL de agua desionizada. En todo momento la mezcla se mantuvo bajo agitación magnética. Mientras que se tuvo especial cuidado al mantener la velocidad de adición de la solución precipitante para conservar el pH del medio de reacción en los valores de 6, 8, 10 o 12. Luego, la suspensión resultante se dejó añejar durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, el material precipitado se separó por centrifugación y se lavó con agua desionizada y decarbonatada a 80 °C. Finalmente, el material sólido recuperado se secó en una mufla a 120 °C durante 1-2 h. En la [Figura 2.2](#) se presenta un esquema del procedimiento utilizado para la síntesis de los materiales HDL.

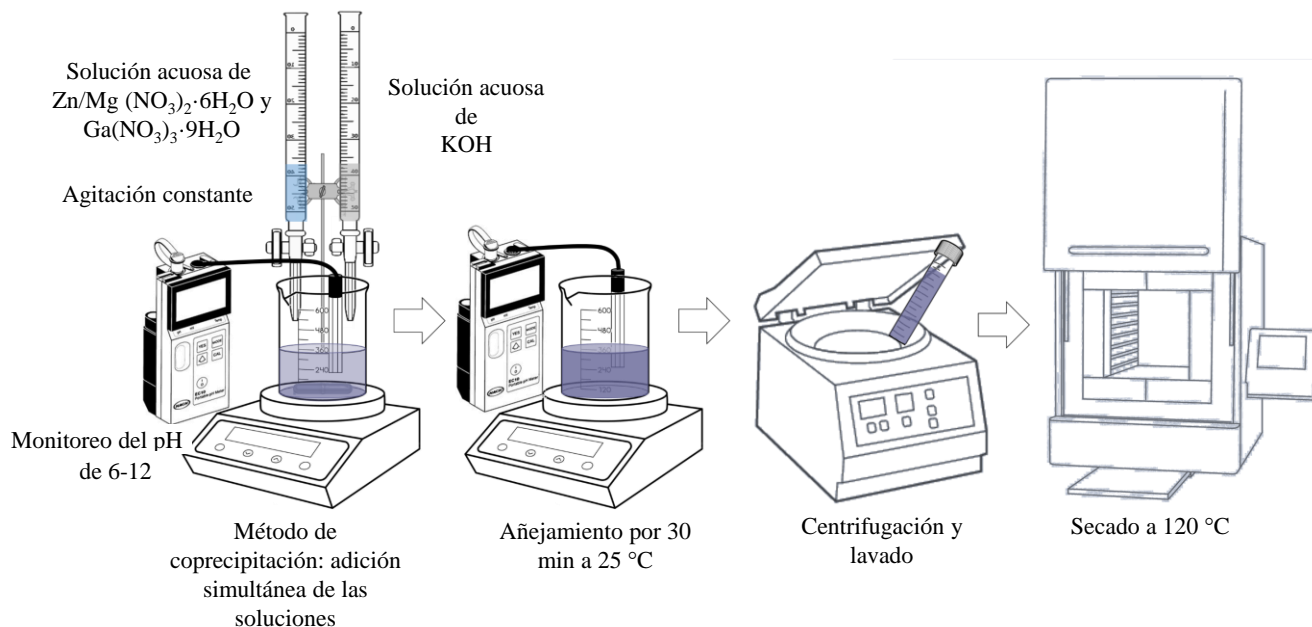


Figura 2.2. Esquema del método de coprecipitación empleado para la obtención de los materiales HDL.

El rendimiento ($R\%$) de la reacción de coprecipitación se determinó a partir de la [Ecuación 2.2](#) [79]:

$$R\% = \frac{M_t - M_r}{M_t} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

Donde M_t corresponde a la masa teórica y M_r es la masa obtenida experimental. En lo sucesivo, las muestras de Zn-Ga LDH obtenidas por el método de coprecipitación a pH de 6, 8, 10 y 12 se identifican como ZG6, ZG8, ZG10 y ZG12, respetivamente. De manera análoga, las muestras de Mg-Ga LDH son identificadas con las etiquetas MG6, MG8, MG10 y MG12.

2.3. Calcinación de materiales HDL

Con la finalidad de obtener las fases espinela de interés, los materiales HDL obtenidos por coprecipitación fueron calcinados a una temperatura de 800 °C durante 5 min en atmósfera de aire. El proceso se realizó en una mufla precalentada a 800 °C (por lo que no se consideró establecer una rampa de calentamiento) con atmósfera estática, marca Terlab, modelo TE-M20D. Con fines de identificación, las muestras obtenidas por calcinación de los precursores LDH presentan la

terminación TT, por ejemplo, la muestra obtenida de la calcinación del precursor Mg-Ga LDH sintetizado a un pH de 6 se identifica como MG6TT.

2.4. Técnicas de caracterización

Con la finalidad de estudiar las propiedades estructurales, ópticas y texturales de los materiales obtenidos, estos fueron caracterizados por difracción de rayos-X, espectroscopía de reflectancia difusa y adsorción-desorción de N₂, bajo las condiciones que se describen a continuación.

2.4.1. Difracción de rayos X

El análisis de los materiales por difracción de rayos-X (DRX) ha sido ampliamente utilizado como técnica de caracterización para muestras cristalinas. En este método de análisis, los materiales bajo investigación son sometidos a la incidencia de un haz de rayos-X, de cuya interacción se obtiene un patrón característico de cada material. El análisis de la posición, la intensidad y la forma de los picos de rayos-X en los difractogramas permite la determinación de los parámetros de red, el tamaño de cristalito (dominio de difracción), el grupo espacial, la composición química, la estructura cristalina, entre otros de parámetros estructurales de los materiales [80].

En este trabajo se realizó la caracterización de los materiales por DRX con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes, estimar los parámetros de red y el tamaño promedio de cristalito. Para estas mediciones se utilizó un difractómetro Advance D-8 (Bruker Co., Berlin, Germany) equipado con un tubo de rayos-X Cu-K_α (1.5418 Å). Los patrones de difracción fueron obtenidos en un intervalo de 2θ de 5 a 70° con un tamaño de paso y un tiempo de incidencia de 0.04° y 0.5 s, respectivamente. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction). La distancia interplanar d_{hkl} y los parámetros de red se calcularon haciendo uso de la Ley de Bragg (ver [Ecuación 2.3](#)).

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.3).$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz de rayos-X y θ es el ángulo de Bragg. Los parámetros de red de las fases cristalinas identificadas se obtuvieron

considerando que los sistemas cristalinos a los cuales pertenecen los galatos (espinelas) y las arcillas aniónicas son el cúbico y hexagonal, respectivamente. Las Ecuaciones 2.4 y 2.5 que relacionan los índices de Miller (hkl), la distancia interplanar y los parámetros de red (a y c) para estos sistemas cristalinos se presentan a continuación:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2.4).$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5).$$

A partir del análisis de DRX es posible estimar las dimensiones de cristalito o dominio de difracción, que corresponde al volumen coherente en el material para el respectivo pico de difracción. Dependiendo de la muestra, este puede corresponder al tamaño de grano en una muestra en polvos o al espesor en películas policristalinas delgadas. Generalmente la ecuación de Scherrer (Ecuación 2.6) se utiliza para la estimación del tamaño de cristalito [81].

$$L = \frac{k_s \lambda}{b \cos \theta_m} \quad (2.6).$$

Donde λ es la longitud de onda del haz incidente de rayos-X, θ_m es el ángulo de Bragg, L es el tamaño de cristalito promedio, b es el ancho de la reflexión a media altura y k_s es la constante de Scherrer, cuyo valor generalmente está en el intervalo de 0.8 - 1.2 y está en función de la morfología del cristalito y del método utilizado para calcular el tamaño del cristalito. Frecuentemente la constante adquiere los valores de 0.9 a 1.0 considerando una morfología esférica [82].

2.4.2. Espectroscopía de reflectancia difusa

La espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) es una técnica no destructiva con la que es posible obtener información sobre la estructura electrónica, así como la energía de brecha prohibida (E_g) de materiales semiconductores o aislantes a través de la posición del borde de absorción en los espectros. Los mecanismos fundamentales de esta técnica son la absorción y la dispersión óptica,

los cuales pueden variar con la longitud de onda de la luz incidente. En este trabajo se estimaron los valores de la E_g de los materiales a partir del método gráfico de Tauc, que se fundamenta en la relación entre el coeficiente de absorción (α) y E_g de acuerdo a la [Ecuación 2.7](#). Para ello, se aplicó el formalismo de Kubelka-Munk ([Ecuación 2.8](#)) [83].

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^n \quad (2.7).$$

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K(\text{coeficiente de absorción})}{S(\text{coeficiente de scattering})} \quad (2.8).$$

$$R_\infty = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{estándar}}} \quad (2.9).$$

La ecuación se modifica cuando se mide la reflectancia en lugar de la absorción. Dando como resultado la [Ecuación 2.10](#).

$$F(R_\infty)hv = C_2(hv - E_g)^n \quad (2.10).$$

Donde $F(R_\infty)$ es la función de remisión, C_1 y C_2 son constantes de proporcionalidad, hv es la energía del fotón incidente y n es un coeficiente que depende del tipo de transición electrónica (1/2 para transiciones directas permitidas, 3/2 para transiciones directas prohibidas y 2 para transiciones indirectas permitidas). R_∞ es la reflectancia de la muestra asumiendo que presenta un “espesor infinito”, debido a que en la práctica espesores >2 mm son suficientes para inhibir la contribución del portamuestras ([Ecuación 2.9](#)) [83].

Para la estimación de E_g a partir de la [Ecuación 2.10](#) por el método de Tauc se grafica hv en el eje de la abscisa y $[F(R_\infty)hv]^{1/n}$ en el eje de la ordenada, posteriormente se hace un ajuste lineal a la región correspondiente al borde de absorción óptica y se localiza la intersección con el eje de la abscisa. Obteniendo los valores de E_g en eV.

Para realizar las caracterizaciones mediante ERD se utilizó un espectrofotómetro Cary-5000 UV-Vis (Agilent Technologies) equipado con una esfera de integración DRA-CA-30I. Los

espectros de reflectancia se obtuvieron en un intervalo de 200 a 800 nm a una velocidad de barrido de 120 nm/min con un slit de 2 nm.

2.4.3. Adsorción-desorción de N₂

El análisis de adsorción-desorción de N₂ es de utilidad para estudiar las características superficiales y texturales de los materiales, ya que de éstas depende en buena medida la actividad catalítica de los materiales. Este análisis se fundamenta en el fenómeno de fisisorción, el cual ocurre como una interacción física entre el adsorbato (N₂) y la superficie del catalizador. Este fenómeno se define como el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes de un gas o líquido en la región interfacial comprendida entre este y la superficie de un sólido. Es por ello que, al sólido se denomina como adsorbente y a las moléculas o especies que quedan en la superficie del sólido se conocen como adsorbatos. También pueden ocurrir procesos de desorción de los adsorbatos; siendo el proceso inverso a la adsorción. La adsorción física puede resultar en la formación de una monocapa o multicapas, aunque este proceso es reversible debido a que las fuerzas de atracción adsorbente-adsorbato son débiles. Cabe mencionar que la adsorción física generalmente toma lugar a bajas temperaturas y disminuye con el incremento de la temperatura. El proceso de adsorción ha sido ampliamente estudiado a través de isotermas que representan la cantidad de adsorbato en un adsorbente en función de su presión parcial o concentración a temperatura constante. La cantidad adsorbida se normaliza con la masa del adsorbente para realizar una comparación entre materiales diferentes. La forma de las isotermas de adsorción-desorción y el ciclo de histéresis que estas forman proveen información sobre las características fisicoquímicas y texturales del material adsorbente, tal es el caso del área específica, el tamaño de poro y la distribución del volumen de poro. Las isotermas pueden ser estudiadas a partir de diferentes modelos. Al respecto, el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET) es uno de los más utilizados para describir el proceso de adsorción en multicapas [84]. De acuerdo al modelo BET las moléculas del adsorbato que ya han sido adsorbidas formando una monocapa pueden desempeñarse como sitios de adsorción para la siguiente capa a presiones menores a la presión de saturación. De esta forma, se relacionan la presión de saturación del adsorbato p^0 que se ejerce sobre una capa del adsorbato ya establecida sobre la superficie y el volumen de la monocapa de adsorbato V_{mon} .

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{c(p/p^0)}{1 - (p/p^0)[1 - (1-c)(p/p^0)]} \quad (2.11).$$

Donde V es el volumen de suspensión, p es la presión de vapor y c es una constante que depende de la entalpía de desorción.

En cuanto al área específica BET (S_{BET}), ésta se determina a partir de la siguiente relación:

$$S_{BET} = \frac{V_{mon}}{M} N_a \sigma \quad (2.12).$$

En donde N_a es el número de Avogadro, σ es el área ocupada por una molécula de adsorbato y M la masa del catalizador. La S_{BET} también puede ser determinada a partir de la concentración (o presión) de adsorción midiendo la cantidad de gas adsorbido. En este caso, el equipo de medición posee transductores que muestran los cambios de presión durante el proceso de adsorción-desorción y los valores de p^0 se determinan creando condiciones de vacío parcial. Para la determinación de las isothermas de adsorción-desorción generalmente se utiliza nitrógeno (adsorbente) y helio (no adsorbente) como moléculas sonda, mientras que la muestra se enfría con nitrógeno líquido. La adsorción-desorción se monitorean con un detector de conductividad térmica [85].

En este trabajo las mediciones de área específica de las muestras se llevaron a cabo mediante un equipo de adsorción-desorción de N_2 Quantachrome Autosorb 3B. Para ello, se realizó un pretratamiento de las muestras a 130 °C durante 12 h utilizando helio como gas de arrastre, mientras que el proceso de adsorción se realizó a una temperatura de -196 °C.

2.5. Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales se empleó fenol (C_6H_5OH ; 99.5%, Mallinckrodt) como contaminante modelo. La determinación de la concentración de los analitos se realizó por espectrofotometría basándose en la Ley de Beer-Lambert [86]. Para ello, a partir de una solución de fenol de 80 ppm, se prepararon diferentes disoluciones con concentraciones de 60, 40, 30, 20, 10 y 5 ppm. Posteriormente, estas fueron analizadas por espectroscopía de absorción UV-Vis empleando un espectrofotómetro Varian Cary 100 UV-Vis.

De los espectros adquiridos (ver Figura 2.3a), se registraron los valores de absorbancia óptica para el máximo de la banda asociada al grupo aromático del fenol (270 nm) y se graficaron en función de la concentración conocida (ver Figura 2.3b). Entonces, se realizó un ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos obtenidos obteniéndose la siguiente relación:

$$Abs=0.0141+0.01673 C_{fenol} \quad (2.13).$$

Donde Abs corresponde al valor de la absorbancia a una longitud de onda de 270 nm y C_{fenol} es la concentración de fenol en el analito expresada en ppm. La relación anterior permitió determinar la concentración del contaminante modelo a partir del espectro de absorbancia del analito.

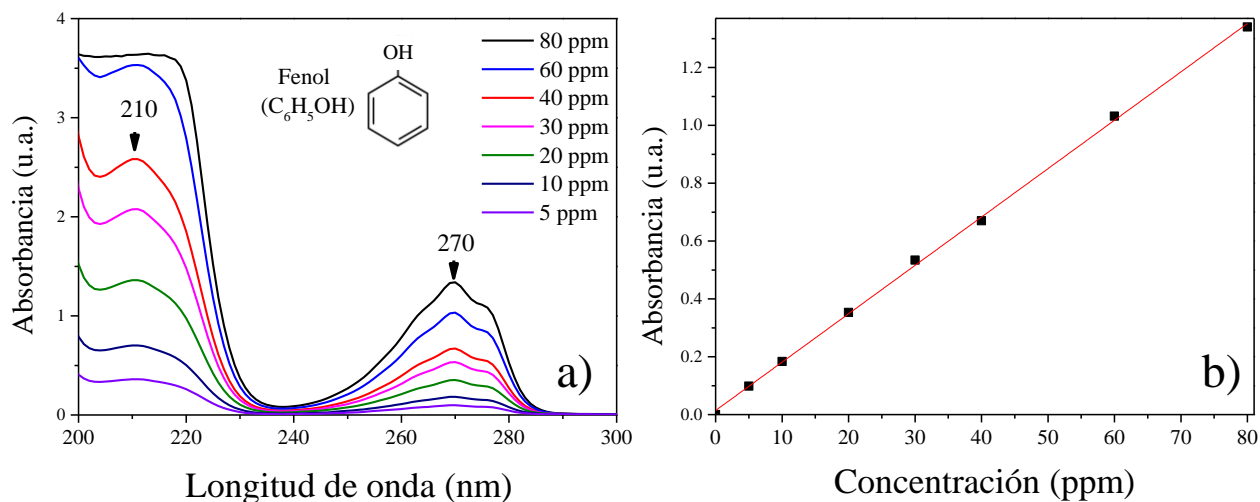


Figura 2.3. a) Espectros UV-Vis de disoluciones acuosas de fenol en diferente concentración. b) Curva de calibración.

Para los experimentos de fotólisis, adsorción-desorción y fotocatalisis se prepararon 200 mL de disoluciones acuosas de fenol en una concentración de 40 ppm. Todas las pruebas se realizaron por lotes en un fotoreactor Pyrex a temperatura ambiente.

Con el objetivo de cuantificar la posible degradación del contaminante atribuida a la fuente de luz empleada, se realizó una prueba de fotólisis. Esta consistió en irradiar una solución de fenol 40 ppm con una fuente de iluminación UV Pen-Ray (UVP Products Model 11SC-1; 2.8 W; 254 nm; 4.4 mW/cm²) por un lapso de 6 h. Durante la prueba, la solución se mantuvo bajo agitación

constante y con flujo de aire. Durante este intervalo cada 30 min se tomaron alícuotas para la determinación de la concentración actual de fenol por espectrofotometría (Figura 2.4).

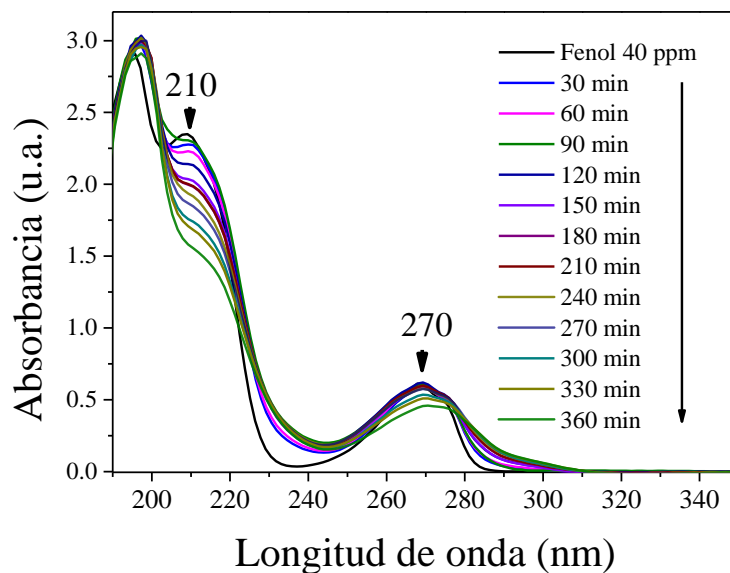


Figura 2.4. Espectros de absorción óptica UV-Vis obtenidos a partir del experimento de fotólisis, al analizar una solución de fenol a 40 ppm irradiada con luz UV a los distintos intervalos de tiempo.

Para llevar a cabo las pruebas de adsorción-desorción se dispersaron 200 mg de fotocatalizador en 200 mL de una solución de fenol 40 ppm aislada de luz (oscuro). La suspensión se mantuvo bajo agitación constante y con flujo de aire moderado. Bajo estas condiciones se extrajeron alícuotas transcurridos 2, 5, 10, 20 y 30 min. El catalizador fue separado de la fase líquida empleando membranas de difluoruro de polivinilideno (PVDF) con un tamaño de poro de 0.20 μm . Posteriormente, los analitos fueron analizados por espectroscopia UV-Vis (ver Figura 2.5) para determinar la concentración de fenol en los diferentes intervalos de tiempo.

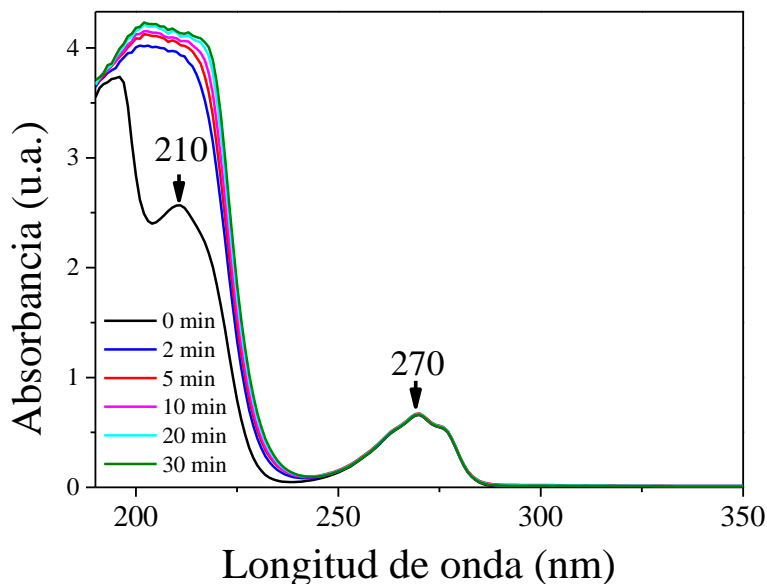


Figura 2.5. Evolución de los espectros de absorción UV-Vis obtenidos a partir del experimento de adsorción-desorción en oscuro de una solución de fenol 40 ppm en contacto con el catalizador ZG6.

Una vez completadas las pruebas de fotólisis y adsorción-desorción, se realizó la evaluación de la actividad fotocatalítica (ver [Figura 2.6](#)). Para ello, 200 mg del fotocatalizador se dispersaron en 200 mL de una solución de fenol 40 ppm. La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética y flujo de aire constante. Una vez transcurridos 30 min en oscuro, la suspensión fue irradiada empleando una fuente de iluminación UV Pen-Ray ($\lambda_{max} = 254$ nm) durante un periodo de 6 h. Durante los experimentos se tomaron alícuotas cada 30 min para determinar la concentración de fenol por espectrofotometría siguiendo el protocolo descrito en la prueba en oscuro. Finalmente, con fines comparativos se realizaron pruebas de fotodegradación de fenol empleando dióxido de titanio Degussa P25 (200 mg de catalizador en 200 mL de solución de fenol).

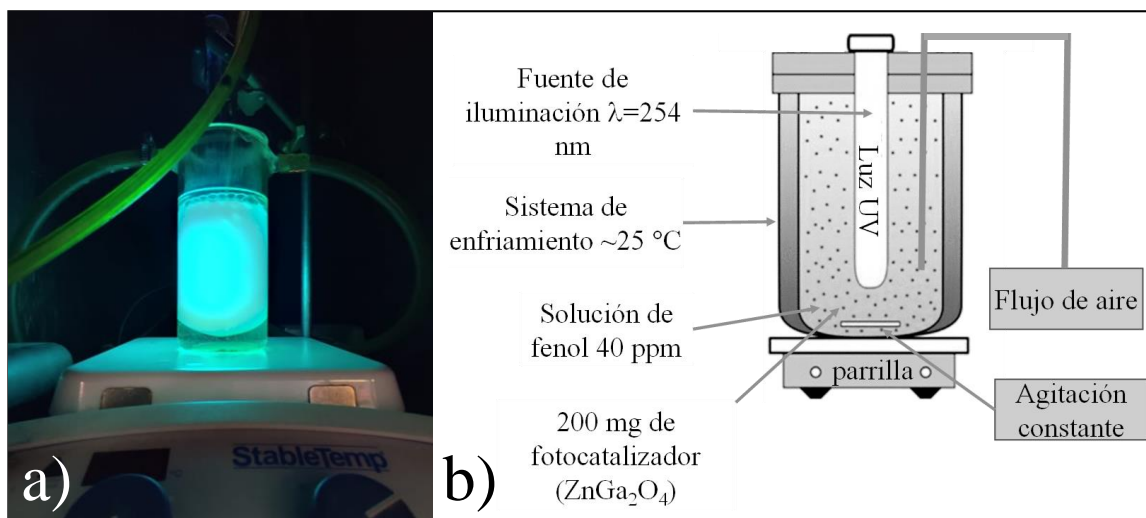


Figura 2.6. a) Fotografía del arreglo experimental empleado en los experimentos de fotólisis, adsorción-desorción y fotocatalisis. b) Esquema del arreglo experimental empleado en la evaluación de actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos.

2.5.1. Determinación de Carbono orgánico total (COT)

La prueba de Carbono orgánico total, sirve para realizar una medición de la cantidad de carbono disponible en un compuesto orgánico y comúnmente es utilizado para la evaluación de la calidad del agua durante su purificación [87]. En este trabajo se llevó a cabo la medición de COT con el fin de analizar la posible mineralización del contaminante modelo (fenol) atribuido a la actividad fotocatalítica de los materiales evaluados. Para ello durante el proceso fotocatalítico se extrajeron alícuotas de 3 mL de la solución de fenol en tiempos específicos (120, 180, 240, 300 y 360 min). Previamente a la medición cada una de las alícuotas se acidificó agregándole 0.25 mL de una solución de HCl a una concentración de 3 M para la remoción del carbono inorgánico. Posteriormente las alícuotas fueron inyectadas a un analizador marca TOC-V-CSH/CSN Shimadzu.

Capítulo 3

Resultados y Discusión: Sistema ZnGa_2O_4

En este capítulo se presentan los resultados de las curvas de precipitación utilizadas en la determinación de pH para la síntesis de los materiales Zn-Ga precursores de la fase espinela ZnGa_2O_4 . También, se presentan y discuten los resultados de las caracterizaciones realizadas a los materiales obtenidos mediante la síntesis por coprecipitación, así como de los productos de su calcinación. Finalmente, se presenta el estudio de la actividad fotocatalítica de las muestras ZG6, ZG8 y ZG10.

3.1. Curva de precipitación

Se sabe que a partir de los experimentos de precipitación es posible la identificación de las regiones de precipitación y coprecipitación de los cationes metálicos. Para la obtención de la curva de precipitación de la solución Zn-Ga se utilizó una solución de KOH (hidróxido de potasio) como agente precipitante. La curva obtenida se muestra en la [Figura 3.1](#).

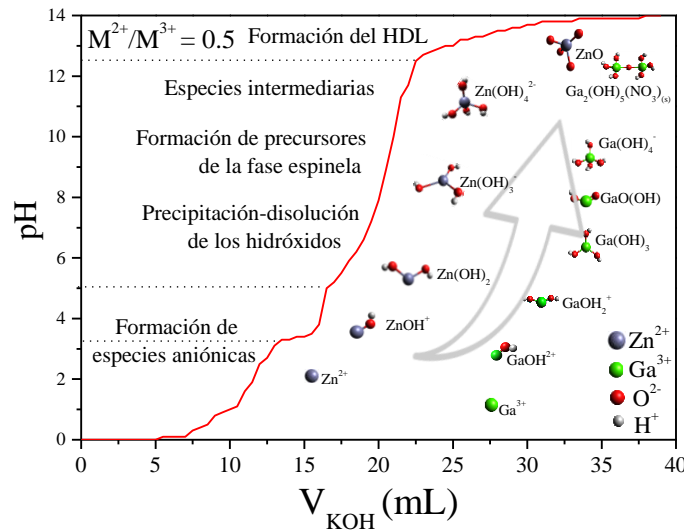


Figura 3.1. Curva de precipitación de una solución bimetalica Zn-Ga 0.5 M.

De acuerdo al comportamiento de la curva de precipitación, en la [Figura 3.1](#) se identificaron 4 secciones de pH: 0.0-3.2, 3.2-5.0, 5.0-11.4 y 11.4-14.0. En estas se forman distintas especies mono- y polinucleares de Zn y Ga. En el primer intervalo de pH que se localiza entre 0.0 y 3.2, pueden coexistir en el medio acuoso diferentes complejos metálicos como $Zn(H_2O)_6^{2+}$, $Ga(H_2O)_6^{3+}$ y $GaOH^{2+}$. Mientras que en la segunda región de pH que comprende de 3.2 a 5.0, se forman complejos mono- y polinucleares como $ZnOH^+$, $Ga(OH)_2^+$ y $Ga_5(OH)_9^{6+}$. Al respecto, se ha reportado que el $Ga(OH)_{3(s)}$ amorfo comienza a precipitar alrededor de un pH 4.0, por lo que, bajo estas condiciones posiblemente dicha fase esté presente en el medio de reacción [88]. Posteriormente, se observa un cambio de pendiente significativo en pH 5.0, manteniéndose la tasa de incremento hasta un valor de 11.4. En esta región aún pueden encontrarse especies catiónicas de los precursores como el $Ga(OH)_{3(s)}$ amorfo y $GaO(OH)$ [89]. Asimismo, en este intervalo de pH se lleva a cabo la precipitación de $Zn(OH)_2$ y su subsecuente disolución parcial.

Luego, conforme se incrementa el carácter básico de la solución comienza la formación de iones zincato como es el $\text{Zn}(\text{OH})^{3-}$ [90]. Finalmente, en el intervalo de pH 11.4-14.0, se propone la formación de especies $\text{Ga}(\text{OH})^{4-}$, las cuales pueden actuar como precursoras de la fase sólida $\text{Ga}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_{(s)}$. Mientras que, en el caso de las especies de zinc, los aniones $\text{Zn}(\text{OH})^{3-}$ dan lugar a la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Este último tipo de aniones se asocian directamente a la formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [91], el cual podría incorporarse en el compuesto $\text{Ga}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)_s$ y actuar como fase precursora del compuesto Zn-Ga HDL. En el caso de las especies hidroxiladas, posiblemente actúen como precursoras del ZnGa_2O_4 como se propone en el mecanismo de reacción en la sección 3.3.

Considerando que el cambio de pendiente en la curva de precipitación (Figura 3.1) fue menor en el intervalo de pH ~5 a 11.4, se seleccionó un intervalo de síntesis de pH 6-12 (6, 8, 10 y 12) para realizar la síntesis de los materiales (muestras ZG6, ZG8, ZG10 y ZG12, respectivamente). Posteriormente, se realizó el estudio de las propiedades estructurales, ópticas y de textura de los materiales obtenidos.

3.2. Propiedades estructurales

La Figura 3.2 presenta los patrones de DRX de las muestras ZG6, ZG8, ZG10 y ZG12. Los difractogramas revelan que el pH de reacción tiene un efecto importante sobre las fases obtenidas.

Los difractogramas de las muestras ZG6, ZG8 y ZG10 presentan únicamente reflexiones características del *c*- ZnGa_2O_4 galato de zinc (JCPDS 71-0843), lo que sugiere que las muestras son monofásicas. En cuanto a la muestra ZG12, ésta es de naturaleza polifásica. Las reflexiones localizadas 11.59, 23.41, 34.17 y 38.79° se asocian a los planos (003), (006), (012) y (015) de la fase Zn-Ga HDL. Los picos intensos y estrechos correspondientes a esta fase sugieren la formación de materiales con alta cristalinidad.

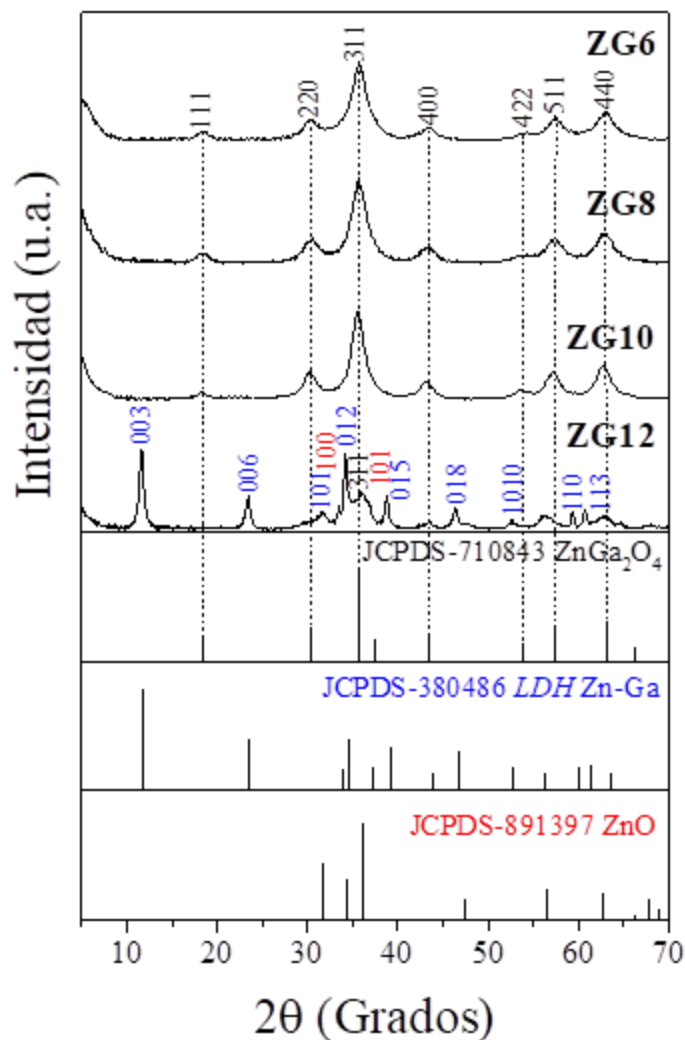


Figura 3.2. Patrones de DRX de las muestras Zn-Ga sintetizadas por la ruta de coprecipitación a pH 6 (ZG6), 8 (ZG8), 10 (ZG10) y 12 (ZG12).

Es de notar que el patrón de difracción de la muestra a ZG12 muestra reflexiones adicionales en 36.04 y 43.50°, éstas son atribuidas a los planos (311) y (400) de la fase *c*-ZnGa₂O₄. Por otra parte, los picos de difracción localizados alrededor de 34.36 y 36.80° indican la presencia de óxido de zinc en fase wurtzita (*w*-ZnO; JCPDS 89-1397).

En cuanto a los picos de difracción correspondientes a la fase *c*-ZnGa₂O₄ de las muestras ZG6, ZG8 y ZG10, presentan un ensanchamiento atribuido a tamaños reducidos de cristalito lo que se corroboró con los valores estimados que se presentan en la [Tabla 3.1](#). En el caso de la

muestra ZG12 el ensanchamiento del pico localizado alrededor de 36° se atribuye a la superposición de las reflexiones (311) y (101) de las fases $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ y $w\text{-ZnO}$, respectivamente. Otro aspecto a considerar en el difractograma de la muestra ZG12 es la intensidad relativa de las reflexiones que sugiere que el compuesto Zn-Ga HDL se encuentra en mayor proporción que las fases $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ y $w\text{-ZnO}$. En este sentido la intensidad relativa puede relacionarse con el fenómeno de dispersión en los átomos que conforman la fase cristalina.

El análisis por DRX mostró que es posible obtener el compuesto ZnGa_2O_4 tipo espinela a partir del método de coprecipitación empleando un pH de reacción de 6, 8 o 10. Teniendo esto en cuenta, las muestras ZG6, ZG8 y ZG10 no fueron sometidas a un proceso de calcinación, puesto que la finalidad de la calcinación era transformar por descomposición térmica la fase Zn-Ga HDL a la fase tipo espinela del $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$, siendo esta fase de interés en este trabajo.

La preparación directa de materiales en fase $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$, por la ruta de coprecipitación ha sido escasamente reportada [53, 92]. En este trabajo su obtención se atribuye a la razón molar de las sales metálicas ($M^{2+}/M^{3+}=0.5$) empleada en la síntesis, así como a la influencia del pH de reacción en la precipitación de los hidróxidos metálicos y en la generación de especies iónicas que preceden la formación de la fase $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$.

Con el fin de observar cambios estructurales debido al pH de síntesis a las condiciones de síntesis, se estimaron los valores de los parámetros de red de la fase $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ identificada en las muestras ZG6, ZG8 y ZG10 (ver [Tabla 3.1](#)). Si bien, estos se acercan a los valores de la estructura estándar de acuerdo a la ficha cristalográfica JCPDS 710843 se observó una disminución del parámetro de red conforme aumenta el pH de síntesis. Lo anterior coincide con el desplazamiento de los picos de difracción correspondientes a los planos (511) y (440) de los patrones pertenecientes a las muestras ZG8, ZG10 y ZG12; por lo que el aumento del parámetro de red se atribuye a la posible incorporación de cationes de Zn en sitios de Ga.

Asimismo, para la muestra ZG12, se determinaron los parámetros de red para las fases secundarias. Los valores obtenidos se ajustaron con los datos reportados en las fichas cristalográficas para las fases $w\text{-ZnO}$ y Zn-Ga HDL ($w\text{-ZnO}$; JCPDS 89-1397) [88]. En la [Tabla](#)

3.1 también se muestran los tamaños de cristalito estimados a partir de la ecuación de Scherrer para las distintas fases presentes.

Tabla 3.1. Parámetros de red y tamaño de cristalito (L) de las fases cristalinas obtenidas por coprecipitación empleando diferente pH.

Muestra	Rendimiento %	c -ZnGa ₂ O ₄		h -Zn-Ga HDL		w -ZnO	
		a Å	L nm	a Å	c Å	a Å	c Å
ZG6	50.8	8.34 _(2θ=35.66°)	4.5	-	-	-	-
ZG8	36.3	8.35 _(2θ=35.59°)	4.3	-	-	-	-
ZG10	32.0	8.38 _(2θ=35.54°)	5.5	-	-	-	-
ZG12	21.3.	8.46 _(2θ=36.00°)	5.5	3.11 _(2θ=11.59°)	22.86	3.26 _(2θ=33.44°)	5.18 _(2θ=34.18°)

Valores de L estimados a partir de la reflexión $*(400)$.

c - sistema cúbico

h -sistema hexagonal

w -wurtzita (sistema hexagonal)

3.3. Mecanismos de reacción

A partir del análisis de la curva de precipitación y de los resultados de Difracción de rayos X se desprende que la obtención de las fases cristalinas depende de la presencia de distintas especies en medio acuoso que a su vez están en función del pH de reacción. En este sentido, los reportes que abordan el mecanismo de reacción para la obtención de c -ZnGa₂O₄, son escasos. Y en lo referente a estudios donde se discute la influencia del pH en su obtención por la ruta de coprecipitación, siguen siendo limitados. Al respecto, en los trabajos de Hirano *et al.* [53], [92] establecen que es posible la obtención del c -ZnGa₂O₄ por coprecipitación modificando las temperaturas de síntesis; sin embargo, hace uso de distintos agentes precipitantes y tiempos de añejamiento extensos (20 h) Mientras que Thomas *et al.* [88] si bien, reportaron el mecanismo para la obtención de c -ZnGa₂O₄, por coprecipitación a razones molares de 2 a pH 8, donde fue necesario llevar a cabo la calcinación de los materiales a 800 °C no mencionan el efecto del pH sobre las propiedades de los materiales resultantes. En este trabajo la preparación de materiales en fase c -ZnGa₂O₄ se logró manejando condiciones suaves de síntesis (tiempos de preparación cortos y bajas temperaturas.

En relación a lo anterior, en este trabajo se propuso un mecanismo de reacción que explica la formación de las fases $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ y Zn-Ga HDL, considerándolo como un proceso que comprende etapas de coprecipitación-disolución y cristalización.

Inicialmente, en un medio ácido conforme ocurre la coprecipitación de los precursores se forman complejos mono- y polinucleares, los cuales dependiendo de su estabilidad química pueden redisolverse o precipitarse para formar sólidos más estables. En la [Figura 3.3](#) se presenta un esquema del mecanismo de formación de las fases $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ y Zn-Ga HDL empleando el método de coprecipitación.

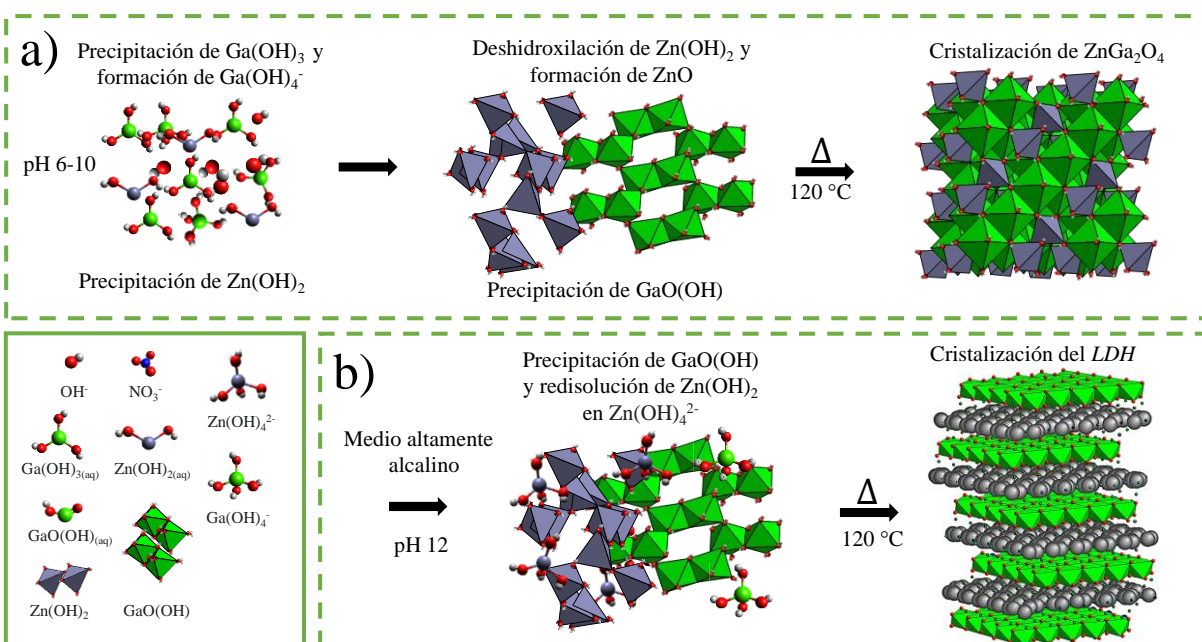
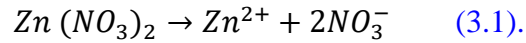


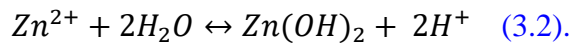
Figura 3.3. Esquema del mecanismo de formación de las fases $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ y Zn-Ga HDL empleando el método de coprecipitación.

De acuerdo con la curva de precipitación el intervalo de formación de especies precursoras que dan lugar a la fase $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ es $5.8 < \text{pH} < 11.3$. Por otro lado, la composición de la muestra ZG12 indica que las condiciones de alcalinidad elevada ($\text{pH} = 12$) conducen a la formación de otras fases además del $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$, esto se atribuye a la presencia de especies hidroxiladas del tipo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ y $\text{Ga}(\text{OH})_5^{2-}$, las cuales dan lugar a la formación de la fase Zn-Ga HDL.

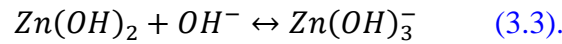
De acuerdo con la identificación de fases por DRX, se proponen los siguientes mecanismos de reacción para las fases $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ y Zn-Ga HDL. En el primer caso, la disolución de la sal de nitrato de zinc en un medio acuoso implica su disociación en cationes zinc y aniones nitrato de acuerdo con la [Ecuación 3.1](#):



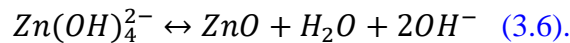
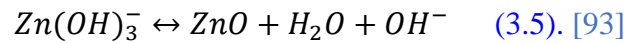
Los iones Zn^{2+} ([Ecuación 3.2](#)) pueden dar lugar a la precipitación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



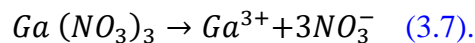
En medios altamente alcalinos ocurre la hidroxilación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ conforme a las reacciones [91]:



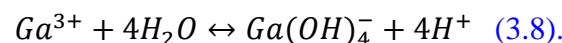
Una vez alcanzado el nivel de supersaturación de especies $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ se lleva a cabo la precipitación parcial de ZnO . Debido al pH del medio (6-10) se propone que tanto $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ como $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ permanecen como especies predominantes en el medio de reacción.



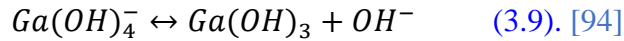
En cuanto a la disolución de la sal de galio en el medio acuoso, inicialmente se obtienen los respectivos iones de acuerdo a:



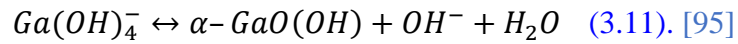
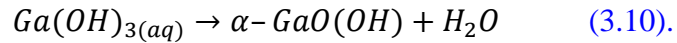
Como resultado del medio alcalino, el ion Ga^{3+} tiende a formar aniones $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$:



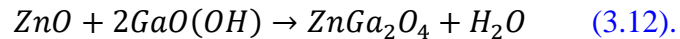
Los aniones $Ga(OH)_4^-$ pueden entonces propiciar la precipitación-redisolución de $Ga(OH)_3$:



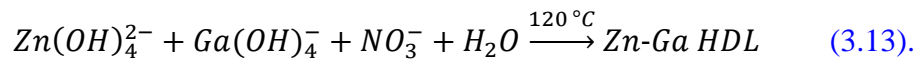
Siendo la reacción anterior un paso intermedio en la formación de una fase más estable, como es el caso del hidróxido-óxido de galio (α -GaO(OH)), bajo las condiciones de síntesis de este trabajo:



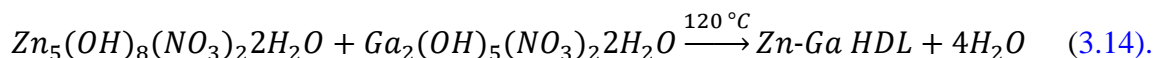
Finalmente, a partir de la precipitación de ZnO y la deshidroxilación del $GaO(OH)$ ocurre la incorporación de los átomos de Ga en la red del ZnO , propiciando la formación de la fase c - $ZnGa_2O_4$ [96].



En el caso del mecanismo que da lugar al HDL Zn-Ga, se toma como base la [Ecuación 3.4](#), donde las especies $Zn(OH)_4^{2-}$ son el resultado de la redisolución de $Zn(OH)_2$ en medios altamente alcalinos (pH 12). Bajo esta condición, también se lleva a cabo la redisolución de $GaO(OH)$ en $Ga(OH)_4^-$ que de acuerdo a la [Ecuación 3.11](#) la reacción de precipitación del $GaO(OH)$ es reversible. Una vez obtenidas las especies aniónicas de Ga y Zn en un medio acuoso y en presencia de aniones nitrato, se propone que actúan como precursoras en la cristalización de la fase Zn-Ga HDL, como se indica a continuación:



Moezzi *et al.* [97] propusieron un mecanismo de reacción, donde alternativamente se lleva a cabo la formación de compuestos del tipo $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ y $Ga_2(OH)_5(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, sugiriendo que su deshidroxilación da lugar a la formación del compuesto Zn-Ga HDL de acuerdo con la siguiente ecuación:



Además, se propone que durante y posterior a la redisolución de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ se propicia la formación del ZnO como fase secundaria (ver [Figura 3.2](#)), ya sea por un proceso de deshidroxilación de las especies $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ o por precipitación directa, tal como ha reportado Wang *et al.* [91].

Adicionalmente al pH de reacción (6-10), la razón molar ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=0.5$) también tuvo un papel importante en las fases resultantes, ya que el exceso de iones Ga^{3+} respecto a los Zn^{2+} pudo dar lugar a la presencia de especies precursoras de la fase tipo-espinela. Por otra parte, la razón molar no tuvo el mismo efecto en la muestra ZG12, lo que se atribuyó a la redisolución parcial de las especies de Ga^{3+} debido a la alcalinidad del medio, tal como se muestra en la descripción de la [Ecuación 3.13](#). Al respecto, se ha reportado que para soluciones bimetálicas Mg- Ga, si la razón molar ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$) se mantiene dentro del intervalo de 1.8 a 5.3, la fase más estable, y por tanto la que se obtiene por coprecipitación, es el compuesto Mg-Ga HDL, sin evidencia de fases secundarias [98].

Cabe mencionar que el rendimiento de la reacción también se vio influenciado por el pH de síntesis. De modo que se obtuvieron los rendimientos más elevados al reducirse el pH de síntesis de modo que a pH 6 el rendimiento fue de 50.8% y a pH 12 de 21.3%. Estos resultados indican que, al aumentar la alcalinidad del medio de reacción, la cantidad de material precipitado disminuye. En base al análisis de la curva de precipitación, los resultados de DRX y el mecanismo de reacción, esta disminución se atribuye a la redisolución de los precipitados conteniendo Ga^{3+} formados en el intervalo de pH 5.0-11.4, disminuyendo la incorporación de Ga en los materiales resultantes.

3.4. Propiedades ópticas

En la [Figura 3.4](#) se muestran los espectros de reflectancia difusa y los gráficos de Tauc correspondientes a las muestras Zn-Ga obtenidas por el método de coprecipitación. Los espectros de reflectancia de todas las muestras presentan al menos dos bordes de absorción, característica propia de analitos polifásicos. En los espectros correspondientes a las muestras ZG6, ZG8, ZG10

y ZG12 se observa un borde de absorción localizado entre 250 a 270 nm. Adicionalmente, para las muestras ZG6, ZG8 y ZG10 aparece un segundo borde estrecho alrededor de 330 nm. En el caso del espectro de la muestra ZG12 el segundo borde se presenta alrededor de 370 nm. En la [Tabla 3.2](#) se presentan las energías de brecha prohibida (E_g) estimadas a partir de los gráficos de Tauc (de acuerdo con el formalismo Kubelka-Munk indicado en la sección 2.4.2).

Tabla 3.2. Valores de la energía de brecha prohibida (E_g) estimados para las muestras a pH 6(ZG6), 8(ZG8), 10(ZG10) y 12(ZG12) obtenidas por coprecipitación.

Muestra	E_g (eV)		
	ZnGa ₂ O ₄	Zn _{2x} Ga _{2-2x} O _{3+x}	ZnO
ZG6	4.90	3.81	-
ZG8	4.71	3.80	-
ZG10	4.78	3.72	-
ZG12	4.88	-	3.36

El borde que aparece en todos los espectros localizado alrededor de 270-280 nm (4.95 eV – 4.59 eV) es atribuido a la transición electrónica banda-banda de la fase *c*-ZnGa₂O₄. Asimismo, los valores de E_g estimados para las distintas muestras a partir de este primer borde corresponden al intervalo reportado para la fase ZnGa₂O₄ (5.0 eV – 4.4 eV) [99], [100]. En cuanto a los bordes cercanos a 330 nm (3.76 eV), estos se asignaron a la presencia de una fase minoritaria, cuyos valores de E_g fueron estimados entre 3.72 a 3.81 eV. Al respecto, se sugiere que el pH de reacción al tener efecto durante la hidrólisis del Zn y del Ga, influye sobre la solubilidad de los cationes metálicos y en la incorporación de los cationes de Ga en la red de la espinela ZnGa₂O₄, propiciando la formación de una solución sólida (Zn_{2x}Ga_{2-2x}O_{3+x}). También se observó que conforme disminuye el pH de síntesis (ZG10, ZG8 y ZG6) hay un incremento de E_g , mientras que a pH 12 (ZG12) se presenta un aumento de E_g (ver [Tabla 3.2](#)). Esto es atribuido a posibles efectos de concentración del Zn, debido a su solubilidad, ya que de acuerdo a los reportes a pH <7 y a pH >12, el Zn puede encontrarse en forma iónica afectando su incorporación a pHs muy ácidos (ZG6) o altamente alcalinos (ZG12) [101].

Para la muestra ZG12, se determinó que el segundo borde de absorción corresponde a un valor de E_g de 3.36 eV, que se asocia a la presencia de la fase ZnO. Lo anterior en acuerdo a los resultados de DRX y a la literatura disponible [91]. Respecto a la presencia de la fase HDL en la muestra ZG12, la reflectancia residual en el borde de absorción cerca de los 250 nm se relaciona con la energía de brecha prohibida del HDL Zn-Ga que puede presentar energías E_g de 5.5 eV [102].

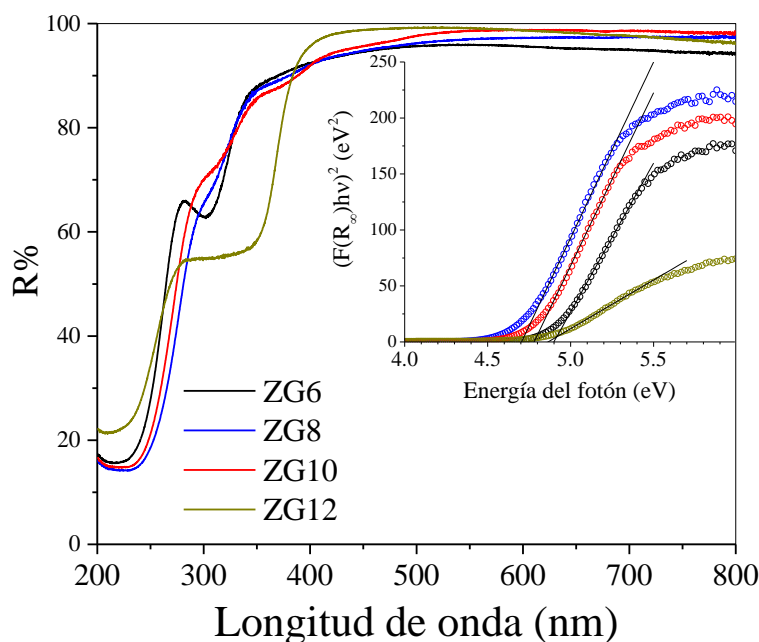


Figura 3.4. Espectros de reflectancia difusa y gráficos de Tauc (inserto) correspondientes a las muestras Zn-Ga obtenidas por el método de coprecipitación a pH 6 (ZG6), 8, 10 y 12.

3.5. Propiedades texturales

En la [Figura 3.5](#) se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a las muestras Zn-Ga (ZG6, ZG8, ZG10 y ZG12) obtenidas por el método de coprecipitación a diferente valor de pH. Basándose en la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*IUPAC*, por sus siglas en inglés), las isotermas de adsorción-desorción de las muestras obtenidas corresponden al tipo IVa, cuyo comportamiento se atribuye a materiales mesoporosos. En la [Tabla 3.3](#) se presenta el área específica BET (A_{BET}) y la estimación de la distribución de

diámetro de poro (D_{poro}) empleando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) para las diferentes muestras. Los lazos de histéresis indican que la condensación capilar ocurre dentro de poros con tamaños de poro >4 nm. Mientras que las isothermas de las muestras ZG6 y ZG10 exhibieron bucles de histéresis correspondientes al tipo H3. En lo referente a las muestras ZG8 y ZG12 sus isothermas exhibieron bucles de histéresis H1. El ciclo de histéresis H3 atribuido a las muestras ZG6 y ZG10 se presenta comúnmente en agregados de partículas laminares o materiales con poros en forma de hendidura y los ciclos H1 se atribuyen a materiales con un tamaño de poro con distribución estrecha [103]. La formación del bucle H3 se corrobora con la obtención de agregados de partículas cuya morfología se observa en la [Figura A.1](#) (Anexo). No obstante, para las muestras cuya fase mayoritaria es $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ (ZG6, ZG8 y ZG10), el comportamiento de los bucles puede atribuirse a distribuciones bimodales de mesoporos. Por otra parte, la disminución del ancho del lazo de histéresis es ocasionada por procesos de condensación retardada en la rama de adsorción como resultado del tipo de poro. En este caso, se trata de poros con forma de tintero, donde la distribución del tamaño de cuello es equivalente al de las cavidades generadas [103].

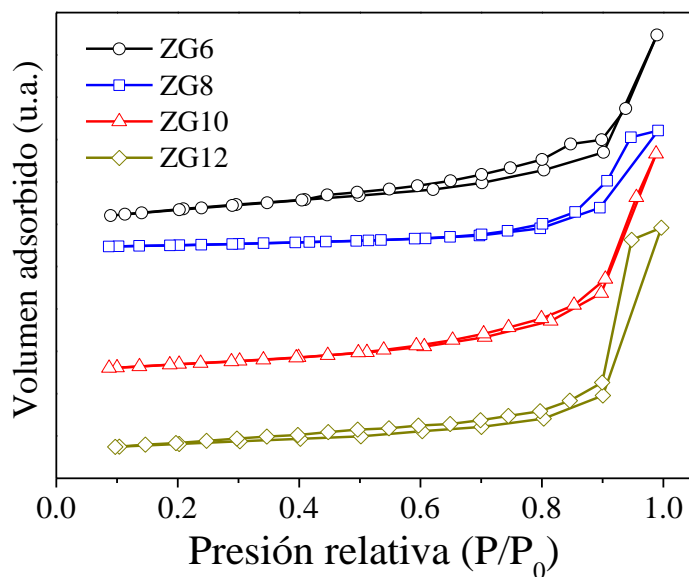


Figura 3.5. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ correspondiente a las muestras a pH 6 (ZG6), 8 (ZG8), 10 (ZG10) y 12 (ZG12).

Es importante mencionar que el área específica (A_{BET}) de los materiales depende indirectamente de las condiciones de síntesis así como de los agentes y precursores utilizados. Por ejemplo, Yang

et al. [104] prepararon nanoflores y ZnGa_2O_4 mesoporoso a partir de las rutas solvotermal y de nanomoldeo. Donde se utilizaron sales metálicas de nitrato, NaOH y, sales orgánicas y etilendiamina. Las nanoflores y el ZnGa_2O_4 mostraron valores entre 157 y 13 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. En cuanto a lo reportado por Hirano *et al* [105]. la calcinación de muestras de galato de zinc preparadas por la ruta hidrotermal donde usó sulfatos de galio y zinc como precursores, resultó en áreas de 6 a 82 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Mientras que Zeng *et al.* [106] obtuvieron áreas específicas en un intervalo de 5 a 29 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ al preparar ZnGa_2O_4 por tres rutas distintas al utilizar ZnO, Ga_2O_3 , $\text{GaO}(\text{OH})$ y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursores. Asimismo, el área específica es un factor que influye en gran medida en la actividad fotocatalítica de las muestras. Al respecto, se observó que conforme disminuye el pH de síntesis las muestras presentan mayor área específica.

Esta tendencia concuerda con los tamaños de cristalito estimados para las muestras ZG6, ZG8, ZG10 y ZG12 que se presentan en la [Tabla 3.1](#). Si bien, no hay una correlación directa entre el tamaño de cristalito y el tamaño de partícula (el cual sí puede relacionarse con el valor del área específica de los materiales), se ha reportado que en algunos óxidos y fluoruros, la obtención de tamaños reducidos de cristalito podría vincularse al aumento de microdeformaciones y a la aparición de defectos superficiales (*microstrain*) que a su vez conducen a la formación de partículas más pequeñas [107].

Por otra parte, también se sugiere que durante el proceso de nucleación a pHs bajos se genera una gran cantidad de núcleos como resultado de una mayor disponibilidad de especies en estado sólido que precipitan. Además, al formarse una mayor cantidad de núcleos, la velocidad de crecimiento se reduce dando lugar a partículas de menor tamaño [108].

Contrariamente para las muestras sintetizadas a mayor pH, se plantea la producción de una menor cantidad de núcleos que pueden resultar en partículas de mayor tamaño. La posible variación del tamaño de las partículas en función del proceso de nucleación explica el aumento del área específica conforme se reduce el pH de síntesis. Sin embargo, en el caso de la muestra ZG12 se sugiere que la variación del área específica en relación a la muestra ZG10 se atribuye a la presencia del HDL Zn-Ga como fase dominante y a la posible influencia de su morfología,

tratándose de placas o láminas características de la fase HDL. Al respecto, esto se corrobora con el análisis morfológico y la [Figura 1.A](#) que se presenta en el [Anexo 1](#).

Tabla 3.3. Área específica BET (A_{BET}) y diámetro de poro (D_{poro}) de las muestras Zn-Ga obtenidas por coprecipitación a pH 6 (ZG6), 8 (ZG8), 10 (ZG10) y 12 (ZG12).

Muestra	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{poro} (Å)
ZG6	140	34
ZG8	113	34
ZG10	82	47
ZG12	84	33

3.6. Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las muestras ZG6, ZG8 y ZG10, se evaluó mediante la degradación de FL bajo irradiación de luz ultravioleta. La muestra ZG12 no fue considerada en este estudio debido a que los resultados de DRX sugirieron que Zn-Ga HDL se presenta como fase mayoritaria y no la fase espinela $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$. Con fines comparativos, también se realizó la evaluación de la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio comercial Degussa P25 ($\text{TiO}_2\text{-P25}$), bajo las mismas condiciones experimentales.

En todos los casos, se observaron dos bandas de absorción asociadas al FL con máximos en 210 y 270 nm. En general, la primera banda no se utiliza para monitorear la degradación del FL, ya que su intensidad y posición se ven influenciadas por efectos estéricos, es decir, que la presencia de otras especies y compuestos orgánicos pueden afectar la absorción de las moléculas de FL, además de la posible interferencia que pueden causar debido a que algunos intermediarios absorben en la misma región UV [109], dando lugar a una estimación errónea de la concentración de FL.

Frecuentemente la banda localizada en 270 nm se utiliza para la cuantificación de la concentración de FL debido a que es menos susceptible a la interferencia de otros compuestos y a su

comportamiento generalmente lineal durante la variación en la concentración del FL [110], debido a que presenta una correlación coherente entre la absorbancia y la concentración. Además, en distintos reportes el espectro del FL se caracteriza por una fuerte transición $n-\pi^*$ en la región cercana a 270 nm [111, 112]. De acuerdo a esto, el estudio de la cinética de fotodegradación del FL empleando las espinelas de ZnGa_2O_4 sintetizadas por coprecipitación a diferente valor de pH como materiales fotocatalizadores se realizó mediante el análisis de la evolución de la banda localizada alrededor de 270 nm.

El desempeño fotocatalítico de las muestras sintetizadas y del material estándar (Degussa-P25) se observa en la [Figura 3.6](#), donde se presenta la evolución de los espectros de absorción óptica de la solución de FL en función del tiempo de degradación (30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 y 360 min).

Como referencia, en todos los procesos de fotodegradación se tomó el espectro inicial de la solución de FL de 40 ppm y previamente a la iluminación, se muestran los espectros del proceso de adsorción en oscuro con una duración de 30 min (Ads.).

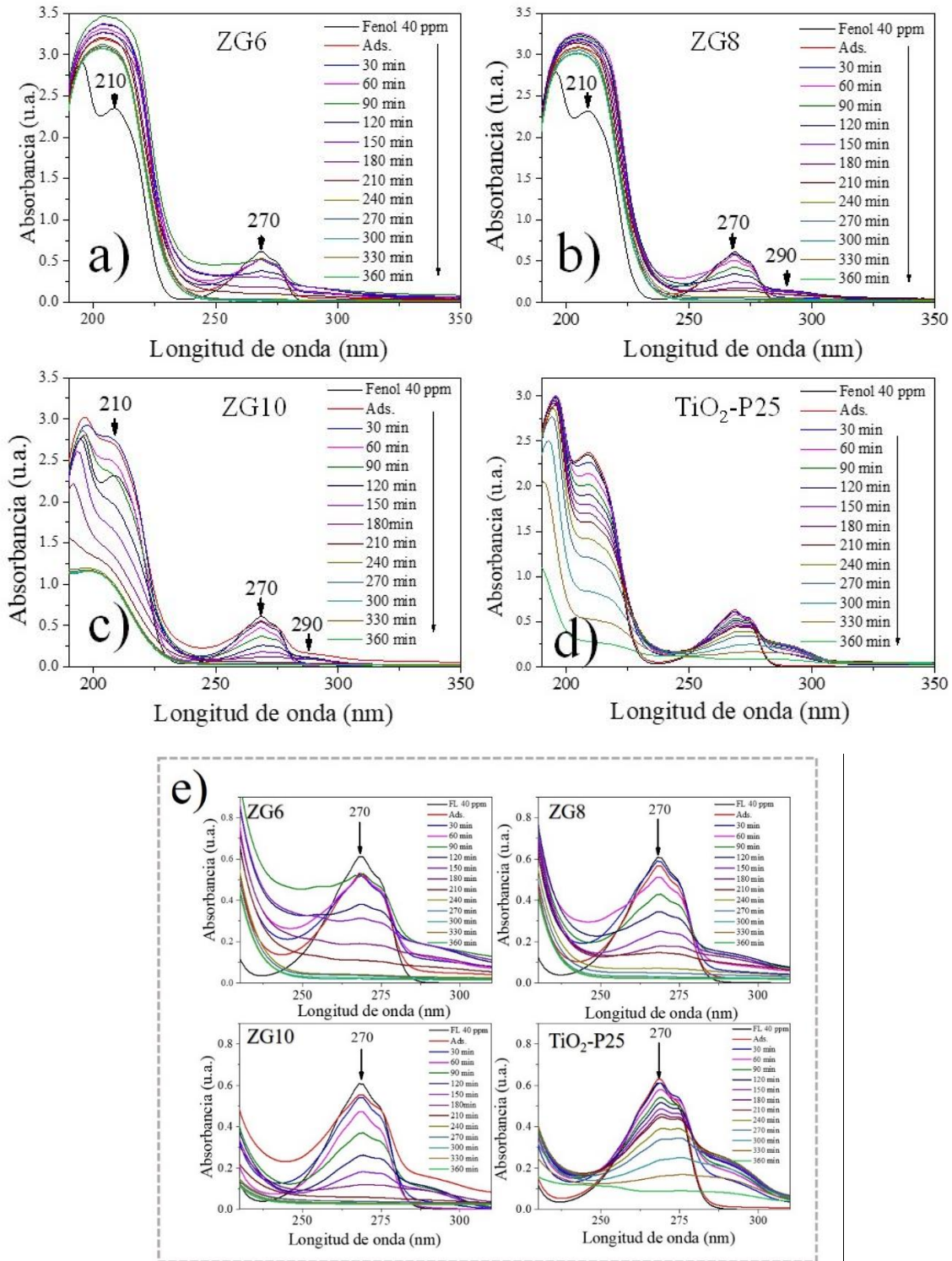


Figura 3.6. Espectros de absorbancia de la solución de fenol (FL) a diferentes tiempos de irradiación empleando como fotocatalizadores las muestras a) ZG6, b) ZG8, c) ZG10, d) Degussa P25 (TiO₂-P25) y e) Acercamiento de los espectros de absorbancia de las muestras a, b, c y d, correspondiente a la banda localizada en 270 nm.

En todos los casos se observa una disminución de la absorbancia de la banda localizada en 270 nm, lo que indica la progresiva fotodegradación del FL por acción del fotocatalizador. Esto fue evidente a partir de los 120 min para las muestras ZG6, ZG8 y ZG10, y a los 240 min para el TiO₂-P25, completándose la degradación a los 360 min. De las muestras evaluadas ZG6 y ZG8 presentaron mayor actividad fotocatalítica. Esto de acuerdo a los porcentajes de degradación que se observan en la [Tabla 3.4](#).

Es de notar que para las muestras ZG6 y ZG8, tanto el valor de la absorbancia como el ancho de la banda centrada en 210 nm se incrementan durante los 30 min previos a la irradiación con UV (periodo de adsorción-desorción). Este aumento en la absorbancia se interpreta como un desplazamiento hiperocrómico asociado a la influencia de los grupos hidroxilo (OH) del anillo bencénico [17]. La presencia de este grupo funcional aumenta la densidad electrónica de la molécula debido a un par de electrones no compartido del átomo de oxígeno, produciendo una conjugación entre el grupo OH y los enlaces π del anillo bencénico. Al respecto, se ha reportado que la polaridad del grupo O-H aumenta, favoreciendo la disolución de FL en el medio acuoso, lo que resulta en la producción de especies como fenolato e iones de hidrógeno [17]. También se ha encontrado que los grupos hidroxilo llegan a unirse a la superficie de los cristales de ZnGa₂O₄, favoreciendo la interacción entre el fotocatalizador y el FL en la solución acuosa [35], [113]. Además, es de considerar que la absorción de la banda en 210 nm en los espectros de ZG6 y ZG8 indica la persistencia del anillo aromático en la solución; sugiriendo que, si bien ocurre la fotodegradación de las moléculas de fenol es posible que no se haya completado la mineralización del contaminante.

En el caso de la muestra ZG10 no se observó el efecto hiperocrómico sugiriendo que entre el catalizador y los grupos OH del FL no ocurren interacciones que conlleven a la generación de especies más reactivas que el contaminante.

Para las muestras ZG10 y TiO₂-P25 se observó una disminución progresiva de la absorbancia de las bandas localizadas en 210 y 270 nm en función del tiempo de irradiación, indicando la degradación del FL contenido en el medio de reacción. Cabe mencionar que, en el caso de los espectros correspondientes a las muestras ZG8, ZG10 y el estándar TiO₂-P25, al

disminuir la absorbancia de la banda centrada en 270 nm, aparece una banda alrededor de 290 nm. Esta última es atribuida a la formación de los subproductos generados por la oxidación de la molécula del FL. En este caso, los radicales OH^{\bullet} producidos durante la irradiación de los fotocatalizadores con luz UV ocupan distintos sitios en el anillo bencénico (orto-, meta- y para-), generando especies intermediarias que dan lugar a la formación de agua y derivados fenólicos, como catecol, resorcinol e hidroquinona [114].

Es de resaltar que, conforme transcurre el tiempo de irradiación, la banda atribuida a derivados fenólicos (290 nm) también se reduce considerablemente, lo que se atribuye a la transformación parcial de los subproductos de la oxidación del FL en sustancias más simples como CO_2 y H_2O [115].

La [Figura 3.7a](#) muestra la cinética de degradación de FL empleando los fotocatalizadores ZG6, ZG8, ZG10 y $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Las curvas indican que las tres muestras presentan una actividad fotocatalítica similar, siendo esta superior al estándar $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

En la [Tabla 3.4](#) se presentan los porcentajes de degradación de FL a intervalos de tiempo característicos empleando los diferentes fotocatalizadores. Después de 120 min de irradiación, la muestra ZG10 exhibió el mayor porcentaje de degradación (58.6 %), mientras que las muestras ZG8 y ZG6 lograron una degradación del 44.5 y 38.6%, respectivamente. Conforme transcurrió el tiempo, se alcanza una fotodegradación de fenol de entre 90.4-95.8%, y 98.0-98.6 % después de 240 y 360 min, respectivamente para las muestras ZG6, ZG8 y ZG10.

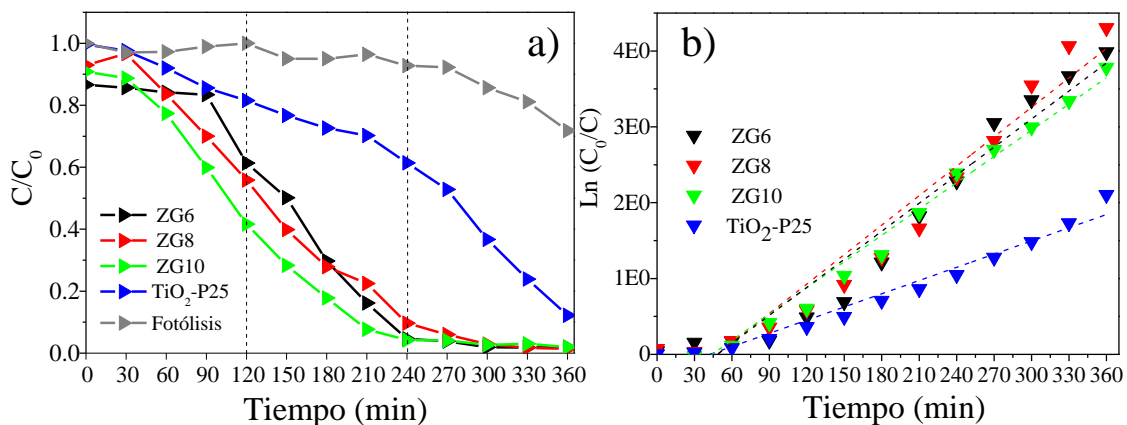


Figura 3.7. a) Concentración de FL en función del tiempo de irradiación empleando distintos fotocatalizadores. b) Gráficas para la determinación de la velocidad de la reacción de fotodegradación.

Con la finalidad de comparar la velocidad de degradación del FL empleando los distintos fotocatalizadores, para cada caso se determinó la constante de reacción aparente (k) considerando un modelo cinético de pseudo primer orden:

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (3.15)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de FL y C la concentración final (después de cada intervalo de medición) y t es el tiempo de iluminación en min (ver Figura 3.7b) [116]. Los valores de las respectivas constantes k se enlistan en la Tabla 3.4. Dado que la velocidad de la reacción se relaciona con la concentración molar de los reactivos, los resultados sugieren una rápida degradación del FL en presencia de la muestra ZG6, ya que la constante de velocidad es 2.9 veces mayor que el valor obtenido para TiO_2 -P25.

Tabla. 3.4. Porcentajes de degradación de FL durante el proceso de adsorción a diferentes intervalos de tiempo y valores de k para las muestras ZG6, ZG8, ZG10 y TiO₂-Degussa P25.

Muestra	Degradación de Fenol (%)				
	Ads.	120 (min)	240 (min)	360 (min)	k (min ⁻¹)
ZG6	7.1(9)	38.6(8)	95.4(1)	98.1(4)	12.3×10^{-3}
ZG8	4.1(8)	44.5(1)	90.4(1)	98.6(5)	11.9×10^{-3}
ZG10	4.9(7)	58.6(0)	95.8(1)	98.0(4)	11.6×10^{-3}
TiO ₂ -P25	4.4(6)	18.1(6)	38.4(0)	87.7(6)	4.2×10^{-3}
Fotólisis	-	0	7.2(1)	28.1(7)	6.8×10^{-4}

Con el objetivo de verificar si los productos de degradación se mineralizaron parcial o totalmente, se realizaron mediciones del carbono orgánico total (COT) a alícuotas tomadas a 120, 180, 240, 300 y 360 min durante el proceso fotocatalítico. En la [Figura 3.8](#) se muestran las curvas obtenidas a partir de las mediciones de COT.

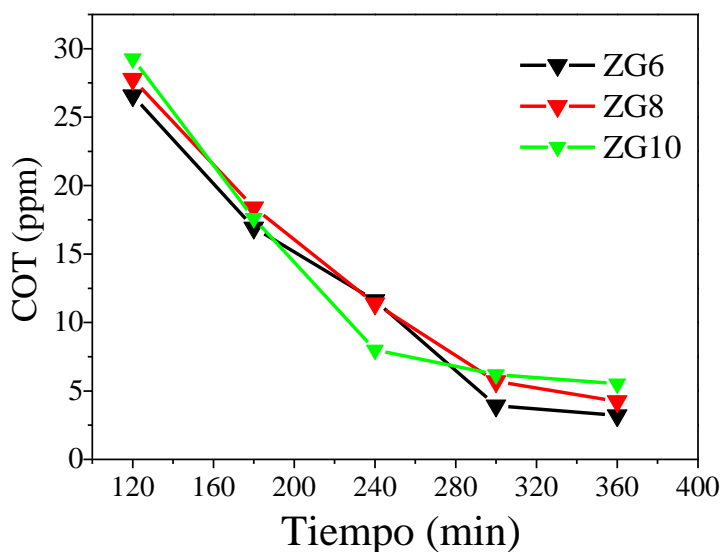


Figura 3.8. Curvas de eliminación del carbono orgánico total (COT) utilizando las muestras ZG6, ZG8 y ZG10 como fotocatalizadores.

Una vez transcurridos los 360 min del proceso fotocatalítico los valores de COT obtenidos fueron de 3.2, 4.2 y 5.5 ppm para las muestras ZG6, ZG8 y ZG10, respectivamente. Esto muestra la mineralización del FL empleando los fotocatalizadores de ZnGa_2O_4 . No obstante, para las muestras ZG6 y ZG8 se sugiere que la mineralización de los derivados de la fotodegradación ocurrió posterior al proceso fotocatalítico, tal como indica la banda en 210 nm de los espectros de absorbancia. Esto se atribuye a posibles errores experimentales, principalmente al proceso de filtrado durante la toma de las alícuotas, ya que eventualmente partículas con tamaños menores a $0.20\ \mu\text{m}$ pudieron pasar a través de la membrana de separación fotocatalizador/solución, quedando suspendidas en las alícuotas y, a través de la adsorción de los derivados fue posible su eliminación en la solución.

Sin embargo, la muestra ZG6 presentó el menor valor de COT y la mayor velocidad de degradación. El desempeño de la muestra ZG6 podría relacionarse con la presencia de defectos estructurales, cuyo origen se debe al efecto del pH sobre la solubilidad de las especies iónicas de Zn^{2+} y Ga^{3+} . Asimismo, debe considerarse que el área específica de la muestra ZG6 es más grande en comparación a las muestras ZG8 y ZG10 (ver [Tabla 3.3](#)), lo que sugiere una mayor cantidad y disponibilidad de sitios activos en la superficie de las partículas, donde se promueven las reacciones de oxidación y reducción [117]. En el caso de ZG10, sí se observó una disminución considerable de la banda localizada en 210 nm, lo que indica su efectividad en la degradación-mineralización del FL. Además, el valor de E_g tuvo un rol crucial en la actividad fotocatalítica del $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$, debido a que a través del proceso de absorción óptica de fotones con una energía superior o igual a E_g , tiene lugar la fotogeneración de pares hueco-electrón. De acuerdo a lo mencionado se propone un mecanismo para la degradación fotocatalítica del FL.

3.7. Mecanismo fotocatalítico

El mecanismo de reacción fotocatalítico propuesto puede observarse en la [Figura 3.9](#). Este inicia con la fotogeneración de los pares electrón/hueco (e^-/h^+) en el $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ a partir de la absorción de fotones en la superficie de las muestras ZG6, ZG8 y ZG10. Los fotones absorbidos deben exhibir una energía equivalente o mayor a la E_g del $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ (4.7 a 4.9 eV) para que los electrones localizados en la banda de valencia sean transferidos a la banda de conducción dejando

a su paso huecos y generando de este modo pares e^-/h^+ . Esto depende en gran medida de los potenciales redox de los bordes de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC) de $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$, debido a que BV es más positivo o mayor [3.13 eV vs. NHE (electrodo normal de hidrógeno)] al valor del potencial (E) necesario para la generación de radicales hidroxilo ($^{\bullet}\text{OH}/\text{OH}^-$, 2.38 eV vs. NHE). Mientras que BC es menor o más negativo (-1.77 eV vs. NHE) que el E necesario para la generación de radicales superóxido ($\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$, -0.33 eV vs. NHE) [118]. Siendo estos radicales ($^{\bullet}\text{OH}$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$) capaces de producir la ruptura de las moléculas del contaminante orgánico. No obstante, se propone que la presencia de la fase $\text{Zn}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_{3+x}$ cuyo valor de E_g está entre 3.7 y 3.8 eV, contribuye durante el proceso fotocatalítico formando una heterounión [119] con el $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ y suministrando h^+ a este último de forma más eficaz, es decir, que funciona como una vía en la separación de cargas para la formación de radicales $^{\bullet}\text{OH}$ y así mantener la actividad fotocatalítica del fotocatalizador.

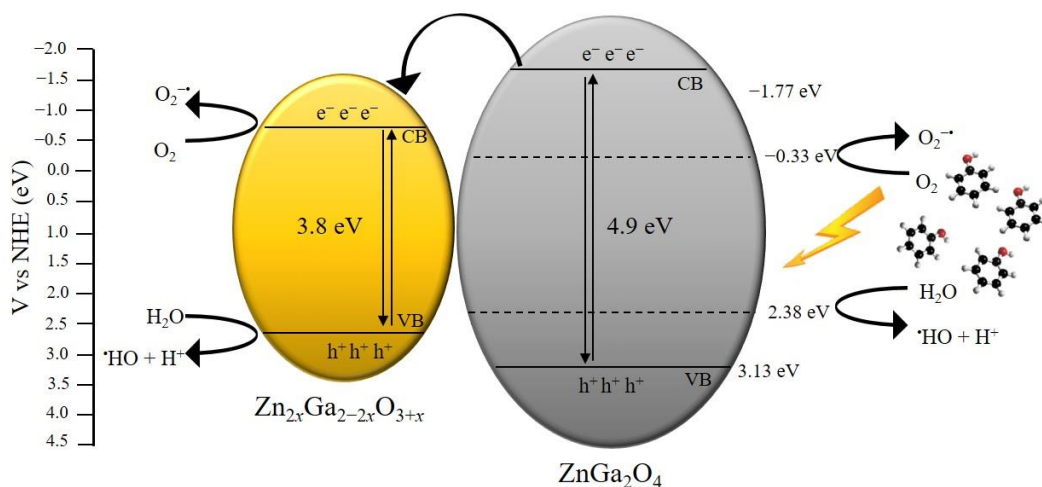


Figura 3.9. Esquema del mecanismo fotocatalítico de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4/\text{Zn}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_{3+x}$ para la degradación de fenol.

Capítulo 4

Resultados y Discusión:

Sistema MgGa_2O_4

En este capítulo se abordan los resultados de las caracterizaciones por difracción de rayos-X, espectroscopía de reflectancia difusa y adsorción-desorción de N_2 de los materiales Mg-Ga sintetizados por el método de coprecipitación y de los productos de su calcinación. A partir de los resultados de difracción de rayos-X y de las curvas de precipitación se propone un mecanismo de reacción para la formación de la fase espinela MgGa_2O_4 . Finalmente, se presentan los resultados de la evaluación fotocatalítica de las muestras calcinadas (MG6-TT, MG8-TT, MG10-TT y MG12-TT).

4.1. Curva de precipitación

En la [Figura 4.1](#) se presenta la curva de precipitación de la solución bimetálica Mg-Ga de razón molar $M^{2+}/M^{3+} = 0.5$ empleando como agente precipitante una solución acuosa de KOH 0.5 M. Lo anterior con el propósito de determinar el intervalo de pH adecuado para la síntesis de las arcillas aniónicas Mg-Ga a ser empleadas como precursores de la fase espinela $MgGa_2O_4$.

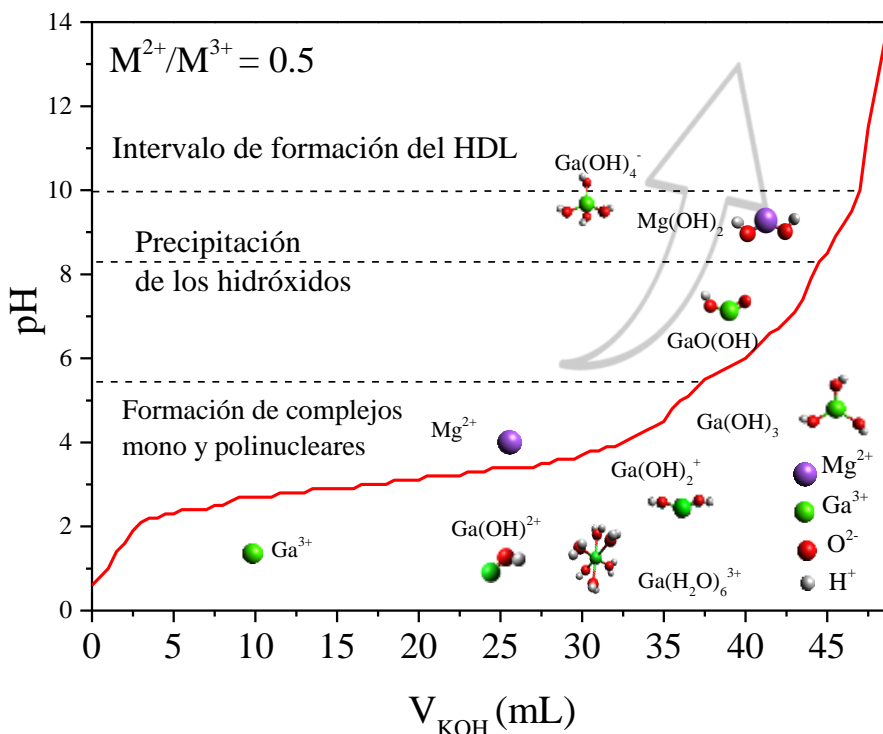


Figura 4.1. Curva de precipitación correspondiente a una solución bimetálica Mg-Ga ($M^{2+}/M^{3+} = 0.5$) [94], [120-122].

En la curva de precipitación se observaron cambios de pendiente atribuidos a diferentes intervalos de pH en los que se forman complejos metálicos poli- y mononucleares. En ésta se identificaron cuatro intervalos de pH. La primera región está comprendida entre los valores de pH de 0.0 a 5.0 y está asociada a los procesos de hidrólisis de las sales metálicas, dando como resultado la formación de especies de galio ionizadas como $Ga(OH)^{2+}$, $Ga(H_2O)_6^{3+}$ y $Ga(OH)_2^+$. Baes y Mesmer [94] sugieren que en la misma región (pH ~4) también ocurre la precipitación de $Ga(OH)_3$ amorfo en soluciones sobresaturadas. [94]. Por su parte, Hatch y Sato *et al.* [120], [121].

propusieron que la precipitación de esta fase puede extenderse incluso hasta valores de pH cercanos a 7.0.

En la curva de precipitación se observó una segunda región en el intervalo de 5.0 a 8.3. Bajo estas condiciones coexisten las especies Mg^{2+} y $Ga(OH)_3$ amorfo donde estas últimas dan lugar a la formación de $GaO(OH)$. No obstante, conforme aumenta el pH del medio ocurre la disolución parcial de los hidróxidos de Ga para dar lugar a la formación de aniones $Ga(OH)_4^-$ que predominan en valores de pH de 8.3 a 10, el cual corresponde al tercer intervalo en la curva de precipitación. Asimismo, bajo estas condiciones de alcalinidad ocurre la precipitación de la fase $Mg(OH)_2$, evento asociado al cambio de pendiente observado alrededor del valor de pH 8.3. [122].

Finalmente, se identificó un cuarto intervalo de pH entre 10-14. Bajo estas condiciones fuertemente básicas se propone que ocurre la coexistencia de $Mg(OH)_2$ y especies iónicas de Ga, como $Ga(OH)_4^-$, las cuales actúan como precursores de la arcilla aniónica Mg-Ga. Por otro lado, se sugiere que, debido a la presencia de aniones nitrato (NO_3^-) en el medio de reacción provenientes de las sales precursoras es posible la formación de intermediarios como $Ga(OH)_5(NO_3)$ que pudiesen intervenir en la formación del HDL [123].

El hecho de que no se haya observado algún borde pronunciado en la curva de precipitación en el intervalo de pH de 3 a 10 se atribuyó a que los iones Mg^{2+} no tienden a formar complejos en el medio acuoso y, si bien las sales de magnesio tienden a ser solubles, los iones Mg^{2+} presentan menor tendencia a hidrolizarse en comparación a los iones Ga^{3+} [94].

A partir de las regiones de pH identificadas en la curva de precipitación y las especies químicas asociadas a cada una de ellas, se propuso realizar la síntesis por coprecipitación de los materiales Mg-Ga en un intervalo de pH 6-12. Las muestras obtenidas a pH 6, 8, 10 y 12 se identificaron en lo sucesivo como MG6, MG8, MG10 y MG12, respectivamente.

4.2. Identificación de fases y propiedades estructurales

Con el fin de identificar las fases presentes en las muestras Mg-Ga, se llevó a cabo su caracterización por DRX. Los difractogramas adquiridos para las muestras MG6, MG8, MG10 y MG12 se presentan en la [Figura 4.2](#).

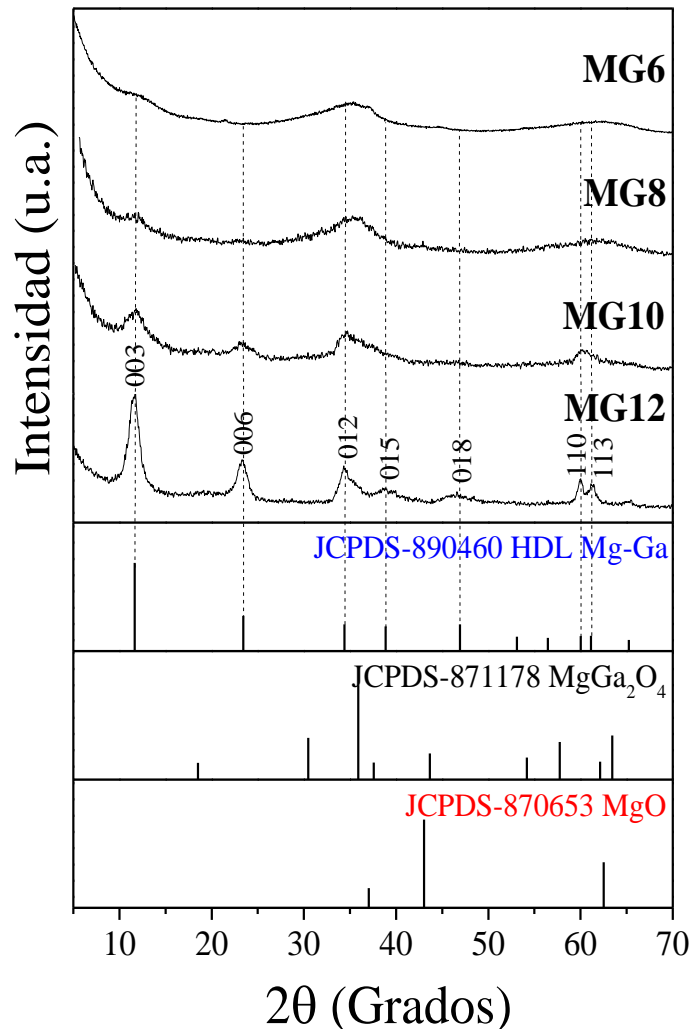


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras Mg-Ga obtenidas por el método de coprecipitación a pH 6 (MG6), 8 (MG8), 10 (MG10) y 12 (MG12).

Las reflexiones anchas en los difractogramas de todas las muestras sugieren la obtención de materiales con tamaños pequeños de cristalito. Para las muestras MG6 y MG8 se aprecia la presencia de 2 reflexiones, la primera ubicada alrededor de 11° de 2-theta y la segunda a 35° de 2-

theta, las cuales se atribuyeron a la fase Mg-Ga HDL (Ficha JCPDS-890460), y *c*-MgGa₂O₄ (Ficha JCPDS-871178), respectivamente; revelando la naturaleza polifásica de estas muestras. En el caso del patrón de difracción de la muestra MG10, se observó un conjunto de reflexiones localizadas en 11.81, 23.43, 34.77 y 60.22°, que coinciden con las reflexiones (003), (006), (012) y (110) reportadas para la fase Mg-Ga HDL (ficha JCPDS-871178). Estas reflexiones de baja intensidad presentan un ancho considerable que se atribuye a la baja calidad cristalina de los materiales obtenidos.

La asimetría de los picos correspondientes a la familia de planos (012) y (110) se atribuyó a la contribución de los planos (015) y (113) de la misma fase HDL. Esto es, los picos no se resuelven debido al ensanchamiento y proximidad de las reflexiones. Por otro lado, los picos observados en el difractograma de la muestra MG12 son atribuidos a la fase Mg-Ga HDL y fueron asignados a las reflexiones (003), (006), (012), (110) y (113) de esta fase. Si bien, no se distinguen picos adicionales atribuidos a otras fases, la señal localizada en 34.25° presenta un hombro alrededor 35.7°, el cual podría deberse a la reflexión (311) de la fase *c*-MgGa₂O₄. Es posible que la baja cristalinidad de las muestras MG6, MG8 y MG10 se debió a diversos factores, tales como: los tiempos cortos de añejamiento, la alta concentración del precursor trimetálico ($M^{2+}/M^{3+}=0.5$) y baja temperatura de síntesis (~25 °C), lo cual resultó en una alta densidad de defectos cristalinos como vacancias o sitios intersticiales y en la generación de microdeformaciones. Además, un tamaño de cristalito pequeño (~10⁻⁹ m) puede contribuir al ensanchamiento de las reflexiones principales de estas muestras, tal como se presenta en la [Tabla 4.1](#), donde los tamaños de cristalito para la fase HDL están en el rango de 1.9 nm - 6.5 nm.

Es de resaltar que, en el caso de las muestras obtenidas en condiciones alcalinas, si bien no se observa una tendencia en la variación del valor del parámetro de red *c* de la fase Mg-Ga HDL, los cambios se atribuyen a una variación en la incorporación de iones NO₃⁻ en la región interlamina.

Tabla 4.1. Parámetros de red y tamaños promedio de cristalito (L) de las fases cristalinas identificadas en las muestras Mg-Ga obtenidas por coprecipitación a diferente valor de pH (MGpH) y de los productos de su calcinación (-TT).

Muestra	Rendimiento %	Mg-Ga HDL			MgGa ₂ O ₄	
		a Å	c Å	L^{**} nm	a Å	L^* nm
MG6	60.0	3.07 _(2θ=60.16°)	22.59 _(2θ=11.75°)	1.9	-	-
MG8	43.2	3.06 _(2θ=60.26°)	22.50 _(2θ=11.69°)	5.2	-	-
MG10	35.3	3.06 _(2θ=60.02°)	22.46 _(2θ=11.81°)	4.9	-	-
MG12	14.1	3.06 _(2θ=60.02°)	22.88 _(2θ=11.69°)	6.5	-	-
MG6-TT				-	8.27 _(2θ=63.61°)	4.9
MG8-TT				-	8.28 _(2θ=63.54°)	6.4
MG10-TT				-	8.31 _(2θ=63.23°)	7.7
MG12-TT				-	8.38 _(2θ=62.71°)	8.6

Valores de L estimados a partir de las reflexiones $^{**}(003)$ y $^{*}(440)$ correspondientes a la fase HDL y cúbica tipo-espinela, respectivamente.

El análisis de DRX de las muestras indica que el pH del medio de reacción influyó en las fases cristalinas resultantes y en su cristalinidad. Asimismo, este parámetro de síntesis tiene influencia en el rendimiento de la reacción. En este sentido, se observó una disminución del rendimiento conforme incrementó el pH de síntesis, tal como se observa en la [Tabla 4.1](#). Este comportamiento se atribuye a una mayor disolución del hidróxido de galio resultando en la formación de especies $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, las cuales bajo condiciones de pH elevado no logran incorporarse en la estructura laminar de la fase HDL.

Los materiales Mg-Ga obtenidos por el método de coprecipitación (predominantemente Mg-Ga HDL) fueron calcinados a 800 °C en atmósfera de aire con la finalidad de eliminar la presencia del HDL y obtener solo la fase espinela MgGa₂O₄. En lo sucesivo las muestras obtenidas como producto de la calcinación serán identificadas con la etiqueta -TT.

En la [Figura 4.3](#) se presentan los patrones de difracción de los productos de calcinación de las muestras Mg-Ga. Para todas ellas se observan reflexiones localizadas alrededor de 30.5, 35.9,

43.7, 57.7 y 63.5°, las cuales corresponden a los picos de difracción (220), (311), (400), (511) y (440) característicos de la fase c - MgGa_2O_4 .

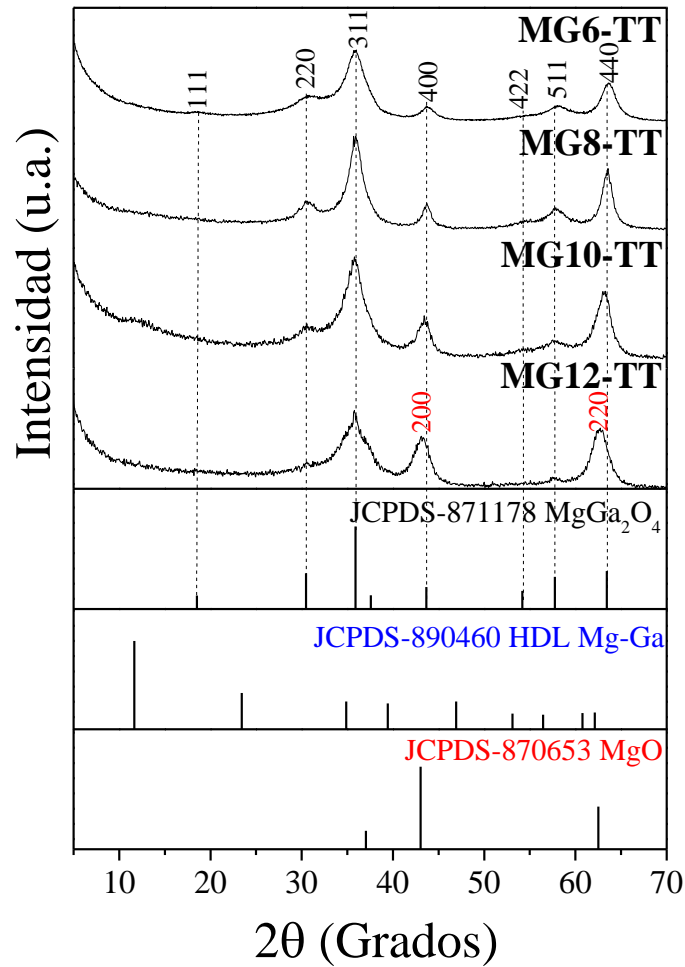


Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos-X correspondientes a los productos de calcinación de las muestras Mg-Ga HDL sintetizadas a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).

Las reflexiones del difractograma de la muestra MG6-TT presentan un ensanchamiento atribuido a un tamaño de cristalito pequeño (ver [Tabla 4.1](#)). El ancho de las reflexiones evita que se resuelvan los picos adyacentes menos intensos. De acuerdo a las reflexiones del patrón estándar del MgGa_2O_4 , se observa un desplazamiento de las reflexiones (400), (511) y (440) hacia menores

valores del ángulo de difracción conforme aumenta el pH de síntesis. Esto se atribuye a la presencia de defectos cristalinos intersticiales como consecuencia del exceso de iones de Ga, generando estrés en el retículo y, por tanto, repercutiendo en el incremento del parámetro de red a del MgGa_2O_4 (8.28 Å). Causando de este modo el desplazamiento de los picos. Es posible que estos defectos, así como el tamaño de cristalito, estén relacionados con el tiempo corto de calcinación empleado (5 min). Ya que generalmente al elevar la temperatura de un material se producen procesos de difusión de los átomos lo que puede conducir a la generación de defectos si la calcinación ocurre en intervalos cortos. Asimismo, se ha reportado para una amplia variedad de materiales inorgánicos que al ser sometidos a un tratamiento térmico donde se manejan temperaturas elevadas ($\geq 800^\circ\text{C}$), es usual observar un aumento del tamaño de cristalito debido al crecimiento promovido térmicamente [124]; En este sentido, los reportes [125] indican que el tamaño de los cristalitos aumenta de manera considerable cuando los tiempos de calcinación tienen una duración equivalente o mayor a 60 min. En lo que concierne a este trabajo, el tiempo de calcinación aplicado a las muestras MGpH fue sustancialmente menor, sugiriendo una menor tasa de crecimiento, obteniendo tamaños de cristalito pequeños [125].

En cuanto al difractograma de la muestra MG8-TT, este presenta picos más angostos respecto a los observados en la muestra MG6-TT. Las reflexiones de la muestra MG8-TT no presentan un desplazamiento sustancial al comparar su posición con las reflexiones del patrón estándar, lo que se atribuye a una menor cantidad de defectos cristalinos. Asimismo, el parámetro de red a se ajusta al valor reportado en la ficha cristalográfica JCPDS 871178.

En lo que concierne a la muestra MG10-TT, las reflexiones observadas presentan un ligero ensanchamiento en comparación a los picos de la muestra MG8-TT. Lo anterior se atribuye a la presencia de c -MgO como fase secundaria. Los picos con índices de Miller (400) y (440) de la espinela MgGa_2O_4 muestran hombros del lado izquierdo, posiblemente asociados a las reflexiones (200) y (220) del c -MgO, óxido metálico producto de la calcinación del material Mg-Ga HDL.

En el difractograma de la muestra MG12-TT los picos más intensos se atribuyeron a las reflexiones (311), (400) y (440) de la fase c - MgGa_2O_4 . Su ensanchamiento se asocia a una importante cantidad de defectos estructurales como resultado del tiempo corto de calcinación (5

min) al que fue sometida la muestra. Además, la contribución de cada una de las fases cristalinas previas a la calcinación fue determinante para la obtención de una posible mezcla de fases. Al respecto, la presencia del óxido de magnesio (MgO) como fase secundaria se evidenció por el hombro ($\sim 37.1^\circ$) a la derecha del pico (311) del *c*-MgGa₂O₄, generado por la contribución el pico de difracción (111) del MgO. De manera similar, los picos (200) y (220) de la fase MgO quedan de manifiesto en la asimetría de las reflexiones (400) y (440) del *c*-MgGa₂O₄. Tomando como referencia los picos de difracción que se presentan en la ficha JCPDS 871178 hay un desplazamiento de los picos de difracción de la fase espinela, hacia menores valores de 2θ , del mismo modo ocurre un incremento del parámetro de red a que se asocia a la posible sustitución de cationes Mg²⁺ en sitios usualmente ocupados por Ga³⁺. Para ello debe considerarse que el Mg²⁺ posee un radio iónico mayor al radio del Ga³⁺ (0.65 y 0.62, respectivamente) [68].

4.3. Mecanismo de reacción

En esta sección se planteó un mecanismo de reacción para el HDL y su transformación a *c*-MgGa₂O₄ considerando las etapas de coprecipitación-disolución y cristalización (ver [Figura 4.4](#)). En la propuesta del mecanismo de reacción se tomaron como base los resultados de DRX, donde los patrones de las muestras sintetizadas a pH 6 y 8 sugieren la formación de una mezcla de fases, siendo *c*-MgGa₂O₄ la fase predominante; sin embargo, el incremento del pH de síntesis (pH 10 y 12) favoreció la formación del HDL y posterior a la calcinación se condujo a procesos de recristalización para la obtención de la fase *c*-MgGa₂O₄. Inicialmente, en la síntesis de los materiales Mg-Ga, se llevó a cabo la precipitación de las especies hidroxiladas de Ga. En este caso el GaO(OH) es una fase sólida estable a un pH ~ 7 . Respecto a las especies de Mg, estas se encuentran en forma de iones Mg²⁺, siendo estas dos especies [GaO(OH) y Mg²⁺] precursoras de las fases presentes a pH 6 y 8. No obstante, al llevar a cabo la síntesis a pHs elevados (10 y 12) puede ocurrir la disolución parcial del GaO(OH) para formar especies Ga(OH)₄⁻. En el caso del Mg se produce la precipitación del Mg(OH)₂, cuya proporción y estabilidad es mayor conforme aumenta el pH de reacción. Por lo tanto, se propone que la formación de los materiales HDL Mg-Ga se forman a partir de las especies precursoras GaO(OH), Ga(OH)₄⁻ y Mg(OH)₂, cuya cristalización es favorecida durante la etapa de secado a 120 °C. Finalmente, al someter los materiales Mg-Ga sintetizados a un proceso de calcinación a 800°C en un periodo de 5 min, se

lleva a cabo la descomposición térmica de la fase HDL dando lugar a una transformación de fase para la obtención del *c*-MgGa₂O₄. Al respecto, al incrementarse la temperatura sucede la eliminación de las moléculas de agua localizadas en la región interlaminar. Luego, sobreviene la deshidroxilación de las láminas tipo brucita y la descomposición térmica de los aniones interlaminares [126].

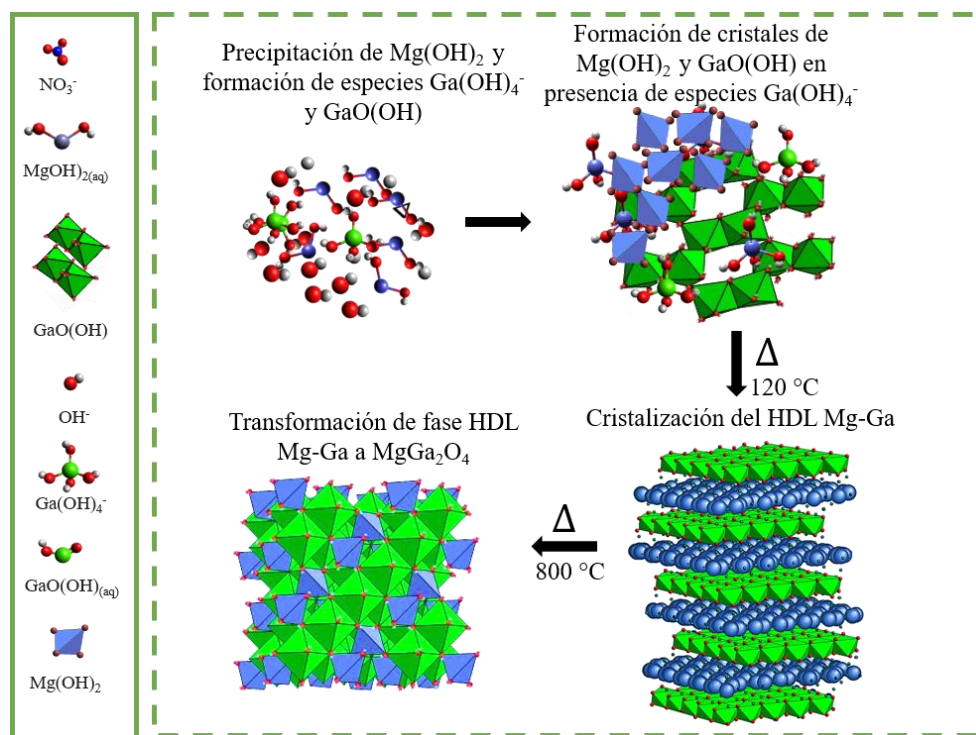
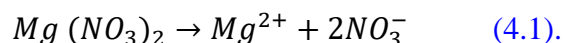


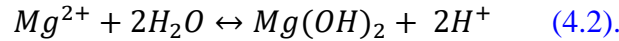
Figura 4.4. Esquema general del mecanismo de formación del compuesto Mg-Ga HDL por coprecipitación y de la fase espinela MgGa₂O₄ como producto de su calcinación.

A continuación, se presentan las reacciones químicas que dan lugar a las fases Mg-Ga obtenidas durante la síntesis por coprecipitación considerando el pH de síntesis. Durante la disolución de las sales de nitrato de magnesio se lleva a cabo la disociación de los cationes de Mg y los aniones nitrato de acuerdo con la siguiente reacción:

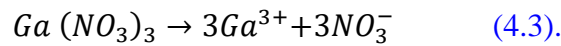


Los cationes Mg²⁺ son una especie predominante en las soluciones acuosas con pH menores a 8. En distintos trabajos se ha reportado que la precipitación del hidróxido de magnesio

Mg(OH)₂ ocurre alrededor de pH 8-9. Por lo tanto, al alcanzar cierta estabilidad en medios alcalinos el Mg(OH)₂ puede encontrarse a pH más elevados [127].



De manera similar a las reacciones que se llevan a cabo para la formación de los compuestos Zn-Ga HDL, la sal de Ga se disocia en sus respectivos iones de acuerdo con la ecuación 4.3.



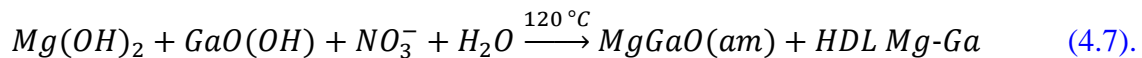
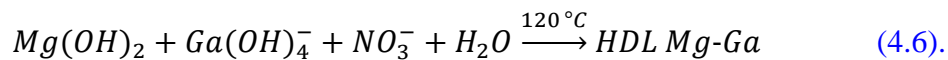
Como indican las Ecuaciones 3.8 y 3.9 del Capítulo 3, gel Ga en su forma iónica al reaccionar con una solución alcalina da lugar a la formación de aniones Ga(OH)₄⁻:



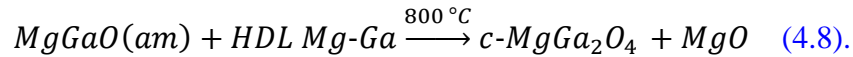
En la ecuación 4.5 se propuso que bajo condiciones de pH < 8, las especies predominantes son Mg²⁺ y α-GaO(OH), las cuales posiblemente actúan como precursores de óxidos amorfos.



Finalmente, se propuso que en el medio ocurren reacciones de precipitación-redisolución que dan lugar a la formación de distintas especies de galio como Ga(OH)₄⁻ y α-GaO(OH), mismas que al reaccionar con Mg(OH)₂ a pH > 10 actúan como precursores de del compuesto Mg-Ga HDL de acuerdo con las siguientes ecuaciones [128]:



Durante el proceso de calcinación de los materiales Mg-Ga obtenidos por coprecipitación (ecuación 4.8), los óxidos mixtos recrystalizan, al tiempo que los aniones y las moléculas de agua alojadas en la región interlaminar son removidas de la estructura Mg-Ga HDL, colapsándose las láminas tipo brucita por deshidroxilación, dando lugar a la formación de la espinela $MgGa_2O_4$ como fase mayoritaria de las muestras MG6-TT, MG8-TT, MG8-TT y MG12-TT [126]:



4.4. Propiedades ópticas

Una vez que se corroboró por DRX la obtención de $c-MgGa_2O_4$ a partir de la calcinación de las muestras preparadas por coprecipitación, se llevó a cabo la caracterización de las muestras calcinadas con el fin de determinar la influencia de sus propiedades ópticas en su desempeño fotocatalítico. Para ello se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa y los gráficos de Tauc correspondientes a las muestras calcinadas MG6-TT, MG8-TT, MG10-TT y MG12-TT que se presentan en la Figura 4.5.

El espectro de la muestra MG6-TT presenta un único borde de absorción pronunciado alrededor de 314 nm, lo que sugiere que en caso de existir una fase secundaria la fracción de ésta es mínima. Por otra parte, el espectro de la muestra MG8-TT exhibió dos bordes alrededor de 284 y 359 nm. El primero de ellos está asociado a la fase tipo espinela $MgGa_2O_4$, en tanto el segundo se atribuye a la fase minoritaria pudiéndose tratar de una solución sólida sustitucional, donde los cationes trivalentes pueden ser reemplazados por cationes Mg^{2+} en la red de la fase espinela [129]. En cuanto a los espectros de las muestras MG10-TT y MG12-TT también presentaron dos bordes de absorción, el más pronunciado se ubica alrededor de 270 nm y un segundo se encuentra localizado en 380 nm. La presencia de más un borde de asociación en las muestras MG8-TT, MG10-TT y MG12-TT revela la naturaleza polifásica de los compuestos obtenidos. Considerando las fases identificadas por DRX, los bordes localizados en 314, 284 y 270 nm se atribuyen a la transición banda-banda del $c-MgGa_2O_4$; mientras que la observada en 359 nm se sugiere corresponde a la excitación del compuesto Mg-Ga HDL [130], [131]. Por otro lado, en el caso de los bordes localizados a mayor longitud de onda (380 nm), se propone la presencia de una solución

sólida del tipo $Mg_xGa_{2-x}O_3$ [132] cuya formación se relaciona con los intermediarios generados durante la síntesis que dependen del pH de reacción. [129], [133]. Con los gráficos de Tauc que se muestran en el inserto de la Figura 4.5, fue posible estimar los valores de E_g (Tabla 4.2) para la fase predominante c - $MgGa_2O_4$.

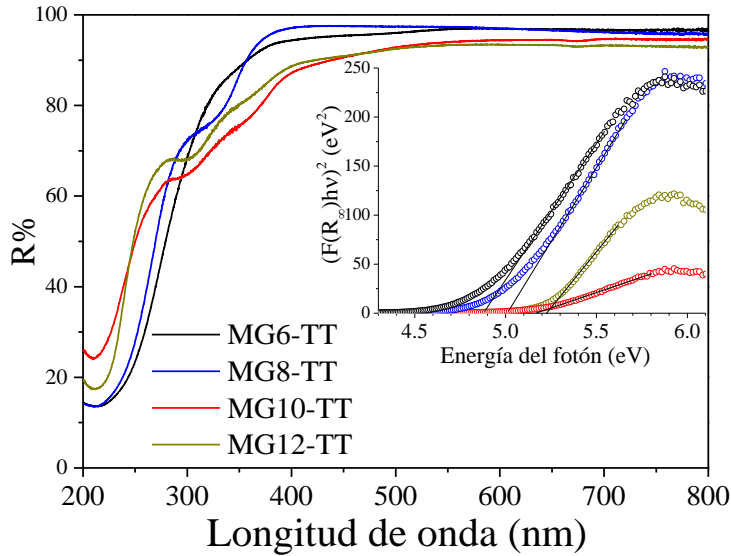


Figura 4.5. Espectros de reflectancia difusa y gráficos de Tauc (inserto) correspondientes a los productos de calcinación de las muestras Mg-Ga HDL sintetizadas a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).

Tabla 4.2. Energía de brecha prohibida (E_g) de la espinela $MgGa_2O_4$ identificada como producto de la calcinación del compuesto Mg-Ga HDL sintetizado a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).

Muestra	E_g (eV)
MG6-TT	4.87
MG8-TT	5.01
MG10-TT	5.18
MG12-TT	5.22

Las E_g estimadas para la fase c - $MgGa_2O_4$ coinciden con los valores reportados en la literatura [134], [135]. Además, se corroboran los resultados de XRD ya que se confirma la

presencia del $c\text{-MgGa}_2\text{O}_4$ como fase principal en todas las muestras. También se observa una tendencia debido al incremento de E_g conforme aumenta el pH de síntesis de las muestras tratadas. Al respecto se sugiere que podría estar relacionado con el aumento en la incorporación de cationes Mg^{2+} en sitios de Ga^{3+} de la espinela, generando transiciones electrónicas en los niveles inferiores de las bandas de conducción del Mg^{2+} [132], [136]. En cuanto a la incorporación de los cationes de Mg^{2+} se relaciona a partir del incremento del parámetro de red y el desplazamiento de los picos hacia menores ángulos tal como se observa en la [Figura 4.3](#) y la [Tabla 4.1](#). De acuerdo con el análisis de DRX se identificó la presencia de MgO en las muestras calcinadas. Sin embargo, esta fase no presenta absorción óptica en el rango analizado (200 nm – 800 nm), debido a que es un material aislante con $E_g > 7$ eV (161 nm). Por tanto, su presencia en las muestras calcinadas no influye en el análisis anterior [137].

4.5. Propiedades de textura

En la [Figura 4.6](#) se presentan las isothermas de adsorción-desorción de las muestras Mg-Ga calcinadas a 800 °C. A partir de su análisis, se determinó el área específica y el diámetro de poro de los materiales obtenidos.

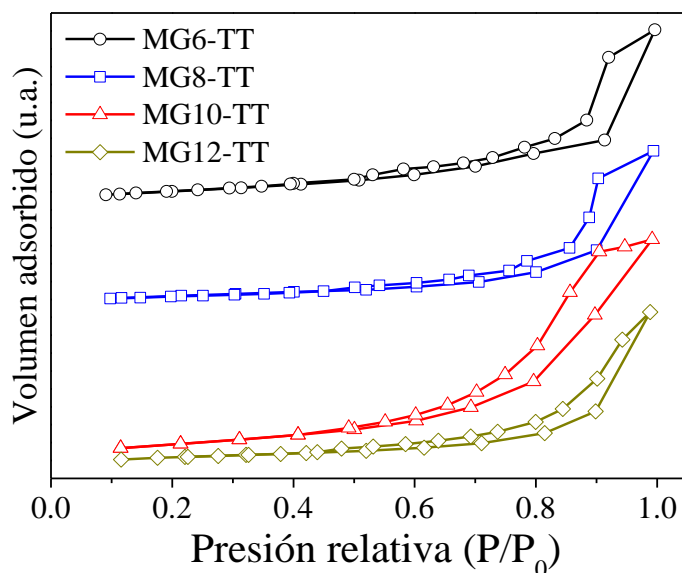


Figura 4.6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a los productos de calcinación de las muestras Mg-Ga HDL sintetizadas a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isothermas de las muestras MG6-TT, MG8-TT, MG10-TT y MG12-TT corresponden al tipo IV(a), características de materiales mesoporosos. Generalmente en estos mesoporos se llevan a cabo interacciones del tipo adsorbente-adsorbato, y procesos de condensación de las moléculas del adsorbato. En este tipo de interacciones la adsorción inicial se da como una monocapa en las paredes de los mesoporos y posteriormente se lleva a cabo un proceso de condensación en los mismos. Esto hace referencia al fenómeno que ocurre conforme el proceso de adsorción de un gas avanza de modo que los poros del sólido se llenan de líquido debido a la condensación del gas, tomando en cuenta que la condensación del gas se produce por debajo de la presión de saturación P_o del líquido. La condensación capilar generalmente va acompañada de un ciclo de histéresis, que se produce cuando la anchura de los poros no es uniforme y supera la anchura crítica del sistema de adsorción, por ejemplo, en el caso del nitrógeno los ciclos de histéresis se observan a partir de poros mayores a 4 nm [103].

En cuanto al tamaño de poro de las muestras MG6-TT, MG8-TT y MG10-TT, este se encuentra en un intervalo de 3.9 nm - 6.6 nm, tal como se indica en la [Tabla 4.3](#). Los ciclos de histéresis de las mismas se identifican como tipo H1, característico de materiales con un intervalo uniforme y estrecho de mesoporos. Es decir, se asocia a materiales con poros cilíndricos abiertos en los que puede formarse una película multicapa tras la adsorción. Mientras que la desorción puede ocurrir después del bloqueo de los poros y por cavitación debido a la geometría de los poros. El ciclo de histéresis de la muestra MG12-TT corresponde al tipo H2(b), el cual se atribuye al bloqueo de poros, incluso a pesar de que el diámetro de poro sea mayor. Lo anterior se relaciona con los tratamientos térmicos aplicados en el material [103].

Cabe mencionar que, en todos los casos, se observaron ciclos de histéresis en el intervalo de presión relativa cercano a 0.4 y 1.0 lo que se atribuye a la posible distribución múltiple de mesoporos en la muestra. De acuerdo a los reportes de otros materiales en fase espinela que presentan isothermas de adsorción tipo IV, el proceso de adsorción se asocia a materiales con morfologías irregulares que pueden formar aglomerados [138], [139]. Esto se relaciona con las micrografías de la Figura A.2 del Anexo correspondientes a la muestra MG6-TT, donde se observa la formación de aglomerados con tamaños del orden de μm .

Tabla 4.3. Área específica BET (A_{BET}) y diámetro de poro (D_{poro}) de los productos de calcinación de las muestras Mg-Ga HDL sintetizadas a pH 6 (MG6-TT), 8 (MG8-TT), 10 (MG10-TT) y 12 (MG12-TT).

Muestra	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{poro} (Å)
MG6-TT	62	39
MG8-TT	55	58
MG10-TT	55	66
MG12-TT	22	33

En lo que concierne al área específica (A_{BET}) de las muestras obtenidas por calcinación (ver Tabla 4.3), se observó una tendencia en los valores de área conforme se reduce el pH de síntesis. Teniendo en cuenta que el área fue de $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la muestra MG6-TT, para luego disminuir a $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la muestra MG12-TT. Al respecto, los valores de A_{BET} podrían estar relacionados con aspectos previos a la calcinación. Ya que se propone el aumento del tamaño de partícula de los materiales MGpH conforme aumenta el pH de preparación. Tomando como base el modelo de nucleación y crecimiento reportado por LaMer *et al.* [140], [141] donde establecen una correlación entre la concentración de precursores y las tasas de crecimiento y monodispersidad de partículas al utilizar soluciones con sulfatos. Se sugiere que, en este trabajo debido a efectos del pH (medios alcalinos) las especies de Ga presentan dificultad para precipitar, disminuyendo su disponibilidad en el medio de reacción (tal como se propone en los mecanismos de reacción de las secciones 3.3 y 4.3). Esto podría impactar en la velocidad de nucleación, es decir, se produciría un menor número de núcleos favoreciendo de esta forma el crecimiento de partículas más grandes. Contrariamente a pHs más bajos donde el Ga tiende a precipitar, podría formarse una gran cantidad de núcleos resultando en un crecimiento limitado para las partículas.

En cuanto a las muestras calcinadas MGpH-TT es posible que se mantuviera una relación entre el tamaño de las partículas de los materiales MGpH y MGpH-TT. Por lo tanto, la disminución del área específica conforme aumenta el pH de las muestras calcinadas se atribuye al probable aumento en el tamaño de las partículas [142].

De modo opuesto a los valores de A_{BET} de las muestras calcinadas, se reconoció una tendencia en el diámetro de poro en las muestras MG6-TT, MG8-TT y MG10-TT, esto podría estar relacionado con un aumento en el tamaño de las partículas; no obstante, en el caso de la disminución de D_{poro} para la muestra MG12-TT, se atribuye a la contribución del tamaño de los poros pertenecientes a ambas fases presentes en MG12-TT (MgO y c -MgGa₂O₄).

4.6. Evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de FL de muestras Zn-Ga

La actividad fotocatalítica de las espinelas MgGa₂O₄ obtenidas como producto de la calcinación de compuestos HDL se evaluó mediante la degradación de FL bajo irradiación con luz ultravioleta. Para este estudio se seleccionaron las muestras MG6-TT, MG8-TT y MG10-TT, considerando que éstas poseen mayor A_{BET} en comparación a la muestra MG12-TT, lo que podría favorecer la adsorción del contaminante sobre la superficie de los catalizadores. Asimismo, se tomó en cuenta que para este conjunto de muestras la fase mayoritaria es c -MgGa₂O₄.

Por otra parte, con el objetivo de comparar la actividad fotocatalítica de las muestras seleccionadas y un material estándar, se empleó dióxido de titanio (TiO₂ Degussa-P25) para este fin. En la [Figura 4.7](#) se presentan los espectros de absorción óptica en función del tiempo de las muestras a) MG6-TT, b) MG8-TT, c) MG10-TT y d) TiO₂ Degussa-P25.

En todos los casos se observan las dos bandas principales del FL en 210 y 270 nm. Como se mencionó en el capítulo anterior, la banda localizada en 210 nm puede traslaparse con la absorción de otros grupos cromóforos que puedan formarse en el medio, dando lugar a una sobreestimación en la determinación de la concentración de FL. Por lo que el análisis se realizó examinando la banda localizada en 270 nm.

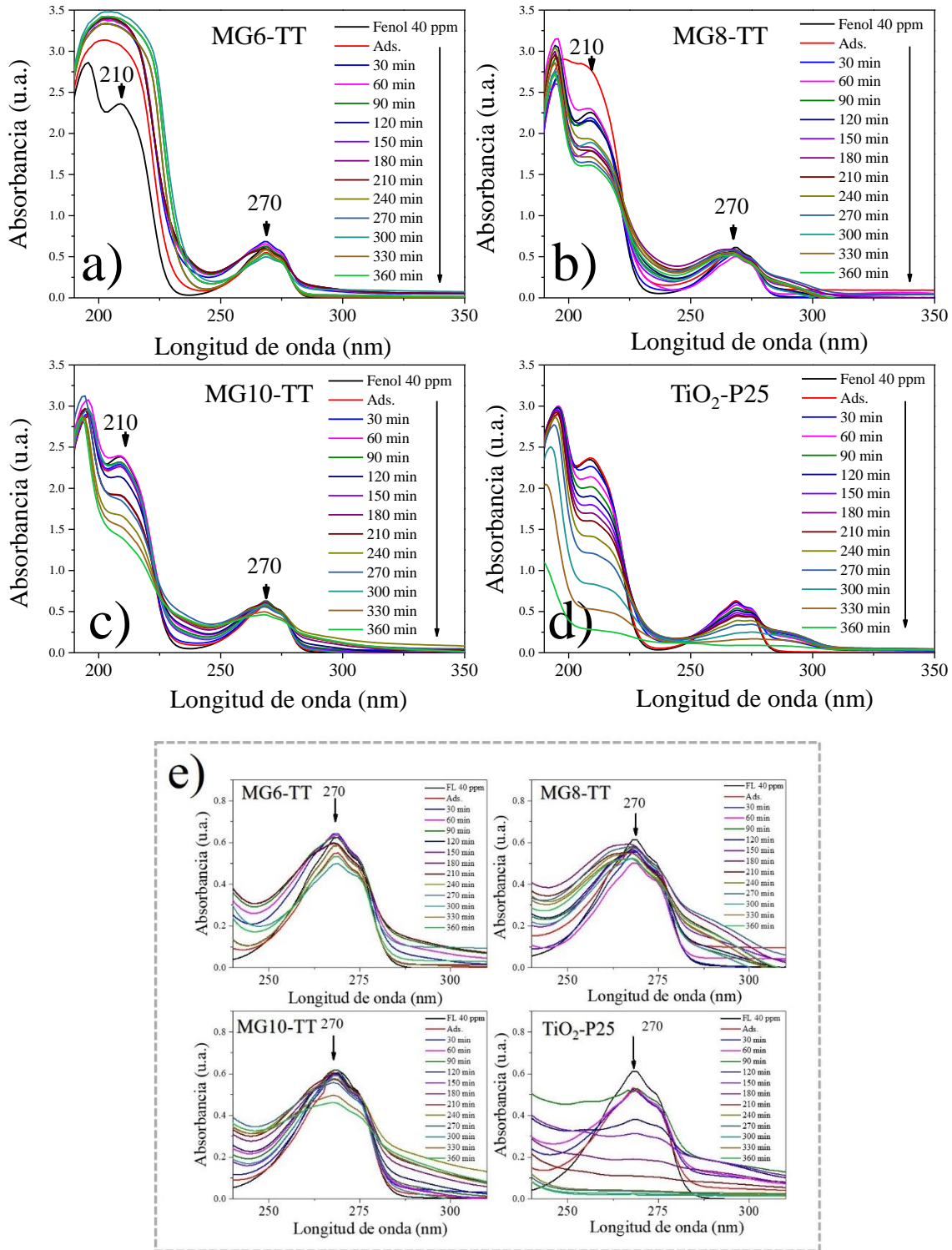


Figura 4.7. Evolución temporal de los espectros de absorción de la solución acuosa de fenol utilizando los catalizadores a) MG6-TT, b) MG8-TT, c) MG10-TT, d) TiO₂ Degussa-P25 y e) Acercamiento de los espectros de absorción de las muestras a, b, c y d, correspondiente a la banda localizada en 270 nm.

Los espectros de absorción de las diferentes muestras de MgGa_2O_4 obtenidas por calcinación indican que ninguna de ellas presenta actividad fotocatalítica considerable en la degradación de la molécula modelo. En el caso de los espectros de la muestra MG6-TT no se observó una disminución importante de la banda en 270 nm atribuible a la fotodegradación de FL, aunque el efecto hipercrómico asociado a la banda alrededor de 210 nm está presente. Esto puede deberse a la formación de conjugados por el incremento en el momento dipolar de la molécula de FL cuando el grupo cromóforo aumenta de tamaño en presencia de un auxocromo; o bien, atribuirse a la ionización de la molécula de FL, formando el ión fenóxido de alta absorción óptica. Este último proceso mediado por el fotocatalizador disperso en el medio, cuya superficie podría atraer electrones y transferirlos a las moléculas de FL adsorbidas. [109].

De manera semejante, los espectros de las muestras MG8-TT y MG10-TT no presentan una disminución considerable de la absorbancia en la banda característica del FL (270 nm), indicando inactividad de las muestras en la fotodegradación de la molécula modelo. En el caso de la muestra MG8-TT puede observarse un efecto hipercrómico durante el proceso de adsorción, el cual se relaciona con la transferencia de carga entre dos especies [143], en este caso entre el catalizador y el contaminante [143]. Los espectros de la muestra MG10-TT presentan una disminución de la absorbancia en la banda de 210 nm, misma que se sugiere corresponde a un efecto hipocrómico debido a las interacciones moleculares entre los grupos OH del FL y el catalizador.

En la [Figura 4.8](#) se muestran las curvas de concentración de FL y la cinética de degradación empleando las muestras calcinadas como materiales fotocatalizadores. En correspondencia a los espectros de absorción óptica, las tres muestras MgGa_2O_4 seleccionadas no presentaron fotoactividad considerable en la degradación de FL. En la [Tabla 4.4](#) se muestran los porcentajes de degradación de FL a diferentes intervalos de tiempo de irradiación, siendo de 14.55, 16.10 y 22.77%, para las muestras MG6-TT, MG8-TT y MG10-TT, respectivamente. Estos porcentajes fueron considerablemente inferiores en comparación con la muestra estándar (TiO_2), quien presentó una degradación del 87.6 % después de 360 min de iluminación.

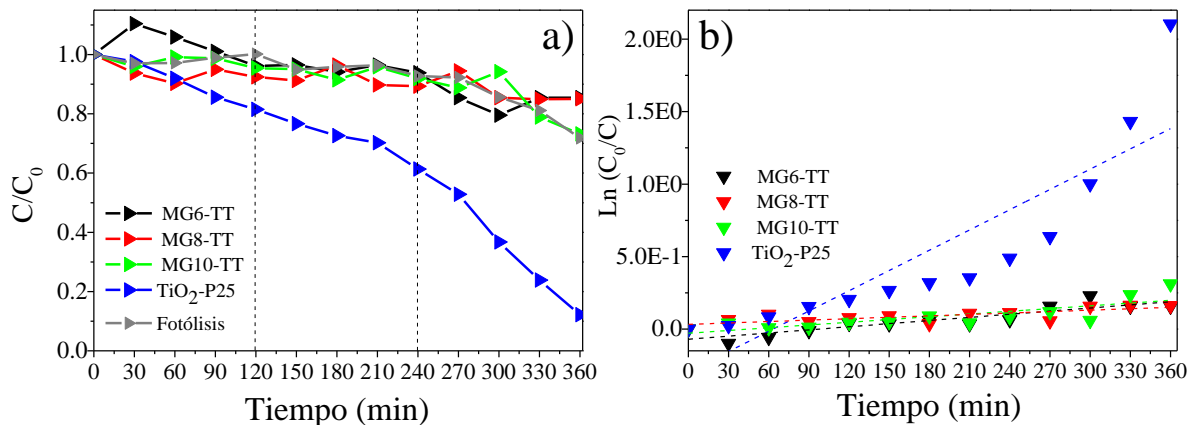


Figura 4.8. a) Curvas de degradación y b) cinética de degradación de las soluciones de Fenol empleando distintos fotocatalizadores $MgGa_2O_4$ obtenidos por el método de calcinación.

Tabla. 4.4. Porcentajes de degradación de fenol durante el proceso de adsorción, a diferentes intervalos de tiempo y valores de la constante de reacción (k) para las muestras MG6-TT, MG8-TT, MG10-TT y TiO_2 -Degussa P25.

Muestra	Degradación de Fenol (%)				
	Ads.	120 (min)	240 (min)	360 (min)	k (min^{-1})
MG6-TT	3.54(8)	4.82(1)	6.17(4)	14.55(4)	5.3×10^{-4}
MG8-TT	6.00(3)	8.81(6)	11.88(9)	16.10(2)	3.5×10^{-4}
MG10-TT	3.41(4)	3.64(1)	7.15(0)	22.77(0)	4.8×10^{-4}
TiO_2 -Degussa P25	4.4(6)	18.1(6)	38.4(0)	87.7(6)	4.2×10^{-3}
Fotólisis	-	0	7.2(1)	28.1(7)	6.8×10^{-4}

La constante de velocidad (k) para la reacción de fotodegradación del FL se calculó empleando un modelo cinético de pseudo-primer orden. Los valores obtenidos fueron 5.26×10^{-4} , 3.49×10^{-4} , 4.75×10^{-4} y $4.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para las muestras MG6-TT, MG8-TT, MG10-TT y Degussa P25, respectivamente. Dado que el valor de k se relaciona con la velocidad de reacción y con la concentración molar del contaminante, los resultados sugieren una degradación mínima de fenol en presencia de las muestras ya que la constante de velocidad es 8.8 veces mayor para el valor k

obtenido para Degussa P25 en comparación a la muestra MG10-TT. Al respecto, es posible que el área específica tenga un efecto negativo sobre la actividad fotocatalítica de las muestras, debido a la baja disponibilidad de sitios activos, impidiendo la adsorción del contaminante sobre la superficie de los materiales. [144]. No obstante, debe considerarse que los valores de los bordes de las bandas de conducción y valencia influyen en la capacidad de generación de portadores de carga, de este modo se estimaron los bordes de las bandas de valencia (E_{VB}) y conducción (E_{CB}) también conocidos como potenciales redox, a partir de las ecuaciones 4.9 y 4.10, respectivamente:

$$E_{VB} = X - E_C + 0.5E_g \quad (4.9).$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (4.10).$$

Donde X es la electronegatividad absoluta del semiconductor, E_C corresponde a la energía de los electrones libres en la escala del hidrógeno con un valor fijo de 4.5 eV y E_g es la energía de la banda prohibida del material.

De este modo los potenciales redox obtenidos para la muestra MG6-TT fueron $E_{VB}= 2.21$ y $E_{CB}=-2.65$ eV. Al respecto, el valor de E_{VB} es más negativo que el potencial redox estándar para la formación de los radicales $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ (+2.38eV), por lo que los huecos generados en la banda de valencia no pueden dar lugar a la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), [145] limitando así la actividad de fotodegradación de las muestras MG-TT.

Debido a que las muestras no presentaron actividad fotocatalítica notoria en la degradación de FL, no se considera la posible mineralización del contaminante y en consecuencia no se realizaron mediciones de carbono orgánico total presente en las soluciones.

CONCLUSIONES

Conclusiones

En este trabajo se propuso la preparación de materiales tipo-espínela (ZnGa_2O_4 y MgGa_2O_4) a partir de la descomposición térmica de arcillas aniónicas tipo hidrotalcita o HDL. Asimismo, se planteó la síntesis de estos últimos por la ruta de por coprecipitación. En este sentido, fue posible la obtención de materiales tipo-espínela Zn-Ga y Mg-Ga, siendo esta la fase predominante. En el caso de la serie de materiales Zn-Ga su producción directa se logró a partir de la síntesis por coprecipitación de las sales precursoras, lo que permitió descartar la calcinación de estos materiales. En lo que refiere a la obtención de los materiales Mg-Ga, fue necesario llevar a cabo la descomposición térmica de las muestras a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos, debido a que por DRX se observó la contribución del Mg-Ga HDL en las muestras MG6, MG8, MG10 y MG12 al presentarse la reflexión atribuida al plano (003).

A partir de los resultados de DRX, se observó la influencia del pH sobre las propiedades estructurales de las muestras de ZGpH, MGpH y MGpH-TT, siendo estas de naturaleza polifásica. La serie ZG exhibió de manera predominante la fase tipo-espínela en el intervalo de pH de 6-10, ya que los patrones indicaron que a pH 12 el HDL se presenta como fase principal. En cuanto a la serie MG (sin calcinar) se observó mayormente la obtención de una mezcla de fases ($\text{MgO}/\text{MgGa}_2\text{O}_4$) en el intervalo de pH 6-10 y la presencia del Mg-Ga HDL se observa a pH 12. La calcinación de la serie MG (6-10) (posteriormente MG-TT) condujo a la obtención de materiales tipo-espínela bien definidos.

La formación de materiales polifásicos indica que el pH tiene un efecto importante en el mecanismo de formación, ya que el pH del medio de reacción está ligado a la solubilidad y a los procesos de hidrólisis de los precursores metálicos. Esto dio lugar a la generación de especies mono y polinucleares que favorecieron la formación de los materiales ZnGa_2O_4 , Zn-Ga HDL, ZnO y Mg-Ga HDL. Asimismo, el rendimiento de los productos de reacción fue mayor para las muestras ZG6 y MG6 (50.8% y 60%, respectivamente), debido a la precipitación de núcleos de $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{GaO}(\text{OH})$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Contrariamente el aumento del pH redujo el rendimiento de los productos lo que se atribuye a la redisolución de las especies de Ga.

Las propiedades ópticas de las muestras ZG6, ZG8 y ZG10 se vieron influenciadas por el pH de síntesis, ya que se corroboró la presencia de fases cristalinas secundarias (Zn-Ga-HDL, ZnO y $Zn_{2x}Ga_{2-2x}O_{3+x}$). Además, los valores de E_g exhibieron un aumento conforme disminuyó el pH de síntesis lo que se atribuyó a la presencia de defectos cristalinos (posiblemente a vacancias de oxígeno y a defectos sustitucionales de los iones de Ga^{3+} y Zn^{2+}). En el caso de las muestras MG6-TT, MG8-TT y MG10-TT se observó un comportamiento opuesto, ya que al aumentar el pH de síntesis hubo un incremento de E_g sugiriendo que una mayor disponibilidad de Mg a pHs mayores contribuye con el aumento de E_g .

De manera similar el área específica mostró variaciones atribuidas a la influencia del pH. Esto fue evidente en el caso de las muestras ZG6, ZG8, ZG10, MG6-TT, MG8-TT, MG10-TT y MG12-TT donde se observa una disminución del área al aumentar el pH de síntesis. Lo cual podría asociarse a tamaños de partícula mayores obtenidos a pH altos, excepto en el caso de la muestra ZG12 donde podría existir una variación del tamaño de partícula, debido a la fase HDL. De este modo se comprobó que las propiedades de los materiales pueden ser modificadas ajustando el pH de síntesis.

Las fases cristalinas, la energía de brecha prohibida, el área específica de los materiales; así como, la naturaleza de la superficie donde ocurre el proceso catalítico son factores que intervienen el desempeño de un fotocatalizador. En este sentido se determinó que las muestras ZG6, ZG8 y ZG10 mostraron actividad en la fotodegradación de FL. La muestra ZG6 presentó la mayor velocidad de degradación, siendo capaz de degradar el 98.1% del contaminante disuelto en la solución acuosa. Sí bien los valores de COT indican la mineralización del contaminante, estos se atribuyen a posibles errores durante la medición de las alícuotas. No obstante, en el caso de la muestra ZG10 los resultados de UV-Vis y las mediciones de COT evidencian su efectividad en la degradación y mineralización de FL. La actividad degradativa de la muestra ZG6 se asocia principalmente a su área específica, por lo que un mayor número de moléculas de FL podrían ser fisorbidas en la superficie del catalizador. Contrariamente los materiales de la serie MGpH-TT presentaron áreas específicas menores en comparación a las muestras ZGpH. Y posterior a la evaluación de su actividad fotocatalítica exhibieron bajos porcentajes de degradación comparables a los obtenidos durante el proceso de fotólisis (28.1%).

ANEXO



A.1. Microscopía electrónica de barrido para muestras sin calcinar

En la [Figura A.1](#) se muestran las micrografías SEM de los materiales sintetizados a pH 6, 8, 10 y 12 por la ruta de coprecipitación.

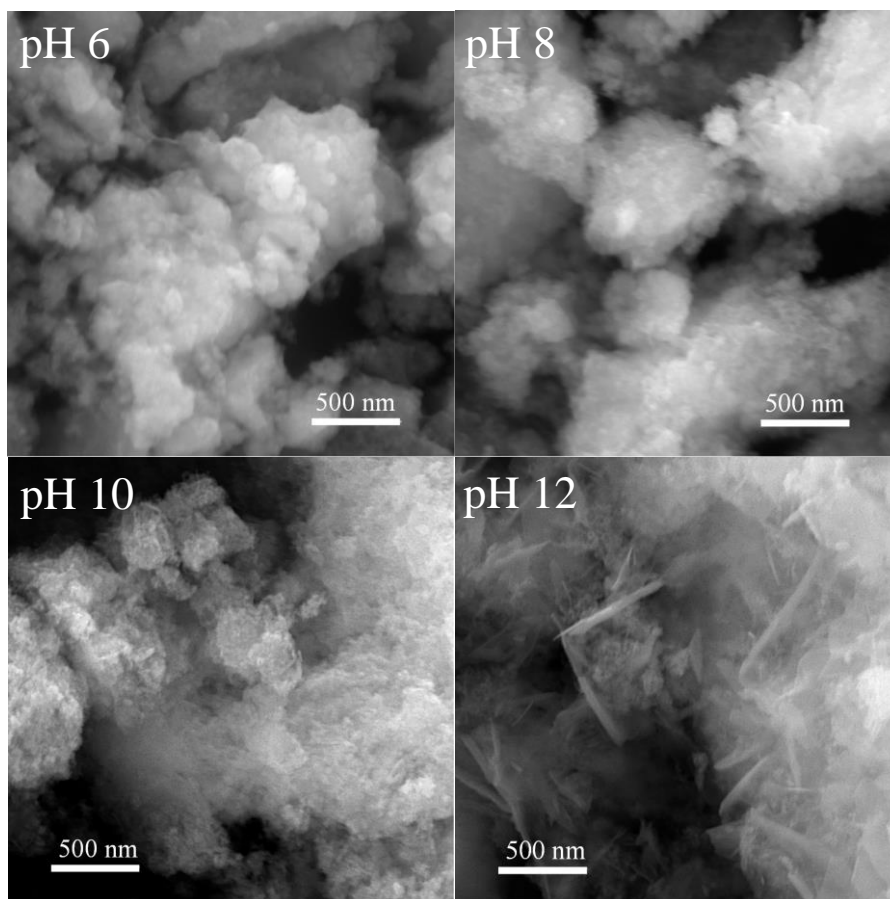


Figura A.1. Micrografías SEM correspondientes a las muestras ZG6, ZG8, ZG10 y ZG12.

En el caso de la muestra obtenida a pH 6 se observa la formación de aglomerados irregulares de partículas cuasiesféricas con un promedio de tamaño de 78 nm, mismas que se atribuyen a la fase espinela del galato de zinc. De manera similar se presenta la formación de aglomerados para las muestras a pH 8 y 10; sin embargo, se observa que las partículas que los conforman son de menor tamaño. Cabe resaltar que en la muestra a pH 10 se identificaron varias partículas similares a láminas, mientras que en la micrografía de la muestra a pH 12, se observan aglomerados de partículas con estructuras laminares cuyas longitudes están alrededor de los 380 nm. Las estructuras alargadas se asocian con el hábito característico de los cristales de las hidrotalcitas

[146]. Por lo que se puede deducir que las imágenes SEM permiten corroborar la transición progresiva de las estructuras tipo espinela a la fase hidrotalcita.

Posteriormente se obtuvo la micrografía de la muestra MgGa_2O_4 preparado a pH 6 y calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ que se observa en la [Figura A.2](#).

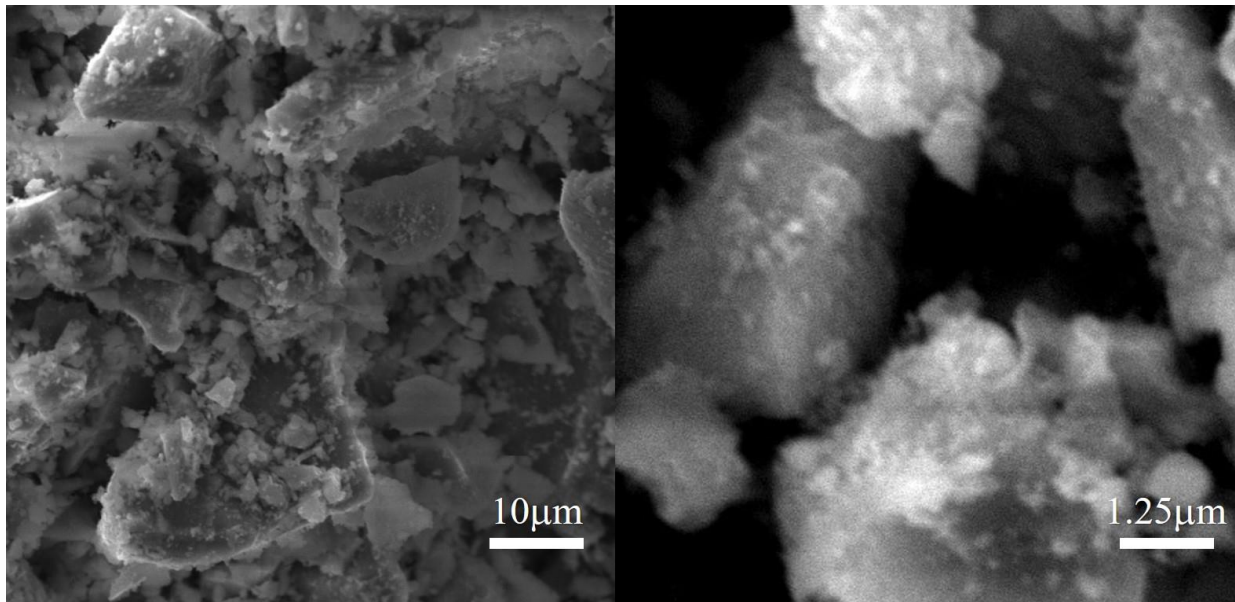


Figura A.2. Micrografía SEM correspondiente a la muestra Mg-Ga obtenida por coprecipitación a pH 6 y calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

En la [Figura A.2](#) se observan aglomerados polidispersos con tamaños en el orden de micras que están conformados por partículas con morfología irregular de menor tamaño. La formación de aglomerados podría relacionarse con la disminución en el área específica de la muestra MG6-TT.

REFERENCIAS

- [1] Organización Mundial de la Salud. 2017. “2100 millones de personas carecen de agua potable en el hogar y más del doble no disponen de saneamiento seguro”. Última modificación el 12 de julio de 2017. <https://www.who.int/es/news/item/12-07-2017-2-1-billion-people-lack-safe-drinking-water-at-home-more-than-twice-as-many-lack-safe-sanitation>.
- [2] Haseena M, Faheem Malik M, Javed A, Arshad S, Asif N, Zulfiqar S, Hanif J. Water pollution and human health, *Environ Risk Assess Remediat*. 2017;1(3):16-19.
- [3] Harper, D. *Eutrophication of Freshwaters*. 1st ed. Netherlands, Springer; 1992
- [4] Chaudhry FN, Malik MF. Factors Affecting Water Pollution: A Review, *J Ecosyst Ecography*, 2017, 225:1-3.
- [5] Prabhu RN, Lakshmipraba J. Persistent Organic Pollutants (Part I): The “Dirty Dozen” Sources and Adverse Effects. In: Vasanthi, M., Sivasankar, V., Sunitha, T.G. (eds.) *Organic Pollutants. Emerging Contaminants and Associated Treatment Technologies*. Springer, 2022. p. 29-57.
- [6] Mainali K. Phenolic Compounds Contaminants in Water: A Glance, *Cur Trends Civil & Struct Eng*. 2020. 4(4): CTCSE.MS.ID.000593.
- [7] de Anda J, Shear H. Sustainable Wastewater Management to Reduce Freshwater Contamination and Water Depletion in Mexico. *Water* 2021, 13(16), 2307.
- [8] “Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua”. NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021, DOF: 02/05/2022.
- [9] “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos que debe someterse el agua para su potabilización”. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, DOF: 31/12/1969.
- [10] “Bienes y servicios. Agua purificada envasada”. Proyecto de Norma Oficial Mexicana NOM-041-SSA1-1993, DOF: 16/05/1994.
- [11] Carrillo Cedillo EG. Evaluación de fenol y clorofenoles en agua purificada [Tesis de doctorado]. Baja California: Universidad Autónoma de Baja California; 2008. Recuperado a partir de: <https://repositorioinstitucional.uabc.mx/entities/publication/d10b8369-6526-4cea-94e9-fe73d9413d45>
- [12] U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Phenol. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.
- [13] Hanafi MF, Sapawe N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Mater. Today: Proc*. 2020, 31, A141-A150.

- [14] Wallace J. Phenol. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Ltd. 2000. p. 1-11.
- [15] Soto-Hernández M; Palma-Tenango M, Garcia-Mateos MR. Phenolic Compounds: Natural Sources, Importance and Applications. Sobiesiak M. (eds) Chemical Structure of Phenols and Its Consequence for Sorption Processes. IntechOpen, 2017, p. 4-28.
- [16] Zhang L, Peslherbe GH, Muchal HM. Ultraviolet Absorption Spectra of Substituted Phenols: A Computational Study. Photochem Photobiol. 2006, 82: 324-331.
- [17] Aluker NL, Lavrentieva AL, Suzdaltseva YM. Direct Optical Research Methods in the Analytics of Phenol, Opt Spectrosc. 2020, 12, 422–42.
- [18] Mohammadi S, Kargari A, Sanaeepur H, Abbassian K, Najafi A, Mofarrah E. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review, Desalin. Water Treat. 2014, 1-20.
- [19] Castañeda Jiménez AC. Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de aguas de la industria del petróleo. [Especialización en Recursos Hidráulicos y Medio Ambiente], Colombia: Escuela Colombiana de ingeniería Julio Garavito. 2014 Recuperado a partir de: <https://repositorio.escuelaing.edu.co/handle/001/84>.
- [20] Fujishima A, Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature, 1972, 7(238):37-38.
- [21] Zhu S, Wang D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1700841.
- [22] Grimes N W. The spinels: versatile materials. Phys Technol. 1975,6 (22): 22-27.
- [23] Zhao Q, Yan C, Chen C, Chen J. Spinel: controlled preparation oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. Chem Rev. 2017, 117(15):10121-10211.
- [24] Zhuang Y, Ueda J, Tanabe S. Enhancement of Red Persistent Luminescence in Cr³⁺-Doped ZnGa₂O₄ Phosphors by Bi₂O₃ Codoping. Appl. Phys. Express. 2013, 6(5):52602.
- [25] Tatarchuk T, Al-Najar B, Bououdina M, Ahmed MAA. Catalytic and Photocatalytic Properties of Oxide Spinel. In: Martínez, L., Kharissova, O., Kharisov, B. (eds) Handbook of Ecomaterials. Springer, Cham. 2019, p. 1723-1736.
- [26] Uchaker E, Cao GZ. The Role of Intentionally Introduced Defects on Electrode Materials for Alkali-Ion Batteries. Chem. Asian J. 2015, 10, 1608-1617.
- [27] Huang PH, Shen YC, Tung CY, Huang CY, Tan CS, Horng RH. Energy-Saving ZnGa₂O₄ Phototransistor Improved by Thermal Annealing. ACS Appl. Electron. Mater. 2020, 2(11):3515–3521.
- [28] Nathiya D, Alhaji NMI, Jahangir ARM, Fathima MI, Gatashah MK, Hatamleh AA, Zehra S, Ayeshamariam A. Synthesis and characterization of ZnGa₂O₄ composites and its photocatalytic properties for energy applications, Environ Res. 2022, 204, 112073.

- [29] Li D, Wang Y, Xu K, Zhao H, Hu Z. Persistently luminescent and photocatalytic properties of ZnGa₂O₄ phosphors, *Mater Res Express*. 2015, 2, 046202.
- [30] Sickafus KE, Wills JM, Grimes NW. Structure of Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, 82 (12):3279-3292.
- [31] Nishikawa S. Structure of some Crystals of Spinel Group. *Proc. Math. Phys. Soc. Tokyo*. 1915, 8 (7), 199-209.
- [32] Hsu KH, Yang MR, Chen KS. A study of phosphor prepared by the solid method. *J Mater Sci Mater Electron*. 1998, 9, 283-288.
- [33] Kumagai I, Asano R, Nakanishi T, Hashikami K, Tanaka S, Badran A, Sanada H, Umetsu M. Integration of PEGylation and refolding for renaturation of recombinant proteins from insoluble aggregates produced in bacteria—application to a single-chain Fv fragment. *J. Biosci. Bioeng.* 2010, 109, 447–452.
- [34] Li D, Wang Y, Xu K, Zhao H, Hu Z. Persistent luminescent and photocatalytic properties of Zn_xGa₂O_{3+x} (0.8 ≤ x ≤ 1) phosphors. *RSC Advances*, 2015, 5(27):20972–20975.
- [35] Zhang W, Zhang J, Lan X, Chen Z, Wang T. Photocatalytic performance of ZnGa₂O₄ for degradation of methyl blue and its improvement by doping with Cd, *Catal Comm.* 2010,11, 1104-1108.
- [36] Liu Z, Hu P, Jing X and Wang L. Luminescence of native defects in MgGa₂O₄, *J. Electrochem Soc.* 2009, 153(1):H43-H46.
- [37] Basvaraju N, Sharma S, Bessiere A, Viana B, Gourier D, Priolkar KR. Red persistent luminescence in MgGa₂O₄ Cr³⁺; a new phosphor for in vivo imaging, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013, 46, 375401.
- [38] Galazka Z, Klimm D, Irmscher K, Uecker R, Pietsch M, Bertram R, Naumann M, Albrecht M, Kwasniewski A, Schewski R, Bickermann M. MgGa₂O₄ as a new wide bandgap transparent semiconducting oxide: Growth and properties of bulk single crystals, *Phys. Status Solidi A*. 2015, 1-6.
- [39] Chandrasekaran S, Bowen C, Zhang P, Li Z, Yuan Q, Ren X, Deng L. Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO₂ reduction and photoelectrochemical water splitting, *J Mater Chem. A*, 2018, 4(1):1-72.
- [40] Feng P, Zhao J, Zhang J, Wei Y, Wang Y, Li H, Wang Y. Long persistent photocatalysis of magnesium gallate nanorodes, *J. Alloy Compd.* 2017, 25(695):1884-90.
- [41] Matsui H, Xu CN, Akiyama M, Watanabe T. Strong Mechanoluminescence from UV-Irradiated Spinels of ZnGa₂O₄: Mn and MgGa₂O₄:Mn, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000, 39, 6582–6586.
- [42] Xie RJ, Hirotsuki N, Li Y, Takeda T. Rare-Earth activated nitride phosphors: synthesis, luminescence and applications, *Mater.* 2010, 2, 3777-3793.
- [43] Hirano M. Hydrothermal synthesis and characterization of ZnGa₂O₄ spinel fine particles, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 469-472.

- [44] Sakka S. Sol–Gel Process and Applications, Somiya S. (eds) Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition), Academic Press, 2013, p. 883-910.
- [45] Ivanov S. Chapter 7, Multiferroic complex metal oxides: Main features of preparation, structure, and properties, Das TP, Sanyal B, Eriksson O. (eds). Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems, Elsevier, 2012, p. 163-238.
- [46] Tamrakar RK, Bisen DP, Brahme N. Comparison of photoluminescence properties of Gd₂O₃ phosphor synthesized by combustion and solid state reaction method, J Rad Res Appl Sci. 2014, 7(4):550-559.
- [47] Tong J, Clark D, Hoban M, O’Hayre R. Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics, Solid State Ion. 2010, 181, 496–503.
- [48] O’Hare D. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001, (Second Edition), p. 3989-3992.
- [49] Feng SH, Li GH. Chapter 4 Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, Xu R, Xu Y. (eds). Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition), Elsevier, 2017, p. 73-104.
- [50] Venturini J, Mallmann Tonelli A, Bender Wermuth T, Sun Zampiva RY, Arcaro S, Da Cas Viegas A, Pérez Bergmann C. Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄): A pathway to switching the inversion degree of spinels, J Magn Magn Mater. 2019, 482, 1-8.
- [51] Bolla GR, Mukherjee D, Reddy BM. Chapter 1-Novel approaches for preparation of nanoparticles, Ficaí D, Grumezescu AM. (eds). In Micro and Nanostructures for Novel Therapy, Elsevier, 2017, p. 1-36.
- [52] Phulé PP, Wood TE. Ceramics and Glasses, Sol–Gel Synthesis of, Jürgen Buschow KH, Cahn RW, Flemings MC, Ilshner B, Kramer EJ, Mahajan S, Veyssiére P. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 2001, p. 1090-1095.
- [53] Hirano M, Okumura S, Hasegawa Y, Inagaki M. Direct precipitation of spinel type oxide ZnGa₂O₄ from aqueous solutions at low temperature below 90°C. Int J Inorg Mater. 2001,3, 797–801.
- [54] Zou L, Xiang X, Wei M, Li F, Evans DG. Single-Crystalline ZnGa₂O₄ Spinel Phosphor via a Single-Source Inorganic Precursor Route. Inorg Chem. 2008,47(4):1361–1369.
- [55] Elhalil A, Farnane M, Machrouhi A, Mahjoubi FZ, Elmoubarki R, Tounsadi H, Barka N. Effects of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants. J Sci: Adv Mater Devices, 2018, 3(2):188–195.
- [56] Mishra M, Bora JJ, Goswamee RL. Improvement of the mechanical strength of alumina preforms by coating with montmorillonite/LDH gels. Appl Clay Sci. 2011, 53(1):8–14.
- [57] Valente JS, Hernandez-Cortez J, Cantú MS, Ferrat G, López-Salinas E. Calcined layered double hydroxides Mg–Me–Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. Catal Today, 2010, 150(3-4):340–345.

- [58] Aramendía MA, Avilés Y, Borau V, Luque JM, Marinas JM, Ruiz JR, Urbano FJ. Thermal decomposition of Mg/Al and Mg/Ga layered-double hydroxides: a spectroscopic study. *J Mater Chem.* 1999, 9(7):1603–1607.
- [59] Valcheva Traykova ML, Davidova NP. Thermal decomposition of Mg, Al-hydrotalcite material. *J. Mater Sci.* 1993 (28):2157-62.
- [60] Martínez DR, Carbajal GG. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en Nanotecnología, *Avances en Química*, 2012,7(1):87-99.
- [61] Braterman PS, Xu ZP, Yarberrry F. Layered Double Hydroxides (LDHs), Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK. (eds) *Handbook of Layered Materials*, New York, USA: Marcel Dekker, Inc. 2004, pp. 373-474
- [62] Wijitwongwan R, Intasa-ard S, Ogawa M. Preparation of Layered Double Hydroxides toward Precisely Designed Hierarchical Organization, *Chem Engineering* 2019, 68(3):1-22.
- [63] Belloto M, Rebours B, Clause O, Lynch J. Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 8535-8542.
- [64] Reichle WT. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ion* 1986, 22(1):135-141.
- [65] Sato T, Fujita H, Endo T, Shimada M. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties, *Reactivity of Solids*, 1988, 5, 219-228.
- [66] Geetanjali M, Barsha D, Sony P. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl Clay Sci.* 2018, 153, 172–186.
- [67] López Salinas E, Torres García E, García Sánchez M. Thermal behavior of hydrotalcite-like $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_2)_{x/2}mH_2O$ as function of gallium content, *J Phys Chem Solids*, 1997, 6(58):919-25.
- [68] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-Type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal Today*, 1991, 11, 173-301.
- [69] Roelofs JCAA, van Bokhoven A, van Dillen AJ, Geus JW, Jong KP. The Thermal Decomposition of $Mg \pm Al$ Hydrotalcites: Effects of Interlayer Anions and Characteristics of the Final Structure, *Chem Eur J.* 2002, 8(24):5771-5779.
- [70] He J, Wei M, Li B, Kang Y, Evans DG, Duan X. Capítulo de libro. Preparation of Layered Double Hydroxides. In Duan X, Evans DG. (eds). *Layered Double Hydroxides. Struct Bond.* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 89-119.
- [71] Tonelli D, Gualandi I, Musella E, Scavetta E. Synthesis and Characterization of Layered Double Hydroxides as Materials for Electrocatalytic Applications. *Nanomaterials (Basel)*. 2021,11(3):725.
- [72] Cruz IF, Freire C, Araújo JP, Pereira C, Pereira AM. Chapter 3 - Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future, El-Gendy AA, Barandiarán JM, Hadimani RL. (eds) *In Micro and Nano Technologies, Magnetic Nanostructured Materials*, Elsevier, 2018, p. 59-116.

- [73] Athar T. Chapter 17 - Smart precursors for smart nanoparticles. Ahmed W, Jackson MJ. (eds). In *Micro and Nano Technologies, Emerging Nanotechnologies for Manufacturing (Second Edition)*, William Andrew Publishing, 2015, p. 444-538.
- [74] Bukhtiyarova MV. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J Solid State Chem.* 2019, 269, 494-506.
- [75] Shanmuganathan K. *Polymer Green Flame Retardants Layered Double Hydroxides.* 2014, 675–707.
- [76] Suárez-Quezada M, Romero-Ortiz G, Samaniego-Benítez JE, Suárez V, Mantilla A. H₂ production by the water splitting reaction using photocatalysts derived from calcined ZnAl LDH. *Fuel*, 2019, 240, 262–269.
- [77] Dias YR, Perez-Lopez OW. CO₂ methanation over Ni-Al LDH-derived catalyst with variable Ni/Al ratio. *J of CO₂ Utilization*, 2023, 68, 102381.
- [78] Auwalu A, Linlin T, Ahmad S, Hongying Y, Zhenan J, Song Y. Preparation and application of metal ion-doped CoMgAl-hydrotalcite visible-light-driven photocatalyst. *Int. J. Ind. Chem.* 2019,10, 121-131.
- [79] Furnis BS, Hannaford AJ, Smith PWG Tatchell AR. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th Edition. Prentice Hall, 1996, p.1-1451.
- [80] Thomas S, Thomas R, Zachariah AK, Mishra RK. *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, in: Thomas S, Thomas R, Zachariah AK, Mishra RK (eds.), *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, p. 432.
- [81] Bishnoi A, Kumar S, Joshi N. Chapter 9 - Wide-Angle X-ray Diffraction (WXR): Technique for Characterization of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites. Thomas S, Thomas R, Zachariah AK, Mishra RK (eds.) In *Micro and Nano Technologies, Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, Elsevier, 2017, p. 313-337.
- [82] Martínez Goyeneche L. Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X [Tesis para obtener el grado en Física], Santander, España: Universidad de Cantabria; 2018. Recuperado a partir de: <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/15651>.
- [83] Escobedo-Morales A, Ruiz-López II, Ruiz-Peralta ML, Tepech-Carrillo L, Sánchez-Cantu M, Moreno-Orea JE. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. *Heliyon* 2019, 5, e01505.
- [84] Gregg SJ, Sing KSW. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press Inc. London, 1982, p. 1-297.
- [85] Yurdakal S, Garlisi C, Özcan L, Bellardita M, Palmisano G. Chapter 4 - (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. Marci G, Palmisano L. (eds). *Heterogeneous Photocatalysis*, Elsevier, 2019, p. 87-152.

- [86] Mechanisms of UV stabilization. Wypych G. (eds). Handbook of UV Degradation and Stabilization, ChemTec Publishing, 2015, p. 37-65.
- [87] Abdulhamid AAM; Salaheldin E, Mohamed M, Mohamed O, Abdulazeez A, Abdulwahab A. Determination of the total organic carbon (TOC) based on conventional well logs using artificial neural network. Intl J Coal Geology, 2017, 179, 72-80.
- [88] Thomas GS, Kamath PV. The layered double hydroxide (LDH) of Zn with Ga: Synthesis and reversible thermal behaviour, Solid State Sci. 2006, 8, 1181–1186.
- [89] Chung Y, Lee CW. Electrochemistry of Gallium, J. Electrochem. Sci. Technol. 2013, 4, 1-18.
- [90] Hu Y, Wei L, Zuo J, Sun D, Jiang C, Fu Y. Zinc-rich $Ga_{1-x}Zn_xN_{1-x}O_x$ solid solutions with tunable composition prepared from a constant-pH coprecipitation method, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017, 207, 012006.
- [91] Wang M, Zhou Y, Zhang Y. From $Zn(OH)_2$ to ZnO: a study on the mechanism of phase transformation. CrystEngComm, 2011, 13, 6024-6026.
- [92] Hirano M, Okumura S, Hasegawa Y, Inagaki M, Direct Precipitation of Spinel-Type $Zn(Fe, Ga)_2O_4$ Solid Solutions from Aqueous Solutions at 90°C: Influence of Iron Valence of Starting Salt on Their Crystallite Growth, Journal of Solid State Chemistry, 2002, 168, 5–10.
- [93] Shang Y, Kundu D. Understanding and Performance of the Zinc Anode Cycling in Aqueous Zinc-Ion Batteries and a Roadmap for the Future Batter Supercaps, 2022, 5, e202100394.
- [94] Baes CF, Mesmer RE. The hydrolysis of cations, Wiley, 1986, p. 313.
- [95] Avivi S, Mastai Y, Hodes G. Gedanken A. Sonochemical Hydrolysis of Ga^{3+} Ions: Synthesis of Scroll-like Cylindrical Nanoparticles of Gallium Oxide Hydroxide J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 4196-4199.
- [96] Gomes Miranda G, de Sousa e Silva RL, dos Santos Pessoni HV, Franco A. Raman spectroscopy study of Ga-doped ZnO ceramics: An estimative of the structural disorder degree. Phys B Condens Matter. 2021, 606, 4127726.
- [97] Moezzi A. Lee PS, McDonagh AM, Cortie MB. On the thermal decomposition of zinc hydroxide nitrate, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. J Solid State Chem, 2020. 286, 121311.
- [98] López-Salinas E, García-Sánchez M, Montoya JA, Acosta DR, Abasolo JA, Schifter I. Structural Characterization of Synthetic Hydrotalcite-like $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2](CO_3)_x/2mH_2O$, Langmuir, 1997, 13, 4748-4753.
- [99] Lee YE, Norton DP, Budai JD, Wei Y. Enhanced ultraviolet photoconductivity in semiconducting $ZnGa_2O_4$ thin films. J Appl Phys. 2001, 90, 3863–3866.
- [100] Safeera TA, Khanal R, Medvedeva JE, Martinez AI, Vinitha G, Anila EI. Low temperature synthesis and characterization of zinc gallate quantum dots for optoelectronic applications. J Alloys Compd. 2018, 740, 567-673.

- [101] Degen A, Kosec M. Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution, *J Eur Ceram.* 2000, 20(6):667-673.
- [102] Kawamura S, Puscasu MC, Yoshida Y, Izumi Y, Carja G. Tailoring assemblies of plasmonic silver/gold and zinc–gallium layered double hydroxides for photocatalytic conversion of carbon dioxide using UV–visible light. *Appl Catal A Gen.* 2015, 504, 238–247.
- [103] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem.* 2015, 87(9-10):1051–1069.
- [104] Yang X, Ma J, Guo R, Fan K, Xue P, Wang X, Sun H, Yang Q, Lai X. Ordered mesoporous $ZnGa_2O_4$ for photocatalytic hydrogen evolution. *Mater. Chem. Front.* 2021, 5, 5790–5797.
- [105] Hirano M, Sakaida N. Hydrothermal Synthesis and Low-Temperature Sintering of Zinc Gallate Spinel Fine Particles. *J Am Ceram Soc.* 2002, 85, 1145–1150.
- [106] Zeng C, Hu T, Hou N, Liu S, Gao W, Cong R, Yang T. Photocatalytic pure water splitting activities for $ZnGa_2O_4$ synthesized by various methods. *Mater Res Bull.* 2015, 61, 481–485.
- [107] Andrade AB, Ferreira NS, Valerio MEG. Particle size effects on structural and optical properties of BaF_2 nanoparticles, *RSC Adv.*, 2017,7, 26839-26848.
- [108] Jordens J, Canini E, Gielen B, Van Gerven T, Braeken L. Ultrasound Assisted Particle Size Control by Continuous Seed Generation and Batch Growth. *Crystals*, 2017, 7, 195.
- [109] Dearden J.C., Forbes, W.F. Light absorption studies part xiv. the ultraviolet absorption spectra of phenols, *Can. J. Chem.* Vol. 37 (1959)
- [110] Rendon Enriquez IN. Tratamiento y caracterización electroquímica de electrodos de óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO) y su aplicación en electrodescontaminación de fenol en agua [Tesis de maestría] Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México; 2013. Recuperado a partir de: <http://rdu.iquimica.unam.mx/handle/20.500.12214/703>.
- [111] Soltani T, Entezari MH. Solar-Fenton catalytic degradation of phenolic compounds by impure bismuth ferrite nanoparticles synthesized via ultrasound. *Chem Eng.* 2016, 251, 207-216.
- [112] Barreto RC, Canuto S. Characterization and spectroscopic analysis of phenol–ethanol hydrogen bonded clusters, *Chem Phys Lett.* 2010, 496(4–6):236-242 .
- [113] Seftel M, Puscasu MC, Mertens M, Cool P, Carja G. Assemblies of nanoparticles of CeO_2 – $ZnTi$ -LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation, *Appl Catal B: Env.* 2014, (150–151):157-166.
- [114] Valdés C, Alzate-Morales J, Osorio E, Villaseñor J, Navarro-Retamal C. A characterization of the two-step reaction mechanism of phenol decomposition by a Fenton reaction, *Chem Phys Lett.* 2015, 640, 16-22.

- [115] Dang TTT, Le STT, Channei D, Khanitchaidecha W, Nakaruk A. Investigation of Intermediate Compounds of Phenol in Photocatalysis Process, *Int J Chem Eng Appl*. 2016, 7, 273-276.
- [116] Ren YZ, Wu ZL, Franke M, Braeutigam P, Ondruschka B, Comeskey DJ, King PM. Sono-electrochemical degradation of phenol in aqueous solutions, *Ultrason Sonochem*. 2013, 20, 715-721.
- [117] Kumar S, Surendar T, Kumar B, Baruah A, Shanker V. Synthesis of highly efficient and recyclable visible-light responsive mesoporous g-C₃N₄ photocatalyst via facile template-free sonochemical route. *RSC Advances*, 2014, 4(16): 8132-8137.
- [118] Zhang, L.; Dai, C.; Zhang, X.-X.; Liu, Y.-N.; Yan, J.-H. Preparation and photocatalytic performance of ZnO/ZnGa₂O₄ composite microspheres. *J. Cent. South Univ*. 2016, 23, 3092–3099.
- [119] Tan XQ, Ng SF, Mohamed AR, Ong WJ. Point-to-face contact heterojunctions: Interfacial design of 0D nanomaterials on 2D g-C₃N₄ towards photocatalytic energy applications. *Carbon Energy*, 2022, 4, 665–730.
- [120] Hatch B. Gallium(III) Ion Hydrolysis under Physiological Conditions. *Bull Korean Chem Soc*. 2008, 2(29):372-376.
- [121] Sato T, Nakamura T. Studies of the Crystallisation of Gallium Hydroxide Precipitated from Hydrochloric Acid Solutions by Various Alkalis, *J Chem Tech Biotechnol*. 1982, (32):469-475.
- [122] Ross GJ, Kodama H. Properties of a synthetic magnesium-aluminium carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminium double hydroxide, manasseite and hydrotalcite. *Am. Mineral*. 1967, 52, 1036-1047.
- [123] Rudolph WW, Pye CC. Gallium(III) hydration in aqueous solution of perchlorate, nitrate and sulfate. Raman and 71-Ga NMR spectroscopic studies and ab initio molecular orbital calculations of gallium(III) water clusters, *Phys Chem Chem Phys*. 2002,4, 4319-4327.
- [124] Singh LK, Bhaduria A, Jana S. Effect of Sintering Temperature and Heating Rate on Crystallite Size, Densification Behaviour and Mechanical Properties of Al-MWCNT Nanocomposite Consolidated via Spark Plasma Sintering. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 2018, 31, 1019–1030.
- [125] Mohammed MA, Uday MB, Izman S. Effects of calcination temperature and time on the Ca₃Co₄O₉ purity when synthesized using starch-assisted sol-gel combustion method, *J Adv Ceram*. 2020, 9(2):162–172.
- [126] Song J, Leng M, Fu X, Liu J. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel from a novel Zn-Al layered double hydroxide precursor. *J Alloys Compd*. 2012, 543, 142-146.
- [127] Brown PL, Drummond SE, Palmer DA. Hydrolysis of magnesium(II) at elevated temperatures. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, J Chem Soc Dalton Trans*. 1996, 14, 3071-3075.
- [128] Liu J, Huang X, Li Y, Sulieman KM, He X, Sun F. Facile and Large-Scale Production of ZnO/Zn-Al Layered Double Hydroxide Hierarchical Heterostructures. *J Phys Chem B*, 2006, 110, 43, 21865–21872.

- [129] West AR. *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2014, p. 97.
- [130] Xu SM, Pan T, Dou YB, Yan H, Zhang ST, Ning FY, Shi WY, Wei M. Theoretical and Experimental Study on MIIMIII-Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalysts toward Oxygen Evolution from Water, *J Phys Chem C*, 2015, 119 (33):18823-18834.
- [131] Tavares SR, Nangoi IM, Leitão AA. Computational Investigation of Two Dimensional LDHs and the Modification of their Electronic Structure induced by Defects, *Appl Surf Sci.* 2020, 532, 147159.
- [132] Bi X, Wu Z, Huang Y, Tang W. Stabilization and enhanced energy gap by Mg doping in ϵ -phase Ga_2O_3 thin films. *AIP Adv.* 2018; 8(2): 025008.
- [133] Nipan GD, Ketsko VA, Stognij AI, Trukhanov AV, Kol'tsova TN, Kop'eva MA, Elesina LV, Kuznetsov NT. Properties of $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_{4+\delta}$ Solid Solutions in Stable and Metastable States, *Inor Mater.* 2010, 46, 429–433.
- [134] Wang LL, Cui XJ, Rensberg J, Wu K, Wesch W, Wendler E. Growth and optical waveguide fabrication in spinel MgGa_2O_4 crystal. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2017.
- [135] Nunn W, ruttman TK, Jalan B. A review of molecular-beam epitaxy of wide bandgap complex oxide semiconductors, *J Mater Res.* 2021, 36, 23.
- [136] Yang T, Shou C, Almuhtabi A, Tran J, Lin Q, Li Y, Mahmud QS, Wei P, Liu J. Investigation of Phase Transition and Ultrawide Band Gap Engineering in MgGaO Semiconductor Thin Films, *ACS Appl Opt Mater.* 2023, NA.
- [137] Zwijnenburg MA. The effect of particle size on the optical and electronic properties of magnesium oxide nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys.* 2021, 23, 21579.
- [138] Tian Q, Ren S, Cai Z, Chen C, Zheng Y. Zhuang J. Glucose-Mediated Synthesis of Hierarchical Porous ZnGa_2O_4 Microspheres for Effective Photocatalytic Removal of Aromatic and Arsenic Pollutants. *Catalysts* 2019, 9, 828.
- [139] Zhang H, Choi JI, Choi J-W, Jeong S-M, Lee P-S, Hong D-Y. A highly porous MgAl_2O_4 spinel-supported Mn_3O_4 as a reusable catalyst for glycolysis of postconsumer PET waste, *J Ind Eng Chem.* 2022, 115, 251-262.
- [140] LaMer VK, Dinegar RH. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J Am Chem Soc.* 1950, 72(11):4847–4854.
- [141] Sharifi Dehsari H, Halda Ribeiro A, Ersöz B, Tremel W, Jakob G, Asadi K. Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles. *Cryst Eng Comm.* 2017, 19(44):6694–6702.
- [142] Nanja AF, Focke WW, Musee N. Aggregation and dissolution of aluminium oxide. and copper oxide nanoparticles in natural aqueous matrixes. *SN Appl Sci.* 2020, 2, 1164.

- [143] Ackerman MM, Ricciardi C, Weiss D, Chant A, Kraemer-Chant CM. Analyzing Exonuclease-Induced Hyperchromicity by UV Spectroscopy: An Undergraduate Biochemistry Laboratory Experiment. *J Chem Edu.* 2016, 93(12): 2089-2095.
- [144] Li J, Xu J, Dai WL, Fan K. Dependence of Ag Deposition Methods on the Photocatalytic Activity and Surface State of TiO₂ with Twistlike Helix Structure, *J Phys Chem C*, 2009, 113(19):8343–8349.
- [145] Abdullah EA. Band edge positions as a key parameter to a systematic design of heterogeneous photocatalyst, *Eur J Chem.* 2019, 10(1):82-94.
- [146] Scarpellini D, Leonardi C, Mattocia A, Di Giamberardino L, Medaglia PG, Mantini G, Gatta F, Giovine E, Foglietti V, Falconi C, Orsini A, Pizzoferrato R. Solution-Grown Zn/Al Layered Double Hydroxide Nanoplatelets onto Al Thin Films: Fine Control of Position and Lateral Thickness, *J. Nanomater.* Hindawi. 2015, 809486, 1-8.

PRODUCTOS ACADÉMICOS



Sociedad Mexicana de Ciencia y
Tecnología de Superficies y Materiales A.C.

The Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, A.C., award the present certificate to:

Dalia Téllez Flores, Manuel Sánchez Cantú, Alejandro Escobedo Morales

For the participation in the XV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, with the **Poster :**

"Structural and luminescent properties of ZnGa₂O₄ obtained by co-precipitation synthesis"

The present certificate is issued on September 30th, 2022.

Emmanuel Haro Poniatowski
SMCTSM-PRESIDENT

Puerto Vallarta, Jalisco
September 26th to 29th, 2022



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ingeniería Química



OTORGA LA PRESENTE

Constancia

A: D. Téllez-Flores, M. Sánchez-Cantú, A. Escobedo-Morales y F.
Tzompantzi

Por la presentación de la ponencia titulada: "ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE ZnGa₂O₄
OBTENIDO POR COPRECIPITACIÓN Y SU USO EN LA FOTODEGRADACIÓN DE FENOL" en el 2do.
Congreso Internacional de Estudiantes de Posgrado en Ingeniería Química, llevado a cabo de
forma virtual del 9 al 11 de noviembre de 2022.



M.I.C. María Guadalupe Tita Vázquez Espinosa

De los Monteros
Directora de la Facultad de Ingeniería Química-
BUAP

Dra. Esmeralda Vidal Robles
Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Química

La Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla

otorga la presente:

Constancia

A: Dalia Téllez Flores, Manuel Sánchez Cantú y Alejandro
Escobedo Morales

Por la presentación de la ponencia titulada "OBTENCIÓN DE $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ Y
 $MgGa_2O_4$ A PARTIR DE ARCILLAS TIPO HIDROTALCITAS Y SU
CARACTERIZACIÓN"

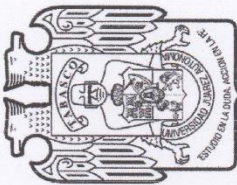
en el 1er Congreso de Estudiantes de Posgrado en Ingeniería Química,
desarrollado de forma virtual los días 17, 18, y 19 de noviembre de 2021.

M.I.C. Ma. Gpe. Tita Vázquez Espinoza de Escobedo
Directora

Facultad de Ingeniería Química

Dra. Esmeralda Vidal Robles
Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Química





División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



División
Académica
Multidisciplinaria
Jalpa de Méndez



Acknowledgement

We hereby confirm that

DALIA TÉLLEZ FLORES, MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ, ALEJANDRO ESCOBEDO MORALES

Presented the work entitled **“PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL USING ZnGa₂O₄ OBTAINED UNDER MILD REACTION CONDITIONS AND MODIFYING THE PH OF SYNTHESIS”** as CARTEL at the 4th International Symposium on Nanotechnology and VII Forum: Nanotechnology Advances on Biomedicine and Environment, held on Villahermosa, Tabasco, México from 18th-20th October 2023.

Cunduacán, Tabasco, October 20th, 2023.

BIOMEDICINE AND ENVIRONMENT




[Signature]

Dra. Dora María Fías Márquez
Director of the Academic Division of Engineering and Architecture

Mayra Angélica Alvarez Lemus
Organizing Committee

Article

Aqueous Chemical Synthesis of Nanosized ZnGa₂O₄ Using Mild Reaction Conditions: Effect of pH on the Structural, Morphological, Textural, Electronic, and Photocatalytic Properties

Dalia Téllez-Flores ¹, Manuel Sánchez-Cantú ^{1,*}, María de Lourdes Ruiz-Peralta ¹, Esteban López-Salinas ², Armando Pérez-Centeno ³, Francisco Tzompantzi ⁴ and Alejandro Escobedo-Morales ^{1,*} 

¹ Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Avenida San Claudio y 18 Sur, Puebla 72570, Mexico; dalia.tellez@alumno.buap.mx (D.T.-F.); lourdes.ruiz@correo.buap.mx (M.d.L.R.-P.)

² Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México City 07730, Mexico; esalinas@www.imp.mx

³ Departamento de Física, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Boulevard Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara 44430, Mexico; armando.centeno@cucei.udg.mx

⁴ Departamento de Química, Área de Catálisis, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 189, Iztapalapa, México City 09340, Mexico; fjtz@xanum.uam.mx

* Correspondence: manuel.sanchez@correo.buap.mx (M.S.-C.); alejandro.escobedo@correo.buap.mx (A.E.-M.); Tel.: +52-(222)-2295500 (ext. 7265) (M.S.-C. & A.E.-M.)



Citation: Téllez-Flores, D.; Sánchez-Cantú, M.; Ruiz-Peralta, M.d.L.; López-Salinas, E.; Pérez-Centeno, A.; Tzompantzi, F.; Escobedo-Morales, A. Aqueous Chemical Synthesis of Nanosized ZnGa₂O₄ Using Mild Reaction Conditions: Effect of pH on the Structural, Morphological, Textural, Electronic, and Photocatalytic Properties. *Crystals* **2023**, *13*, 952. <https://doi.org/10.3390/cryst13060952>

Academic Editor: Nabeen K Shrestha

Received: 26 May 2023

Revised: 12 June 2023

Accepted: 12 June 2023

Published: 14 June 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: The effect of pH on the structural, textural, morphological, and electronic properties of ZnGa₂O₄ nanoparticles obtained by coprecipitation using mild reaction conditions (25 °C; 30 min) was studied. The pH ranges in which coprecipitation reactions occurred and the chemical species associated with the reaction mechanism were identified. It was determined that the samples synthesized at pH values between 6 and 10 consisted of Zn-Ga oxide blends, with spinel ZnGa₂O₄ being the majority phase. Conversely, the material prepared at pH 12 was constituted by Zn-Ga layered double hydroxide phase along with wurtzite ZnO traces. The synthesis pH determined the reaction product yield, which decreased from 51 to 21% when the reaction medium turned from softly acidic (pH 6) to strongly alkaline conditions (pH 12). The bandgap energies of the synthesized materials were estimated to be in the range of 4.71–4.90 eV. A coprecipitation-dissolution-crystallization mechanism was proposed from the precipitation curve, with specific mononuclear and polynuclear species being involved in the formation of the different precipitates. Phenol was employed as a probe molecule to evaluate the photocatalytic performance of the synthesized samples. Among the samples, the one prepared at pH 6 showed the largest photodegradation efficiency (~98%), which was superior to commercial TiO₂-Degussa P25 (~88%) under the same process conditions, which can be attributed to both its high specific surface area (140 m² g⁻¹) and the formation of a Zn_{2x}Ga_{2-2x}O_{3+x}/ZnGa₂O₄ heterojunction.

Keywords: spinel; zinc gallate; layered double hydroxide; photocatalysis

1. Introduction

Zinc gallate (ZnGa₂O₄) is a ternary oxide that crystallizes in a spinel structure (AB₂O₄). It is a *p*-type conducting compound with a wide bandgap (~5 eV), and belongs to the transparent semiconductors group [1]. Due to their atomic arrangement, a diversity of cations can be incorporated into the structure of spinel-like materials to obtain compounds with controlled properties. Owing to its chemical and thermal stability, zinc gallate is considered a promising material for optoelectronic and power devices for use in panel displays, vacuum fluorescent displays, day-blind detectors, fluorescent materials, deep-ultraviolet photodetectors, phototransistors, gas sensors, thin film-transistors [2], and in

Ciudad de México a 16 de octubre del 2023

A quien corresponda

Asunto: Constancia de Acreditación de Estancia Académica

Por este medio se hace constar que la Mtra. Dalia Téllez Flores, estudiante del Doctorado en Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, concluyó su estancia de investigación en el Departamento de Química. Área Académica de Catálisis, Cuerpo Académico de Ecocatálisis, en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) Unidad Iztapalapa. Durante la estancia se llevaron a cabo actividades enfocadas en el proyecto de investigación "Estudio de la actividad fotocatalítica de los galatos (MGa_2O_4 ; M=Zn y Mg) obtenidos a partir de arcillas tipo-hidrotalcita". La estancia se realizó en el periodo del 27 de julio al 27 de septiembre del presente año.

Al término de la estancia se cumplieron los siguientes objetivos:

- Vinculación con estudiantes e investigadores en el campo de conocimiento del proyecto de investigación.
- Retroalimentación externa sobre el desarrollo del proyecto de investigación.
- Aprendizaje a través de las prácticas de investigación realizadas en contextos distintos al institucional

Se extiende la presente para los fines que le confieran. Sin otro particular, quedo a sus órdenes para cualquier aclaración al respecto.

Atentamente

Casa abierta al tiempo

Atentamente



*Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales
Área Académica de Catálisis
R-201, Departamento de Química
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
E-mail: fjtz@xanum.uam.mx*

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco #186, Col. Leyes de Reforma 1ª Sección, Alcaldía Iztapalapa, C.P. 09310, Ciudad de México, Teléfono (52-55) 5804-4668;., Edif. R, Lab. 201