



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Al₂O₃ modificado con Zn²⁺ obtenido por el método sol-gel aplicado en la degradación de fenol por fotocatalisis heterogénea

Al₂O₃ modified with Zn²⁺ obtained by the sol-gel method applied to phenol degradation by heterogeneous photocatalysis

Aguilar-Martínez, O.^{a,b}, Piña-Pérez, Y.^{c*}, Tzompantzi-Morales, F.^d

^a Departamento de Biociencias e Ingeniería, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios Sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIIEMAD), Instituto Politécnico Nacional, La Laguna Ticomán, Gustavo A. Madero, C.P. 07340, CdMx, México.

^b Académica de Química. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Ciencias Sociales y Administrativas, Instituto Politécnico Nacional, Granjas México, Iztacalco, C.P. 08400, CdMx, México.

^c Laboratorio de Fotocatálisis, Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Legaria, Legaria 694, Col. Irrigación, 11500, CdMx, México.

^d Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, División de CBI, Depto. de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, México 09340, CDMX, México.

octavio_aguilar6@hotmail.com; yanet_25@live.com.mx*; fjtz@xanum.uam.mx

Innovación tecnológica: Diseño y síntesis de materiales a base de Al₂O₃ eficientes para la degradación de contaminantes fenólicos.

Área de aplicación industrial: Degradación de contaminantes orgánicos altamente tóxicos provenientes de aguas residuales mediante fotocatalisis.

Recibido: 27 junio 2022

Aceptado: 25 enero 2023

Abstract

The design and synthesis of modified Al₂O₃ with different Zn²⁺ contents (0.5, 1.0, and 2.0% mass) was proposed, the materials were labeled as AZn05, AZn1, and AZn2, respectively. The preparation of the materials was carried out by the sol-gel synthesis method and they were applied in the degradation and mineralization of phenol in aqueous medium by heterogeneous photocatalysis. The materials were characterized by X-ray diffraction, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, nitrogen physisorption, and photoluminescence. On the other hand, phenol degradation and mineralization were quantified by UV-Visible spectroscopy and total organic carbon, respectively. The photocatalytic evaluation showed that the unmodified Al₂O₃ gave a phenol degradation percentage of 67% and a mineralization of 59%. However, the addition of Zn²⁺

in alumina improved its photocatalytic efficiency, and it was observed that the most efficient material was AZn1 with a degradation and mineralization percentage of 79% and 68%, respectively. This finding shows that the incorporation of low concentrations of Zn^{2+} into Al_2O_3 has an effect on the increase of vacancies, promoting a higher photocatalytic efficiency than unmodified Al_2O_3 , furthermore, photoluminescence analysis shows that the addition of Zn^{2+} decreases the recombination of the photogenerated pair e^-h^+ .

The synthesis of novel materials based on Al_2O_3 opens an important gap for its study in photocatalysis since it has been little explored, in addition, its application in the remediation of contaminated water addresses a national problem that aims to mitigate the problems of water pollution.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$, phenol degradation, photocatalysis, sol-gel synthesis, UV light.

Resumen

Se propuso el diseño y síntesis de Al_2O_3 modificado con diferentes contenidos de Zn^{2+} (0.5, 1.0 y 2.0% en masa), los cuáles fueron etiquetados como AZn05, AZn1 y AZn2, respectivamente. La preparación de los materiales se llevó a cabo por el método de síntesis sol-gel y fueron aplicados en la degradación y mineralización de fenol en medio acuoso por fotocátalisis heterogénea. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos-X, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, fisisorción de nitrógeno y fotoluminiscencia. Por otro lado, la degradación y mineralización de fenol fue cuantificada por espectroscopía UV-Vis y carbono orgánico total, respectivamente. La evaluación fotocatalítica mostró que el Al_2O_3 sin modificar presentó un porcentaje de degradación de fenol del 67% y una mineralización del 59%. Sin embargo, la adición de Zn^{2+} en alúmina mejoró su eficiencia fotocatalítica, se observó que, el material más eficiente fue AZn1 con un porcentaje de degradación y mineralización del 79% y 68%, respectivamente. Estos resultados demuestran que la incorporación de bajas concentraciones de Zn^{2+} en Al_2O_3 , tiene un efecto en el incremento de vacancias promoviendo una eficiencia fotocatalítica superior que Al_2O_3 sin modificar, además, el análisis por fotoluminiscencia muestra que la adición de Zn^{2+} disminuye la rapidez de recombinación del par fotogenerado e^-h^+ .

La síntesis de materiales novedosos a base de Al_2O_3 abre una brecha importante para su estudio en fotocátalisis ya que ha sido poco explorado, además, su aplicación en la remediación de aguas contaminadas atiende a un problema nacional que pretende mitigar los problemas de contaminación en agua.

Palabras clave: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zn}^{2+}$, degradación de fenol, fotocátalisis, luz UV, síntesis sol-gel.

1. Introducción

El desarrollo del presente trabajo de investigación tiene el propósito de obtener

materiales que sean fotoactivos bajo iluminación UV aplicados a la degradación de fenol vía fotocatalítica. Recientemente, se

ha demostrado que el Al_2O_3 es un material que tiene propiedades fotocatalíticas en la degradación de compuestos fenólicos, por lo que el objetivo de este trabajo es mejorar su fotoactividad mediante la adición de impurezas de Zn^{2+} en la red cristalina. Existe una amplia variedad de productos químicos que contribuyen a la contaminación del agua. Los compuestos fenólicos generalmente se encuentran en las aguas residuales de industrias como refinerías de petróleo, plásticos, tintes, textiles, productos farmacéuticos, detergentes, herbicidas y pesticidas [1,2]. Los compuestos fenólicos y sus derivados son difícilmente biodegradables y presentan características tóxicas para los seres vivos. El valor máximo admisible de fenol en agua potable es de 5 $\mu\text{g/L}$ y la exposición prolongada de fenol puede producir secuelas como respiración irregular, debilidad muscular, coma, paros respiratorios e incluso cáncer [3]. No obstante, la fotocatálisis heterogénea, es una tecnología en potencial desarrollo que permite la mineralización de contaminantes orgánicos en medio acuoso empleando materiales semiconductores. Cuando la energía del fotón ($h\nu$) que incide sobre un semiconductor es mayor o igual que la energía de la banda prohibida (E_g), los electrones de la banda de valencia (BV) serán promovidos a la banda de conducción (BC). Este proceso tiene como objetivo la producción del par electrón-hueco (e^-h^+), estos portadores de carga migran hacia la superficie del material. Por un lado, el electrón reduce a la molécula de oxígeno, mientras que, el hueco oxida a la molécula de agua y a los grupos hidroxilo adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, este paso es crucial para la formación de radicales oxidantes que serán los iniciadores de la degradación del contaminante orgánico.

Se han usado diversos fotocatalizadores de tipo semiconductor para la eliminación de compuestos fenólicos como TiO_2 [4], ZnO ,

Fe_2O_3 , CdO , SnO_2 , [5], entre otros. Sin embargo, se han estudiado materiales que poseen una energía de banda prohibida mayor a 3.5 eV (materiales con propiedades aislantes) que han sido fotoactivos para la degradación de contaminantes orgánicos, por ejemplo: SiO_2 , MgO , CaO y Al_2O_3 [6–8]. En este caso particular, la actividad fotocatalítica se lleva a cabo por los defectos superficiales intrínsecos del fotocatalizador y por la formación de complejos entre el contaminante y la superficie del material, dando como consecuencia, la formación de radicales activos en la interfase del sólido [9]. Dichos sistemas pueden considerarse como una nueva clase prometedora de fotocatalizadores capaces de iniciar transformaciones fotoquímicas y fotocatalíticas de moléculas adsorbidas bajo iluminación, no solo con luz ultravioleta, sino también con luz visible. Naturalmente, la excitación de los sitios superficiales capaces de absorber luz en esta región espectral es el factor clave para lograr la reacción foto-inducida. Recientemente, se ha encontrado que Al_2O_3 presenta actividad fotocatalítica bajo luz UV [10,11]. Este material es muy atractivo para su uso como fotocatalizador por sus propiedades fisicoquímicas y su bajo costo de producción. Existen materiales fotocatalíticos reportados en la literatura donde el óxido de aluminio se usa como soporte con uno o más materiales semiconductores, a continuación se mencionan los más representativos: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-F}_2\text{O}_3$ [12], $\text{CeO}_2/\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ [13], $\text{PdO/Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ [14], $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ [15], $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [16], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ [17], $\text{WOx/Al}_2\text{O}_3$ [18], $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [19], $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$ [20], etc.

Por otro lado, el óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor con una energía de banda prohibida de 3.2 eV [21], exhibe una actividad fotocatalítica eficiente, e incluso, se ha demostrado que presenta una fotoactividad superior que el TiO_2 para la mineralización de

compuestos fenólicos en medio acuoso [5,22,23]. El propósito de este trabajo es mejorar la actividad fotocatalítica de Al_2O_3 adicionando pequeñas cantidades de Zn^{2+} (0.5, 1.0 y 2.0 % en masa) sobre Al_2O_3 con el

objetivo de obtener materiales altamente eficientes en la mineralización de fenol. En la Tabla 1 se reportan los resultados obtenidos por otros investigadores en donde se emplea materiales a base de Al_2O_3 en fotocatalisis.

Tabla 1. Trabajos reportados con aplicación en la eliminación de compuestos orgánicos por fotocatalisis empleando materiales a base de Al_2O_3 .

Material	Síntesis	Molécula orgánica degradada por fotocatalisis	Lámpara	Referencia
Al_2O_3	Reacción en estado sólido	Alcohol bencílico	Luz led blanca	[24]
$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Pirólisis por pulverización ultrasónica	Azul de metileno	UV-254 nm	[25]
$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	Sonicación y tratamiento térmico	Azul de metileno	Lámpara de halógeno	[26]
Al_2O_3 dopado con Zn^{2+}	Precipitación	Naranja de metilo	Lámpara incandescente	[27]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$	Sol-gel	Diclofenaco	Lámpara UV-254 nm	[28]

Los fotocatalizadores se sintetizaron por el método sol-gel. Para obtener un estudio detallado de la estructura, propiedades ópticas y superficiales se caracterizaron por técnicas como difracción de rayos-X, adsorción-desorción de N_2 , espectroscopía de reflectancia difusa y fotoluminiscencia. De acuerdo con las pruebas fotocatalíticas, el material más fotoactivo fue el Al_2O_3 modificado con Zn^{2+} al 1.0% en masa, aplicado en la fotodegradación de 80 ppm de fenol con una eficiencia de degradación del 79%.

2. Materiales y métodos

2.1. Síntesis

Para la síntesis de los materiales se emplearon los siguientes reactivos: tri-secbutóxido de aluminio ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$, Sigma-Aldrich, 97%), 1-butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, J.T. Baker, 99.5%), ácido nítrico (HNO_3 , J.T. Baker, 70%) y nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fermont, 99%). Todos los reactivos químicos

están disponibles comercialmente y se usaron sin ninguna purificación previa.

Los materiales de Al_2O_3 con diferentes contenidos de Zn^{2+} (0.5, 1.0 y 2.0 % en masa) se sintetizaron por el método sol-gel [11]. Se disolvió 0.098 mol de tri-secbutóxido de aluminio en 2.73 moles de 1-butanol dentro de un matraz con capacidad de 1.0 L a una temperatura de 60 °C y bajo agitación vigorosa, posteriormente, el pH se ajustó a 3.0 con ácido nítrico. Para llevar a cabo la reacción de hidrólisis se adicionó lentamente una solución compuesta por 0.40 mol de etanol y 1.71 mol de agua. En esta etapa, se agregaron las cantidades adecuadas del reactivo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener Al_2O_3 con diferentes contenidos de Zn^{2+} (0.5, 1.0 y 2.0 % en masa). Después de llevar a cabo la reacción de hidrólisis, el sistema se mantuvo a reflujo a 90 °C por 24 h, transcurrido ese tiempo, se secó a 100 °C durante 24 h. El sólido obtenido fue molido en un mortero de ágata y calcinado a 400 °C por 3 h.

Los polvos de Al_2O_3 con diferentes contenidos de Zn^{2+} (0.5, 1.0 y 2.0 % en masa) fueron nombrados como AZn05, AZn1 y AZn2, respectivamente. Adicionalmente, se preparó un material de Al_2O_3 (sin impurezas de Zn^{2+}) como referencia que fue etiquetado como AZn0.

2.2. Caracterización

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron en un difractómetro modelo D2 Phaser marca Bruker con un ánodo de Cu que emite una longitud de onda de 0.154184 nm. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales sintetizados se obtuvieron utilizando el equipo Quantachrome modelo Autosorb-3B. El área superficial específica se obtuvo utilizando el método BET. Los espectros UV-visible de los sólidos fueron medidos con un espectrofotómetro UV-Vis modelo Varian marca Cary 100 utilizando un accesorio de esfera integradora y BaSO_4 como referencia. Los espectros de fotoluminiscencia se midieron en un equipo de fluorescencia modelo FS-2 y marca Scinco.

2.3. Pruebas fotocatalíticas

La evaluación fotocatalítica se realizó en un reactor de vidrio cubierto con una chaqueta de enfriamiento con capacidad de 250 mL. Se usó una lámpara de mercurio de la marca Pen Ray que emite luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm con intensidad de 4.4 mWcm^{-2} , la lámpara fue protegida por un tubo de cuarzo. Se utilizó una solución de fenol a una concentración de 80 ppm ($8.5 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) y una masa de fotocatalizador de 200 mg. A lo largo del proceso fotocatalítico se burbujeó oxígeno (excepto cuando se indique lo contrario) y se mantuvo bajo agitación constante. Antes de encender la lámpara, la mezcla solución-catalizador se mantuvo en agitación durante 1 h, para que el fotocatalizador alcanzara el equilibrio de

adsorción-desorción del contaminante, transcurrido ese tiempo se encendió la lámpara. La duración de cada reacción fue de 6 h en las que se extrajo una alícuota de 3.0 mL cada hora para determinar el porcentaje de degradación del contaminante por espectroscopía UV-Vis, y el porcentaje de mineralización por carbono orgánico total (TOC por sus siglas en inglés). Las alícuotas pasaron a través de un filtro de nylon de 0.45 μm de diámetro de poro. Las reacciones fotocatalíticas se realizaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Adicionalmente, se realizó una prueba de detección de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) por fotoluminiscencia empleando la molécula de cumarina. Para ello, se adicionó 200 mg del material más fotoactivo a 200 mL de una solución de cumarina $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, bajo agitación magnética e iluminación con luz UV. La producción de radicales $\bullet\text{OH}$ se cuantificó cada 5 min durante 30 min de reacción; las alícuotas obtenidas se analizaron por espectroscopía de emisión de fluorescencia en un espectrómetro (marca Scinco y modelo FS-2) excitando las muestras a 332 nm. Finalmente, se llevó a cabo un experimento adicional con el material más activo, utilizando las mismas condiciones de la reacción fotocatalítica en la degradación de fenol, pero en ausencia de oxígeno. En esta prueba, se burbujeó N_2 durante la reacción fotocatalítica para purgar el oxígeno disuelto en el medio de reacción y analizar la importancia de O_2 en el mecanismo de fotodegradación del fenol.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos-X

La Figura 1A muestra los patrones de difracción de los materiales AZn0, AZn05, AZn1 y AZn2 sintetizados por el método sol-gel. Los picos de difracción observados corresponden a la fase gibbsita de la alúmina [11,29]. Se muestran los picos anchos

centrados en 28.5° , 36.7° y 65.5° en el eje 2θ , estos corresponden a los planos de reflexión (211), (312) y (233) de la fase gibbsita, con una red monoclinica, grupo espacial (P21/n) y parámetros de red $a = 8.624 \text{ \AA}$, $b = 5.060 \text{ \AA}$, y $c = 9.700 \text{ \AA}$; esta fase ya ha sido confirmada para la obtención de alúminas sintetizadas por el método sol-gel [11]. Haciendo un acercamiento, de los difractogramas de los materiales sintetizados, en el pico ubicado en 65.5° , se observa un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores, sugiriendo que la adición de pequeñas cantidades de Zn^{2+} modifica los parámetros de red de la alúmina (ver Figura 1B). Este resultado indica que

Zn^{2+} se encuentra dentro de la red microcristalina de la alúmina como impureza. Para reforzar esta afirmación, en la Figura 1A se anexó el patrón de difracción del ZnO (COD 9011662), sin embargo, los materiales sintetizados no presentan estos planos cristalográficos por lo que se puede afirmar que la formación de ZnO no se llevó a cabo, sino que el Zn^{2+} está ocupando sitios intersticiales en la red microcristalina del Al_2O_3 . También, se observa que al aumentar la cantidad de Zn^{2+} en el óxido de aluminio los picos aumentan su intensidad sugiriendo que la adición de dopante en la red favorece la cristalinidad del material.

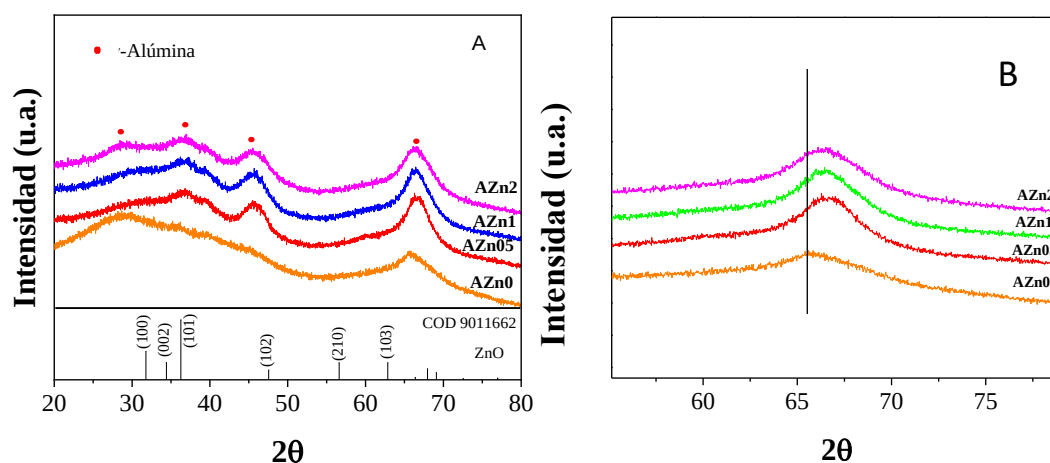


Figura 1. A. Difracción de rayos-X de los materiales AZn0, AZn05, AZn1 y AZn2. B. Desplazamiento del pico en 65.5° de la alúmina.

3.2. Fisisorción de N_2

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 que presentaron los materiales a base de alúmina calcinados a 400°C (se muestran en la Figura 2). Los materiales AZn0 y AZn2 presentaron isoterma tipo IV y lazo de histéresis tipo H2, característicos de materiales formados por capilares tubulares o aglomerados de partículas esferoidales con tamaño y forma de poros no uniformes. Los materiales AZn05 y AZn1 presentaron isoterma tipo IV con lazo de histéresis tipo H3 correspondiente a materiales formados por agregados o aglomerados que presentan poros

en forma de rendijas o partículas en forma de placas con tamaños no uniformes [30].

La adición de Zn^{2+} modifica las propiedades texturales del material AZn0. La Tabla 2 muestra el área superficial específica (S_{BET}) de los materiales sintetizados. Todos los materiales presentaron una S_{BET} alrededor de $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; este resultado concuerda con otros trabajos publicados que presentan materiales obtenidos por el método sol-gel [31].

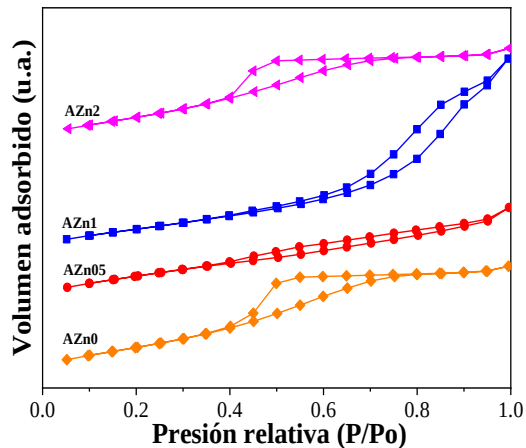


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales AZn0, AZn05, AZn1 y AZn2.

3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras AZn0, AZn05, AZn1 y AZn2 se muestran en la Figura 3. Todos los fotocatalizadores presentaron un borde de absorción alrededor de 250 nm que es propio de las transiciones electrónicas de la alúmina. Los valores de energía de banda prohibida (E_g) de los materiales se calcularon a través del gráfico de Tauc y se resumen en la Tabla 2. Los valores estimados de E_g son de alrededor 5.4 eV debido a la presencia de niveles energéticos que se generan debajo de la banda de conducción y son asociados con la formación de defectos en la superficie del material [32]. También, se observa que los materiales AZn05 y AZn1 tienen un borde de absorción de menor intensidad entre 250 nm y 350 nm; la formación de estos bordes se debe a los defectos generados principalmente por la adición de Zn^{2+} dentro de la matriz de alúmina que facilita la generación de defectos por vacancias de oxígeno [11,32,33]. A pesar de que los valores de E_g para estos materiales son altos es importante destacar que los defectos generados principalmente por vacancias de oxígeno promoverán un mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas.

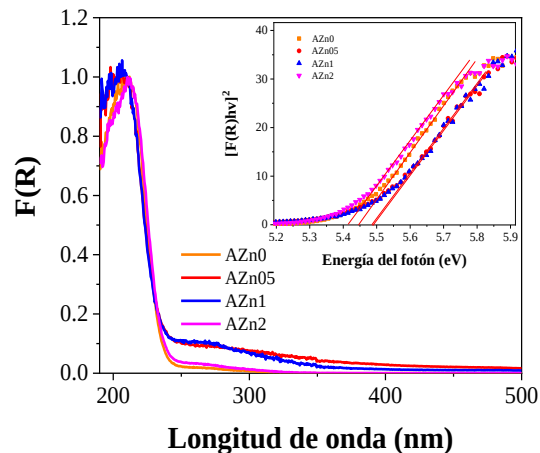


Figura 3. Espectroscopía de reflectancia difusa de los materiales AZn0, AZn05, AZn1 y AZn2. En el recuadro se muestra el gráfico de Tauc.

3.4. Fotoluminiscencia

La intensidad de las señales por fotoluminiscencia de materiales fotocatalíticos brinda información relacionada con la recombinación del par e^-h^+ fotogenerado. A menor intensidad de fotoluminiscencia menor será la tasa de recombinación de los pares e^-h^+ , favoreciendo así la actividad fotocatalítica [34]. La Figura 4 muestra los espectros de fotoluminiscencia para los materiales seleccionados (AZn05, AZn1 y AZn2). Estos exhibieron una señal en 550 nm al excitarlos con una longitud de onda de 254 nm [35,36], la señal más intensa fue para el material AZn05 seguida de AZn1 y la de menor intensidad para AZn2. En esta figura se puede observar que al aumentar el contenido de Zn^{2+} en la alúmina disminuye la intensidad del espectro de fotoluminiscencia, lo que sugiere que la velocidad de recombinación del par electrón-hueco disminuye a mayores contenidos de Zn^{2+} pudiendo favorecer la velocidad de degradación fotocatalítica [37,38].

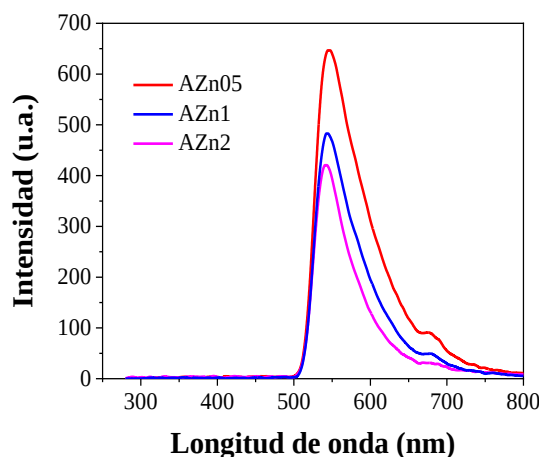


Figura 4. Espectros de fotoluminiscencia de los materiales AZn05, AZn1 y AZn2.

3.5. Pruebas fotocatalíticas

Los materiales sintetizados AZn0, AZn05, AZn1 y AZn2 fueron aplicados en la degradación de fenol por fotocatalisis, usando una lampara UV que emite a una longitud de onda de 254 nm y con intensidad de 4.4 mWcm⁻², se usó esta lámpara por que los materiales absorben en la región UV del espectro de acuerdo con la medición de UV-

Vis de reflectancia difusa. La Figura 5A-B muestra los espectros de absorción de la solución contaminante durante el proceso de fotocatalítico empleando los materiales AZn0 y AZn1. Se observó una disminución en la intensidad de las bandas ubicadas en 215 y 270 nm. A partir de la evaluación fotocatalítica, se encontró que el material más fotoactivo fue el etiquetado como AZn1. La buena actividad de este material es atribuida, principalmente, por el incremento de vacancias de oxígeno en la estructura del óxido de aluminio, como se discutió en la caracterización de reflectancia difusa, además indica que existe un contenido adecuado de Zn²⁺ que promueve una mejor eficiencia en la degradación del contaminante. Cabe señalar que con el transcurso del tiempo de reacción se distingue la formación de nuevas bandas entre 230 y 250 nm, y entre 280 y 300 nm (ver Figura 5), que es debido a la formación de intermediarios. Entre los más destacados, se han reportado, benzoquinona, hidroquinona, catecol, ácidos fórmico, oxálico, maleico y fumárico [39].

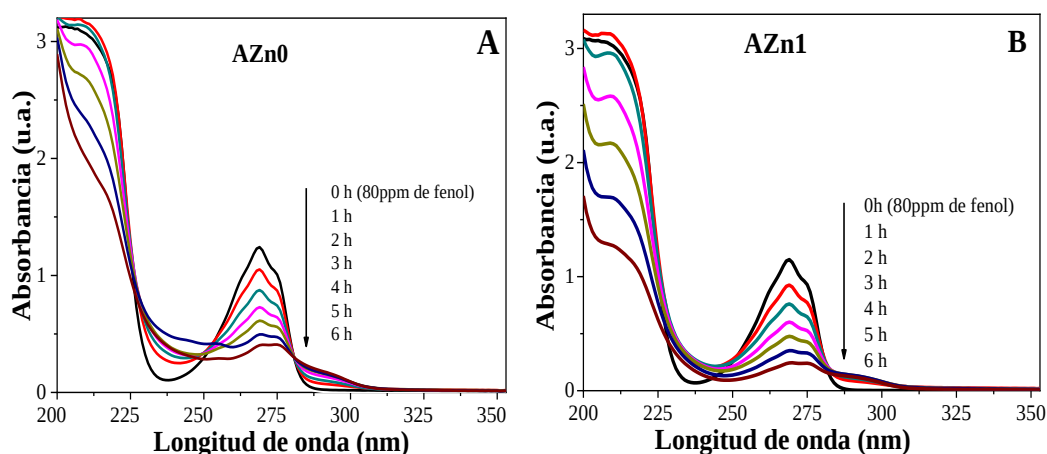


Figura 5. Fotodegradación de la molécula de fenol empleando los materiales **A.** AZn0 y **B.** AZn1.

La Figura 6A muestra el porcentaje de degradación del contaminante después de 6 h de reacción cuantificado por espectroscopía UV-Vis de líquidos (seguido a una longitud de onda de 270 nm). La eficiencia de la fotodegradación empleando los materiales

sintetizados fue comparada con el TiO₂ comercial (TiO₂-P25). Los materiales sintetizados por el método sol-gel mostraron mejor eficiencia fotocatalítica comparado con TiO₂-P25, debido a que presentan propiedades estructurales, ópticas y texturales

que mejoran la actividad fotocatalítica en la degradación de fenol, además de que, el material AZn1 presenta vacancias de oxígeno que favorece la eficiencia fotocatalítica. El material más fotoactivo fue AZn1 con 79% de degradación de contaminante, este hecho demuestra que la adición de Zn^{2+} en la red cristalina de la alúmina mejora su actividad fotocatalítica. Para asegurar que el proceso de mineralización del contaminante orgánico se

llevó a cabo, se realizó la medición de carbono orgánico total, como se observa en la Figura 6B. La disminución en la concentración relativa del TOC en función del tiempo de reacción se debe a la mineralización del contaminante. La Tabla 2 resume el porcentaje de degradación (determinado por UV-Vis) y mineralización (determinado por TOC).

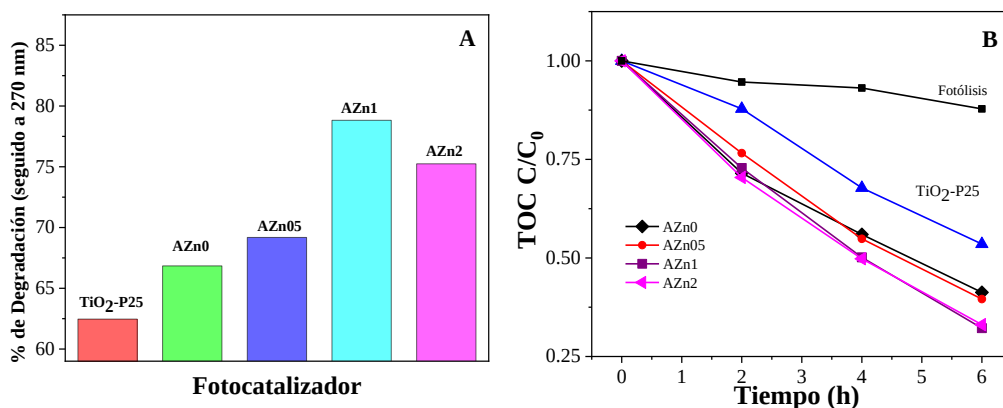


Figura 6. A. Porcentaje de degradación de fenol. B. Concentración relativa de fenol en función del tiempo de reacción cuantificado por la técnica de carbono orgánico total.

Tabla 2. Energía de banda prohibida (E_g), área superficial específica (S_{BET}) y porcentaje de degradación y mineralización de los materiales AZn0, AZn05, AZn1 y AZn2.

Material	E_g (eV)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	% Degradación	% Mineralización
AZn0	5.44	475	67	59
AZn05	5.48	421	69	62
AZn1	5.48	401	79	68
AZn2	5.42	454	75	67

* UV-Vis.

† Carbono orgánico total.

3.6. Mecanismo de reacción

Se realizó el experimento de producción de radicales $\bullet\text{OH}$ por fotoluminiscencia con cumarina con el material AZn1 y luego se comparó con TiO_2 -P25 como referencia (ver la Figura 7). Se evidencia que con el material sintetizado por el método sol-gel no se lleva a cabo la producción de radicales hidroxilos, debido a que no supera la producción de radicales de la fotólisis (en ausencia de fotocatalizador), sin embargo, el material de referencia TiO_2 -P25 presentó una alta producción de radicales $\bullet\text{OH}$. Este resultado

permite sugerir que el mecanismo de reacción no sigue el proceso tradicional de un material semiconductor como TiO_2 , en el que la luz excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción generando el par e^- - h^+ fotogenerado, y subsecuentemente formando los radicales $\bullet\text{OH}$ que serán los responsables de degradar y hasta mineralizar a las moléculas contaminantes [4].

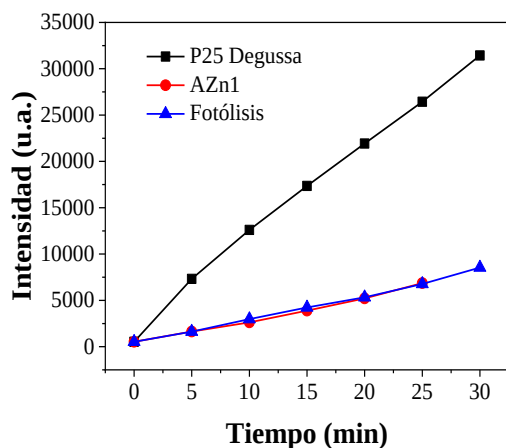


Figura 7. Producción de radicales hidroxilos. Intensidad de fluorescencia (a 465 nm) en función del tiempo de iluminación con luz UV.

Otros autores han reportado un mecanismo de reacción para materiales con una energía de banda prohibida grande como es el caso de alúminas, en el que se propone, un proceso de sensibilización de la molécula orgánica en la superficie del material con iluminación UV [10]. El proceso de sensibilización propone la formación de un complejo como consecuencia de la interacción de la molécula contaminante, un sitio activo en la superficie del material y una molécula receptora de electrones. En este caso la molécula aceptora de electrones es el oxígeno que se burbujea en el sistema de reacción, esto se comprobó mediante las reacciones con y sin oxígeno (inyección de N_2) empleando el material AZn1 (ver Figura 8).

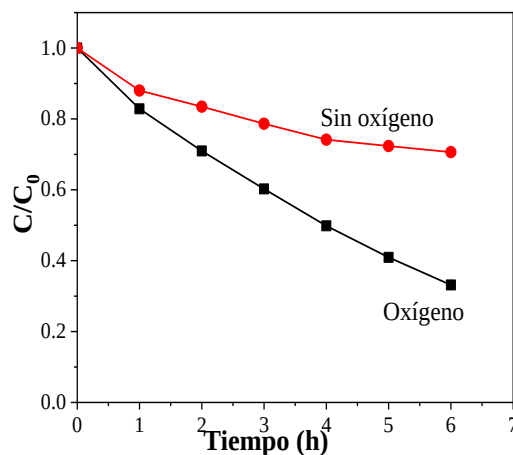


Figura 8. Concentración relativa de la reacción de fotodegradación de fenol (medido por espectroscopía UV-visible de líquidos) con la presencia y ausencia de oxígeno, utilizando el material AZn1.

Como se observa en la Figura 8, el oxígeno es importante para que el proceso de degradación se lleve a cabo, por lo que se propone que el oxígeno actúa como una molécula receptora de electrones para su posterior formación a radicales superóxidos que son necesarios para que la degradación de fenol ocurra. Se ha reportado en la literatura que, para que se lleve a cabo el proceso de degradación lo más probable es que se debe llevar a cabo la formación del complejo formado entre el fenol, la superficie del material y el oxígeno, después, el complejo formado es excitado con la luz ultravioleta, por lo que la molécula de fenol transfiere un electrón a la superficie del material y este es recibido por el oxígeno que se transforma en radicales superóxidos y estos son los iniciadores de la degradación y mineralización de fenol [7,10]. En la Figura 9 se ilustra la propuesta del mecanismo de reacción más viable para materiales a base de Al_2O_3 , también se observa que los iones de Zn^{2+} interactúan en la red microcristalina de la alúmina generando vacancias de oxígeno debido a la diferencia de carga entre Al^{3+} y Zn^{2+} , las vacancias de oxígeno fueron evidenciadas por espectroscopía de reflectancia difusa.

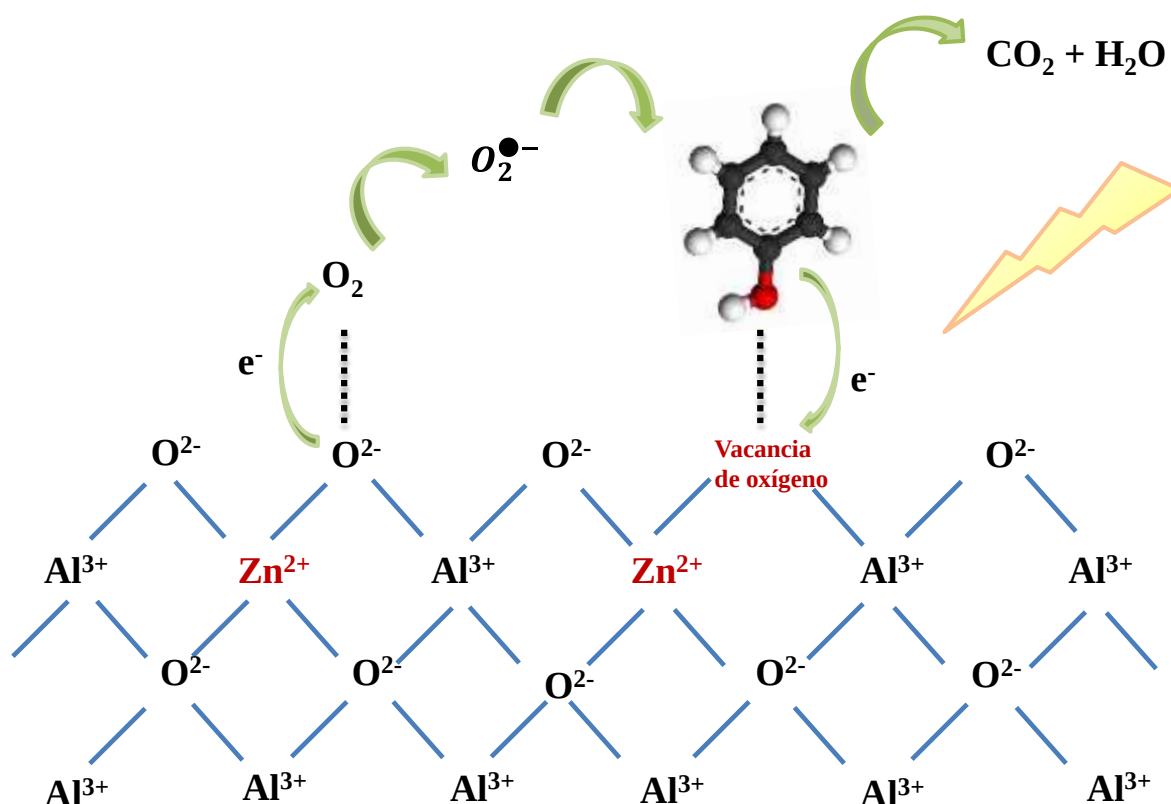


Figura 9. Mecanismo de reacción.

4. Conclusiones

Se logró mejorar la fotoactividad de Al_2O_3 con la adición de pequeñas cantidades de Zn^{2+} . El aumento en la actividad fotocatalítica se atribuye principalmente a la formación de vacancias de oxígeno, generados principalmente por los efectos de compensación de cargas, como se corroboró en la espectroscopía de reflectancia difusa. Las vacantes de oxígeno superficiales pueden promover la adsorción de O_2 y sirven como centros para capturar los electrones foto-inducidos durante la reacción fotocatalítica, de modo que, la recombinación de los portadores de carga foto-inducidos se puede inhibir de manera efectiva. Este efecto se corroboró con los espectros de fotoluminiscencia de los materiales AZn05 , AZn1 y AZn2 en los que se observó la inhibición de la recombinación al aumentar el contenido de Zn^{2+} .

5. Agradecimientos

Los autores Yanet Piña Pérez y Octavio Aguilar Martínez agradecen a CONACYT por la beca otorgada a través de la convocatoria Estancias Posdoctorales por México. Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional (IPN) por el financiamiento otorgado de la convocatoria “Proyectos de Investigación en el Programa Especial de Consolidación de Investigadores 2023” y al proyecto CONACyT A1-S-41124.

6. Referencias

- [1] M. Letizia Davi Á, F. Gnudi, Phenolic compounds in surface water, n.d. www.elsevier.com/locate/watres.
- [2] S. Mohammadi, A. Kargari, H. Sanaeepur, K. Abbassian, A. Najafi, E. Mofarrah, Phenol removal from industrial wastewaters: a short review, *Desalin. Water Treat.* 53 (2015) 2215–

2234.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883327>.
- [3] C. Hansch, S.C. Mckarns, C.J. Smith, D.J. Doolittle, Comparative QSAR evidence for a free-radical mechanism of phenol-induced toxicity, 2000. www.elsevier.com/locate/chembiont.
- [4] Z. Guo, R. Ma, G. Li, Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater, *Chem. Eng. J.* 119 (2006) 55–59.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.017>.
- [5] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, Semiconductor-catalyzed degradation of phenols with sunlight, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92 (2008) 1315–1321.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.05.002>.
- [6] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, G. Manikandan, P. Gomathisankar, Photodegradation of carboxylic acids on Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles, *Indian J. Chem.* 50A (2011) 163–170.
- [7] A.M. Volodin, V.A. Bolshov, T.A. Konovalova, Photostimulated formation of radicals on oxide surfaces, *Mol. Eng.* 4 (1994) 201–226.
http://doi.org/10.1007/978-94-011-0493-7_8.
- [8] V.S. Zakharenko, Photoadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxides Components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmosphere conditions, *Catal. Today* 39 (1997) 243–249.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00105-3).
- [9] A.M. Volodin, Photoinduced phenomena on the surface of wide-band-gap oxide catalysts, *Catal. Today* 58 (2000) 103–114.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00245-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00245-5).
- [10] Y. Piña-Pérez, F. Tzompantzi-Morales, R. Pérez-Hernández, R. Arroyo-Murillo, P. Acevedo-Peña, R. Gómez-Romero, Photocatalytic activity of Al₂O₃ improved by the addition of Ce³⁺/Ce⁴⁺ synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light, *Fuel.* 198 (2017) 11–21.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.040>.
- [11] F. Tzompantzi, Y. Piña, A. Mantilla, O. Aguilar-Martínez, F. Galindo-Hernández, X. Bokhimi, A. Barrera, Hydroxylated sol-gel Al₂O₃ as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light, *Catal. Today* (2014) 49–55.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.027>.
- [12] F.B. Li, X.Z. Li, C.S. Liu, T.X. Liu, Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 199–207.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.069>.
- [13] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 276–285.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.009>.
- [14] A. Barrera, F. Tzompantzi, V. Lara, R. Gómez, Photodegradation of 2,4-D over PdO/Al₂O₃-Nd₂O₃ photocatalysts prepared by the sol-gel method, *J.*

- Photochem. Photobiol. A Chem. 227 (2012) 45–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2011.10.023>.
- [15] X. Fu, W. Tang, L. Ji, S. Chen, V_2O_5/Al_2O_3 composite photocatalyst: Preparation, characterization, and the role of Al_2O_3 , Chem. Eng. J. 180 (2012) 170–177.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.032>.
- [16] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I.D. Góngora, R. Gómez, Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al+Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials, Catal. Today. 150 (2010) 353–357.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.006>.
- [17] P. Zhang, R.Y. Hong, Q. Chen, W.G. Feng, On the electrical conductivity and photocatalytic activity of aluminum-doped zinc oxide, Powder Technol. 253 (2014) 360–367.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.12.001>.
- [18] M.D. Tzirakis, I.N. Lykakis, G.D. Panagiotou, K. Bourikas, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, M. Orfanopoulos, Decatungstate catalyst supported on silica and γ -alumina: Efficient photocatalytic oxidation of benzyl alcohols, J. Catal. 252 (2007) 178–189.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.09.023>.
- [19] V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, A. Sclafani, Preparation and characterization of Al_2O_3 supported TiO_2 catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium, J. Hazard. Mater. 142 (1998) 88–96.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.061>.
- [20] J.C. Chen, C.T. Tang, Preparation and application of granular ZnO/Al_2O_3 catalyst for the removal of hazardous trichloroethylene, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 88–96.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.061>.
- [21] C. Sol, R.J.D. Tilley, Ultraviolet laser irradiation induced chemical reactions of some metal oxides, J. Mater. Chem. 11 (2001) 815–820.
<https://doi.org/10.1039/b006787n>.
- [22] A. Di Paola, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, A survey of photocatalytic materials for environmental remediation, J. Hazard. Mater. 211–212 (2012) 3–29.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.050>.
- [23] J. Han, Y. Liu, N. Singhal, L. Wang, W. Gao, Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO_2 under artificial UVA and solar irradiation, Chem. Eng. J. 213 (2012) 150–162.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.066>.
- [24] W.R. Leow, W.K.H. Ng, T. Peng, X. Liu, B. Li, W. Shi, Y. Lum, X. Wang, X. Lang, S. Li, N. Mathews, J.W. Ager, T.C. Sum, H. Hirao, X. Chen, Al_2O_3 surface complexation for photocatalytic organic transformations, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 269–276.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b09934>.
- [25] M. Polat Gonullu, Design and characterization of single bilayer

- ZnO/Al₂O₃ film by ultrasonically spray pyrolysis and its application in photocatalysis, *Superlattices Microstruct.* 164 (2022) 107113. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.107113>.
- [26] D.A. Al Farraj, A.M. Al-Mohaimeed, R.M. Alkufeydy, N.A. Alkubaisi, Facile synthesis and characterization of CeO₂-Al₂O₃ nano-heterostructure for enhanced visible-light photocatalysis and bactericidal applications, *Colloids Interface Sci. Commun.* 41 (2021) 100375. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100375>.
- [27] S. Anbarasu, S. Ilangovan, V.S. Nagarethinam, J. Srivind, S. Balamurugan, M. Suganya, A.R. Balu, Improvement in the visible light mediated photocatalytic activity of Al₂O₃ nanoparticles through Zn²⁺ doping, *Nano-Structures and Nano-Objects.* 17 (2019) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.11.004>.
- [28] J.E. Casillas, J. Campa-Molina, F. Tzompantzi, G.G. Carbajal Arízaga, A. López-Gaona, S. Ulloa-Godinez, M.E. Cano, A. Barrera, Photocatalytic degradation of diclofenac using Al₂O₃-Nd₂O₃ binary oxides prepared by the sol-gel method, *Materials (Basel).* 13 (2020) 1345. <https://doi.org/10.3390/ma13061345>.
- [29] A. Tonejc, M. Stubicar, A.M. Tonejc, K. Kosanović, B. Subotić, I. Smit, Transformation of γ -AlOOH (boehmite) and Al(OH)₃ (gibbsite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by high energy ball milling, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 519–520. <https://doi.org/10.1007/BF00540186>.
- [30] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, n.d.
- [31] J. Sánchez-Valente, X. Bokhimi, F. Hernández, Physicochemical and catalytic properties of sol-gel aluminas aged under hydrothermal conditions, *Langmuir* 19 (2003) 3583–3588. <https://doi.org/10.1021/la020423>.
- [32] K.R. Nemade, S.A. Waghuley, Low temperature synthesis of semiconducting α -Al₂O₃ quantum dots, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6109–6113. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.062>.
- [33] V. Rose, R. Franchy, The band gap of ultrathin amorphous and well-ordered Al₂O₃ films on CoAl(100) measured by scanning tunneling spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07C902. <https://doi.org/10.1063/1.3056577>.
- [34] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 1773–1787. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>.
- [35] X.S. Peng, L.D. Zhang, G.W. Meng, X.F. Wang, Y.W. Wang, C.Z. Wang, G.S. Wu, Photoluminescence and Infrared Properties of γ -Al₂O₃ Nanowires and Nanobelts, *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 11163–11167. <https://doi.org/10.1021/jp026028>.
- [36] L. Trinkler, B. Berzina, Z. Jevsjutina, J. Grabis, I. Steins, C.J. Baily,

- Photoluminescence of Al_2O_3 nanopowders of different phases, *Opt. Mater. (Amst)*. 34 (2012) 1553–1557. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.029>.
- [37] B. Sarma, S.K. Deb, B.K. Sarma, Photoluminescence and photocatalytic activities of Ag/ZnO metal-semiconductor heterostructure, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, Institute of Physics Publishing, 765 (2016) 012023. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/765/1/012023>.
- [38] J.E. Casillas, F. Tzompantzi, S.G. Castellanos, G. Mendoza-Damián, R. Pérez-Hernández, A. López-Gaona, A. Barrera, Promotion effect of ZnO on the photocatalytic activity of coupled Al_2O_3 - Nd_2O_3 -ZnO composites prepared by the sol – gel method in the degradation of phenol, *Appl. Catal. B Environ.* 208 (2017) 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.030>.
- [39] X. Wei, H. Wu, G. He, Y. Guan, Efficient degradation of phenol using iron-montmorillonite as a Fenton catalyst: Importance of visible light irradiation and intermediates, *J. Hazard. Mater.* 321 (2017) 408–416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.031>.