

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Descomposición fotocatalítica de azul de metileno en
el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ soportado en mordenita**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en ciencias

Presenta:

Vanessa del Carmen Castillejos Medina

Ensenada, Baja California, México
2021

Tesis defendida por

Vanessa del Carmen Castillejos Medina

y aprobada por el siguiente Comité



Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

Director de tesis

Dr. Inocente Rodríguez Iznaga

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez

Dr. Javier Camacho González



Dr. Sergio Fuentes Moyado

Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez

Directora de Estudios de Posgrado

Vanessa del Carmen Castillejos Medina © 2021

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Vanessa del Carmen Castillejos Medina** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Descomposición fotocatalítica de azul de metileno en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ soportado en mordenita

Resumen aprobado por:



Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza
Director de tesis

Los colorantes sintéticos son ampliamente utilizados en una gran variedad de procesos industriales, entre ellos la industria textil, cosmética y alimenticia. La descarga de los efluentes de estas industrias resulta perjudicial para los cuerpos de agua de recepción, constituyendo un serio problema de contaminación. Los colorantes absorben fuertemente la luz solar, lo que disminuye la intensidad de la luz absorbida por las plantas de agua, reduciendo su capacidad de fotosíntesis y la oxigenación de los reservorios de agua. En respuesta a esto, se buscan se ha comenzado a buscar mejores alternativas para el tratamiento previo de dichas aguas a su liberación al medio ambiente. La fotocatalisis heterogénea ha emergido como un candidato fuerte y económicamente viable en comparación con otras técnicas para aplicaciones de tratamiento de aguas. Los óxidos metálicos, como el Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , han destacado como fotocatalizadores por sus propiedades de absorción de luz (hasta 600 nm) y disposición electrónica, posicionándose como excelentes candidatos para su uso en la remediación ambiental. Así mismo, la efectividad del tratamiento de contaminantes por los fotocatalizadores puede ser incrementada utilizando un soporte como la zeolita mordenita que posee un sistema definido de microporos con propiedades únicas como presencia de sitios ácidos, capacidad de intercambio iónico y una alta estabilidad térmica. Es por eso que el planteamiento de este trabajo es el de preparar materiales híbridos del tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ soportados en mordenita sintética que tengan actividad y selectividad en la zona del visible en sus propiedades fotocatalíticas para la descomposición del azul de metileno.

Palabras clave: fotocatalisis, mordenita, óxidos de hierro, azul de metileno.

Abstract of the thesis presented by **Vanessa del Carmen Castillejos Medina** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Photocatalytic decomposition of methylene blue and methylene red in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ system supported in mordenite

Abstract approved by:



Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza

Thesis Director

Synthetic colorants are widely used in a variety of industrial processes, including the textile, cosmetic and food industries. The discharge of effluents from these industries is detrimental to the receiving water bodies, constituting a serious pollution problem. Dyes strongly absorb sunlight, which decreases the intensity of light absorbed by water plants, reducing their photosynthesis capacity and the oxygenation of water reservoirs. In response to this, they are looking for better alternatives for the treatment of said waters prior to their release into the environment. Heterogeneous photocatalysis has emerged as a strong and economically viable candidate compared to other techniques for water treatment applications. Metal oxides, such as Fe_2O_3 and Fe_3O_4 , have stood out as photocatalysts due to their light absorption properties (up to 600 nm) and electronic arrangement, positioning themselves as excellent candidates for use in environmental remediation. Likewise, the effectiveness of the treatment of pollutants by photocatalysts can be increased by using a support such as mordenite zeolite, which has a defined system of micropores with unique properties such as the presence of acid sites, ion exchange capacity, and high thermal stability. That is why the approach of this work is to prepare hybrid materials of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ type supported on synthetic mordenite that have activity and selectivity in the visible area in their photocatalytic properties for the decomposition of methylene blue.

Keywords: photocatalysis, mordenite, iron oxides, methylene blue

Dedicatoria

A mi padre.

Agradecimientos

Al posgrado en Nanociencias.

Al director de esta tesis

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza, por todo su apoyo, dirección, paciencia, amabilidad y motivación en el desarrollo de esta tesis.

Agradecimiento especial al Dr. Inocente Rodríguez Iznaga parte del comité por su gran apoyo, conocimiento y dedicación.

Al comité

Dr. Hugo Borbón Núñez y Dr. Javier Camacho González por el gran apoyo y orientación en todo momento.

A todo el personal del CICESE y CNyN-UNAM

Psic. Laura Rosales (atención estudiantes), Sr. Francisco Ruiz Medina (TEM), Dr. Eric Flores Aquino (laboratorios), Ing. Israel Gradilla (SEM), M.C. Eloísa Aparicio Ceja (Rayos-X), Dr. Miguel Ángel Estada (fisorción), Luis Arce (fotorreactor), Dr. David Domínguez (XPS), M. C. Dolores Sarracino Ramírez (servicios escolares), Lic. Ruth Eaton Montaña (becas), L. C. E. Norma Alicia Fuentes Domínguez (atención estudiantes), María Citlali Romero Manzano (proceso egreso), M.C. Citlali Martínez Sisniega (biblioteca CNyN).

A todos los que fueron parte de este logro

Mi familia, amigos de Tijuana y del posgrado:

Cindy, Cristo, Laura, Leo, Dani, Carlos, Soto, Gil, Santos y Rodrigo

A todos ellos por tanto amor.

Al CONACYT por su apoyo económico.

Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	vii
Lista de tablas.....	viii

Capítulo 1. Introducción

1.1. Los colorantes	1
1.2. Fotocatálisis heterogénea	2
1.3. Semiconductores.....	3
1.4. Zeolitas	3
1.4.1 Mordenita.....	5
1.5. Antecedentes	6
1.5.1 Fotocatálisis heterogénea en el tratamiento de aguas.....	6
1.5.2 Óxidos metálicos	6
1.5.3 Zeolitas - óxidos metálicos	8
1.6. Hipótesis.....	9
1.7. Objetivos	9
1.7.1 Objetivo general.....	9
1.7.2 Objetivos específicos.....	9

Capítulo 2. Metodología

2.1. Preparación de muestras	11
2.1.1 Preparación del soporte	11
2.1.2 Preparación de las muestras intercambiadas	12
2.1.3 Relación molar.....	13
2.2. Etiquetado de muestras	14
2.3. Metodología	15
2.3.1 Análisis de área superficial y volumen de poro.....	15
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS) y Catodoluminiscencia (CL)	17
2.3.3 El estudio de fases cristalinas por difracción de rayos-X (XRD)	20
2.3.4 Análisis de espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.....	21
2.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	21
2.3.6 Degradación fotocatalítica	22

Capítulo 3. Resultados

3.1. Microscopía electrónica de barrido y espectrometría de dispersión de energía de rayos-X: composición química elemental y morfología de los materiales.....	23
3.2. Propiedades texturales (fisisorción de nitrógeno)	31
3.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	33
3.4. Difracción de rayos X (XRD).....	35
3.5. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-Vis	37
3.6. Catodoluminiscencia (CL).....	38
3.7. Degradación fotocatalítica	40

Capítulo 4. Discusión

4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS)	42
4.2 Fisisorción de nitrógeno	44
4.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)	44
4.4 Difracción de rayos-X (XRD).....	45
4.5 Análisis de las especies hierro por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)46	
4.6 Catodoluminiscencia (CL).....	46
4.7 Degradación fotocatalítica.....	47

Capítulo 5. Conclusiones.....52**Literatura citada.....54****Anexos.....59**

Lista de figuras

Figura 1. Diagrama esquemático del mecanismo de la fotocatalisis heterogénea.	2
Figura 2. Unidad estructural primaria de las zeolitas.....	4
Figura 3. Arreglo tridimensional de la estructura de la Mordenita	5
Figura 4. Diagrama de pre-tratamiento de la Mor20.....	11
Figura 5. Diagrama de síntesis de las muestras por intercambio iónico.....	12
Figura 6. Nomenclatura asignada al etiquetado de las muestras.....	14
Figura 7. Interacción de los electrones con la muestra	18
Figura 8. Micrografías de SEM del soporte.	24
Figura 9. Micrografías de SEM de M1Fe3MorAMRed1M.	24
Figura 10. Micrografías de SEM de M1Fe3MorAMRed3M	25
Figura 11. Micrografía de SEM de M2Fe3MorAMRed1M.....	25
Figura 12. Micrografías de SEM de M2Fe3MorAMRed3M	25
Figura 13. Espectros EDS de la mordenita	27
Figura 14. Espectros de EDS de la Mor20Lav después del tercer lavado.....	28
Figura 15. Análisis elemental por EDS de los sistemas intercambiados.	30
Figura 16. Espectro general XPS de M1Fe3MorAMRed1M	34
Figura 17. Espectro general XPS de M1Fe3MorAMRed3M	34
Figura 18. Espectros de XPS de M2Fe3MorAMRed1M.....	35
Figura 19. Espectros de XPS de M2Fe3MorAMRed3M.....	35
Figura 20. Comparación del patrón de difracción de rayos X de Mor20	36
Figura 21. Comparación del patrón de difracción de rayos X de los catalizadores método 1....	36
Figura 22. Comparación del patrón de difracción de rayos X de los catalizadores método 2....	37
Figura 23. Gráfico de Tauc para calcular la energía de banda prohibida óptica de M1Fe3MorAMRed1M.	38
Figura 24. Gráfico de Tauc para calcular la energía de banda prohibida óptica de M1Fe3MorAMRed3M.	38
Figura 25. Espectros de CL para la muestra M1Fe3MorAMRed1M.....	39
Figura 26. Espectros de CL para la muestra M1Fe3MorAMRed3M.....	39
Figura 27. Espectros de CL para la muestra M2Fe3MorAMRed1M.....	39
Figura 28. Espectros de CL para la muestra M2Fe3MorAMRed3M.....	40
Figura 29. Espectros de absorbancia de degradación fotocatalítica de M2Fe3MorAM1M	41
Figura 30. Espectros de absorbancia de degradación fotocatalítica de M2Fe3MorAM3M	41
Figura 31. Mecanismo de degradación del azul de metileno	50
Figura 32. Continuación del mecanismo de degradación del azul de metileno	50

Lista de tablas

Tabla 1. Energía de salto de banda de algunos semiconductores.	7
Tabla 2. Listado de reactivos utilizados para la síntesis de las muestras.....	11
Tabla 3. Etiquetado de muestras sintetizadas	15
Tabla 4. Composición química elemental cuantificada por EDS de la mordenita.....	29
Tabla 5. Composición química elemental cuantificada por EDS en los sistemas híbridos.....	31
Tabla 6. Propiedades texturales de las muestras obtenidas por fisisorción de nitrógeno.	32
Tabla 7. Resultados XPS para los sistemas híbridos.	33

Capítulo 1. Introducción

1.1. Los colorantes

Los colorantes se utilizan como un tipo de aditivo en una gran variedad de procesos industriales, entre ellos la industria textil, cosmética y alimenticia para dar o conservar la apariencia y el color de diversos productos. Debido a su origen, existen colorantes naturales y sintéticos. Los colorantes naturales se obtienen de animales y vegetales, mientras que los sintéticos se producen a partir de reacciones químicas (Waring, 2013).

La descarga de efluentes de colorantes sintéticos por parte de las industrias puede ser muy perjudicial para los cuerpos de agua de recepción ya que tiene repercusión en los ecosistemas.

En el agua, los tintes absorben fuertemente la luz solar, lo que disminuye la intensidad de la luz absorbida por las plantas de agua y el fitoplancton, reduciendo su capacidad de fotosíntesis y la oxigenación de los reservorios de agua (Cobos, 2010). Por otra parte, los colorantes utilizados en la industria textil frecuentemente son tóxicos para los organismos acuáticos y resistentes a la degradación biológica natural, además, la percepción pública de la calidad del agua es influenciada por su color. El agua con colorante tiende a asociarse con la contaminación y se percibe como antiestética o desagradable (Ledakowicz, 2002).

Recientemente, la contaminación del agua por las descargas de colorantes de diversas industrias ha atraído una atención significativa debido a los peligros para la salud pública y los ecosistemas (Umbuzeiro, 2005). La producción total anual de colorantes sintéticos es de más de 700, 000 toneladas (Anandhan, 2018). Más del 15% de estos colorantes sintéticos se desechan en el agua anualmente (Ajmal, 2014). En las últimas décadas, la creciente demanda de colorantes por la industria textil ha mostrado un alto potencial de contaminantes. Se estima que hay alrededor del 10 al 50% de pérdida de colorante para un proceso de teñido, el cual logra llegar al ambiente (Drumond, 2013).

De los colorantes comúnmente usados en la industria está el azul de metileno, un colorante catiónico, que es utilizado en el teñido de algodón, lana y seda, así como agente de tinción para ciertos fluidos y tejidos en cirugías y exámenes de diagnóstico (Shakoor, 2016).

Después de su uso dentro de cualquier proceso industrial, los colorantes deben ser tratados previamente a su desecho. Existen dos métodos principales de tratamiento de aguas, diferenciados por operaciones y procesos unitarios. En uno de ellos, predomina la aplicación de principios físicos y en el otro la actividad química o biológica (Rojas, 2002). Las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales requieren generalmente un largo tiempo de operación con costos elevados (Julkapli, 2014). Dentro de los métodos químicos, la fotocatalisis heterogénea ha emergido como un candidato fuerte con significativo valor medioambiental, además de ser económicamente viable en comparación con otras técnicas para aplicaciones de tratamiento de efluentes contaminados (Blanco Gálvez, 2001).

1.2. Fotocatálisis heterogénea

El fenómeno catalítico de la fotocatalisis heterogénea está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador (Fuentes, 1995). Ésta técnica consiste en la absorción directa o indirecta por un semiconductor de fotones de luz, visible o ultravioleta (UV) (Yaneth, 2011) donde la capacidad de oxidación del proceso fotocatalítico es suficiente para descomponer los contaminantes en sus formas más sencillas correspondientes (Khan, 2015).

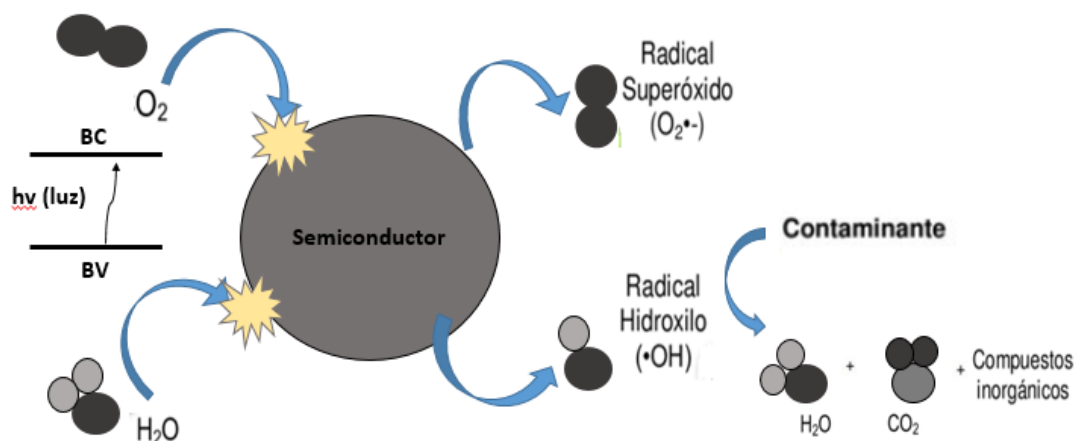


Figura 1. Diagrama esquemático del mecanismo de la fotocatalisis heterogénea. (Ibhadon, 2013)

La fotocatalisis heterogénea comienza con el transporte de contaminantes del entorno a la superficie de un semiconductor (figura 1) (Ibhadon, Fitzpatrick, 2013) en donde pasan a ser adsorbidos, si la energía de la radiación incidente ($h\nu$) es mayor a la separación energética entre las bandas (E_g). Aquí se producen reacciones de oxidación-reducción (redox); estas reacciones redox que son llevadas a cabo por los electrones fotogenerados en la banda de conducción (BC) y los huecos en la banda de valencia (BV). Posteriormente, los productos inocuos son desorbidos de la superficie y transportados de nuevo en la fase fluida (Zhang, 2010).

1.3. Semiconductores

Los semiconductores utilizados en fotocatalisis son sólidos (en suspensión acuosa o gaseosa), los cuales forman un solapamiento de los orbitales atómicos de toda su red, resultando en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, generando así las bandas de estados electrónicos permitidos. Entre estas bandas hay intervalos de energía donde no hay estados electrónicos permitidos, denominada como *banda de energía prohibida* (Jaramillo, 2006). Estos materiales representan excelentes fotocatalizadores para la oxidación de la materia orgánica perjudicial para los ecosistemas (Fernando, 2004).

Algunos de los semiconductores más prometedores para la oxidación de aguas son los óxidos metálicos, los cuales se han destacado como fotocatalizadores por sus propiedades de absorción de luz, aprovechando la energía solar, su disposición electrónica y resistencia a la fotocorrosión (Kafizas, 2017). Todo esto, unido a su baja toxicidad y niveles de producción sumamente económicos, los posicionan como excelentes candidatos para su uso en la remediación ambiental (Khan, 2015). La adsorción de contaminantes de los fotocatalizadores puede ser incrementada utilizando un soporte, tal como las zeolitas, las cuales son ampliamente utilizadas como adsorbentes y soportes fotocatalíticos (Asadollahi, 2017).

1.4. Zeolitas

Las zeolitas, en su forma predominante, son aluminosilicatos unidos por átomos de oxígeno que producen una red cristalina tridimensional (figura 2). Se destacan principalmente por su gran

variedad en dimensión de canales o poros, gran capacidad de adsorción, área superficial y alta estabilidad térmica (Corma, 2004).

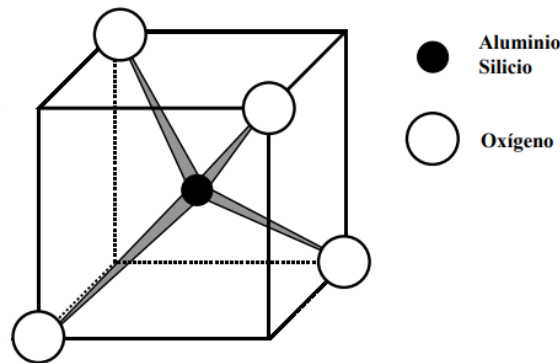


Figura 2. Unidad estructural primaria de las zeolitas.

La sexta edición del *Atlas de Tipos de Enrejados de Zeolitas* (Baerlocher, 2007) por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (en inglés: Structure Commission of the International Zeolite Association, IZA - SC) se reconoce un total de 176 tipos de enrejados de zeolitas. Estos materiales cristalinos, muestran tamaños de poros de 0.3-1 nm y volúmenes de poros de aproximadamente 0.10-0.35 cm³/g. Las zeolitas poseen carga superficial negativa, que es compensada por cationes que poseen libertad de movimiento. La fórmula general para la mayoría de las zeolitas proporcionada por la IUPAC (IZA) se puede dar como:

$$M_x (AlO_2)_x (SiO_2)_y \cdot wH_2O \quad (1)$$

Donde: donde: M es el catión de compensación de valencia n , w es la cantidad de moléculas de agua, $x + y$ es el número total de tetraedros en la celda unitaria de la zeolita.

Las principales zeolitas encontradas de forma natural son la clinoptilolita, faujasita, mordenita, offretita y ferrierita siendo soportes catalíticos económicos por su abundancia (Ionics, 2000).

Su uso como catalizadores heterogéneos tiene como una de las principales ventajas que al generar centros activos en los tamices moleculares, además de la selectividad debida a la fuerza

de los centros, lleva a una selectividad de tamaño y forma de los reactivos. Así, los intermedios de reacción y productos deben coincidir con la estructura de la zeolita (Gómez Martín, 2001).

1.4.1 Mordenita

La mordenita se ha utilizado como catalizador para reacciones importantes como hidrocrqueo, hidroisomerización, alquilación, reformado, desparafinado (Hincapie, Garces, Zhang, Sacco, Suib, 2004). Su notación química puede ser formulada como: $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Nassar, 2017), (Baerlocher, 2007)

Su estructura está compuesta por anillos de 4 o 5 tetraedros, generando un sistema poroso delimitado por anillos de 8 y 12 miembros. El sistema poroso consiste en canales lineares con aperturas entre 6.5 y 7.0 Å (figura 3b). Estos canales están unidos entre sí por un sistema de poros secundarios de anillos de 8 miembros, con apertura entre 2.6 y 5.7 Å (figura 3c). La unión de estas unidades básicas forma cadenas que al combinarse entre sí originan láminas características de la mordenita. La combinación de estas láminas genera la estructura tridimensional de esta zeolita (figura 3a) (Ramírez, 2006), (Baerlocher, 2007).

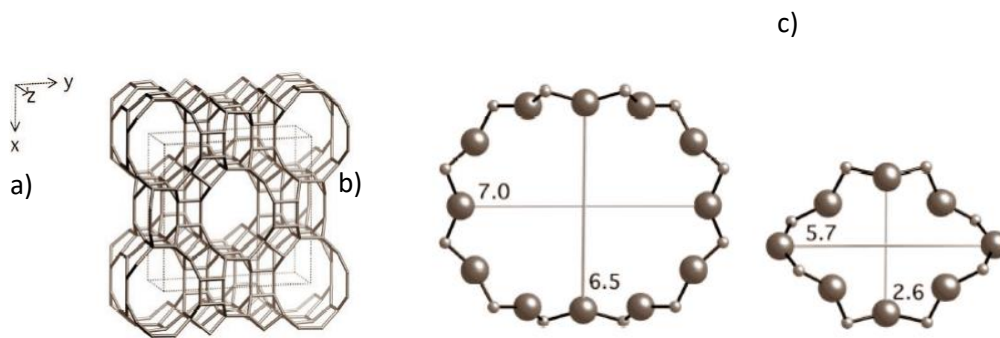


Figura 3. Arreglo tridimensional de la estructura de la Mordenita. a) vista a lo largo de [001]: anillos (canales) de 12 (a) y ocho (b) tetraedros.

Su aplicación en catálisis se presenta debido a que estos materiales exhiben una serie de propiedades únicas. Entre estas destacan la presencia de sitios ácidos, alta capacidad de intercambio iónico y estabilidad térmica, un sistema definido de microporos y canales que hacen procesos catalíticos muy selectivo, con una distinción entre reactivos, productos y estados de transición a escala molecular (Feliczak-Guzik, 2018).

1.5. Antecedentes

1.5.1 Fotocatálisis heterogénea en el tratamiento de aguas

El estudio de la fotocatálisis heterogénea comenzó en la década de 1970 ante el incremento de regulaciones resultantes de la necesidad urgente del cuidado medioambiental. El estudio de la oxidación parcial de alcanos e hidrocarburos olefínicos utilizando dióxido de titanio e irradiación UV dió inicio al desarrollo e investigación de materiales con propiedades fotocatalíticas. El término fotocatálisis heterogénea comprende al menos dos fases: el sólido (catalizador) y un reactivo fluido (gas o líquido) (Teichner, 2008).

Los procesos de tratamiento catalítico heterogéneos tienen varias ventajas potenciales sobre otras tecnologías de tratamiento:

- Alta selectividad para un objetivo determinado
- Tasas rápidas
- Uso de aditivos químicos menos peligrosos
- Insumos de energía netos más bajos
- Baja producción de residuos o concentrados que necesitan tratamiento adicional (Strathmann, 2009).

De momento, la fotocatálisis heterogénea es considerada como una de las opciones más atractivas para el tratamiento de aguas residuales debido a su gran potencial y alta eficiencia al utilizar la luz solar para eliminar contaminantes orgánicos y bacterias dañinas con la ayuda de un fotocatalizador sólido (Chávez, 2019).

1.5.2 Óxidos metálicos

El espectro de absorción del semiconductor define su aplicación fotocatalítica. Aquellos que tienen una banda prohibida (E_g) de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o bien, de luz ultravioleta ($E_g < 3.5$ eV). Si se busca excitar al semiconductor con luz solar (luz visible) la

banda de absorción deberá solaparse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre (Candal, 2001).

Los nanomateriales a base de óxido metálico con características estructurales cristalinas y superficiales bien controladas funcionan como semiconductores de banda ancha. También, muestran características favorables de toxicidad y estabilidad en el agua para la oxidación/degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (Gusain, 2019).

Se han probado una gran cantidad de semiconductores en la degradación de contaminantes, sin embargo, el fotocatalizador con el que se han obtenido mejores resultados es el dióxido de titanio (TiO_2) y solo el óxido de zinc (ZnO) es tan activo como el TiO_2 (García, 2015).

Las aplicaciones industriales a gran escala con TiO_2 han sido restringidas severamente por sus desventajas intrínsecas; una de ellas es la pobre adsorción de luz visible (<400 nm) debido a que su ancho de banda prohibido se encuentra en el orden de 3.0-3.2 eV (tabla 1). Además esto, posee una baja eficiencia cuántica derivada de la alta recombinación de los pares de electrón-hueco fotoinducidos (Gou, 2017). En la tabla 1 se muestra una relación de algunos de los semiconductores con aplicación en el campo de la fotocatalisis (García, 2015).

El hierro es uno de los metales más abundantes del planeta, lo cual lo hace económico (Zambrano, 2019). Es altamente reactivo y existe en estados de oxidación variables. Las características estructurales y cristalinas de las nanopartículas de óxido de hierro se rigen por su composición química y el estado de oxidación del hierro. Todo, esto unido a su amplio rango de absorción dentro del espectro solar (Gusain, 2019) lo posiciona como excelente candidato para ser empleado en procesos de oxidación catalítica.

Tabla 1. Energía de salto de banda de algunos semiconductores.

Compuesto	Energía de salto de longitud de onda correspondiente a la energía de:	
	Banda (eV)	Banda prohibida (nm)
SnO_2	3.9	318
SrTiO_3	3.4	365
ZnS	3.7	336
BaTiO_3	3.3	375

TiO ₂	3.2	387
ZnO	3.2	390
WO ₃	2.8	443
Fe ₂ O ₃	2.2	565
CdO	2.1	590

1.5.3 Zeolitas - óxidos metálicos

El uso de nanopartículas metálicas y óxidos metálicos soportados por algún tipo de zeolita aumenta la eficiencia en la degradación de gran variedad de contaminantes orgánicos. (Gómez Martín, 2001)

La formación de canales por su estructura porosa de las zeolitas les confiere la posibilidad de acomodar un huésped fotoactivo (Corma, 2004). Los huéspedes fotoactivos pueden ser fotosensibilizadores orgánicos, un semiconductor inorgánico o una combinación de ambos. La combinación de las propiedades de degradación de los óxidos metálicos con las de absorción de las zeolitas resulta en una excelente opción para remoción de contaminantes orgánicos en efluentes.

Aunque el soporte del fotocatalizador puede elegirse entre un amplio rango de materiales, es esencial que estos cumplan las siguientes características (Fabiyyi, 2000; Pozzo, 1997; Puma, 2008): a) el fotocatalizador debe ser fuerte y permanentemente inmovilizado en el soporte, b) el fotocatalizador inmovilizado no debe producir una disminución significativa del área superficial del soporte, c) debe poseer una alta área superficial después de la inmovilización, d) el agente de inmovilización (soporte) debe ser capaz de adsorber el contaminante sobre su superficie para un proceso de degradación fotocatalítico eficaz e) el material de soporte debe tener una estabilidad excelente contra la degradación por radicales oxidativos fuertes generados durante el proceso fotocatalítico.

Se ha demostrado que algunos óxidos de hierro como α -FeOOH y α -Fe₂O₃ soportados en zeolitas pueden adsorber la luz hasta 600 nm (Zhou, Apkarian, Wang, Joy, 2007; Manrique, 2017) logrando degradar hasta en un 100% colorantes modelos (Sohrabnezhad, 2016).

Tomando en cuenta todo lo planteado, este trabajo está a preparar materiales híbridos compuestos de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ soportados en zeolita tipo mordenita sintética, que tengan una óptima actividad y selectividad en la zona del visible en sus propiedades fotocatalíticas.

1.6. Hipótesis

Los materiales híbridos compuestos por $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ soportados en mordenita sintética tendrán una importante actividad fotocatalítica en la zona del visible para el proceso de descomposición de azul de metileno.

1.7. Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Preparar materiales híbridos de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ soportados en zeolita tipo mordenita sintética mediante procesos de intercambio iónico y reducción en disolución acuosa, que posean actividad fotocatalítica en la zona del visible para la degradación del colorante modelo azul de metileno.

1.7.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar materiales híbridos del tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ soportados en mordenita sintética mediante procesos de intercambio iónico asistido por radiación de microondas y reducción con borato de sodio en fase acuosa.
2. Determinar cómo influye la aplicación consecutiva o simultánea del intercambio iónico y la reducción en la composición de los materiales híbridos preparados.
3. Realizar una caracterización físico-química de los materiales híbridos preparados aplicando diferentes técnicas de caracterización como la difracción de rayos-X (XRD), microscopía

electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de electrones retrodispersados (EDS), medidas de propiedades texturales por la isoterma de adsorción de N₂, espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS), catodoluminiscencia (CL) y espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-Vis (DRS).

4. Analizar el estado del hierro en los materiales híbridos preparados.
5. Determinar la actividad fotocatalítica de los materiales híbridos de Fe₂O₃-Fe₃O₄ soportados en mordenita para la descomposición de azul de metileno.

Capítulo 2. Metodología

2.1. Preparación de muestras

La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de intercambio iónico con disoluciones acuosas bajo la acción de la radiación de microondas.

Los reactivos utilizados se mencionan continuación:

Tabla 2. Listado de reactivos utilizados para la síntesis de las muestras.

<i>Sal</i>	<i>Soporte</i>	<i>Reductor</i>
Nitrato de Hierro III (0.1 N)	NH ₄ -Mordenita 20 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =20)	Borohidruro de Sodio (1M y 3M)

2.1.1 Preparación del soporte

La zeolita NH₄-Mordenita sintética, con relación molar SiO₂/Al₂O₃ igual a 20 (Mor20) suministrada por Zeolyst International, se utilizó como soporte catalítico de partida. Esta fue objeto de un pre-tratamiento de lavado ácido, se realizó como se describe en la figura 4. Para esto se usó una relación de 25 mL de solución HCl al 5% por cada gramo de Mor20 y se aplicó agitación magnética a temperatura ambiente durante una hora. Seguidamente se filtró al vacío con lavados de agua desionizada hasta obtener un pH neutro (7 unidades). El sólido obtenido fue secado en horno a una temperatura de 100 °C por 5 horas; finalmente descompactado por suave molido mecánico en mortero. Todo esto se repitió tres veces.



Figura 4. Diagrama de pre-tratamiento de la Mor20.

2.1.2 Preparación de las muestras intercambiadas

La síntesis del catalizador tipo Fe_3O_4 soportado en Mor20 se realizó por intercambio iónico asistido por la radiación de microondas en un horno de microondas *Synthos 3000* a 600W, presión de 60 Bar, temperatura de 75°C (exactitud $\pm 1^\circ\text{C}$) y agitación magnética durante una hora. Se utilizaron dos métodos de síntesis (figura 5). Para el método 1 (fig. 5a) se inició con una relación de 1g de Mor20 por cada 10mL de disolución de Nitrato de Hierro III (0.1 N) seguido de un filtrado con agua desionizada hasta pH 7 y un secado en horno a 100 °C por 4 horas. Posteriormente, a la muestra obtenida se trató con disolución de Borohidruro de Sodio (NaBH_4) a dos concentraciones, 1M y 3M, para una reducción controlada de las especies catiónicas de hierro. Finalmente, un nuevo lavado con agua desionizada hasta pH 7 y el secado en horno. Cada muestra, después de haber sido secada, se descompactó por suave molido mecánico en mortero.

En el método 2 (figura 5b) el intercambio iónico y la reducción se realizaron simultáneamente bajo la acción de las microondas, con una relación de 8 mL NaBH_4 (1M y 3M) por cada 10 mL de disolución Nitrato de Hierro III (0.1 N).

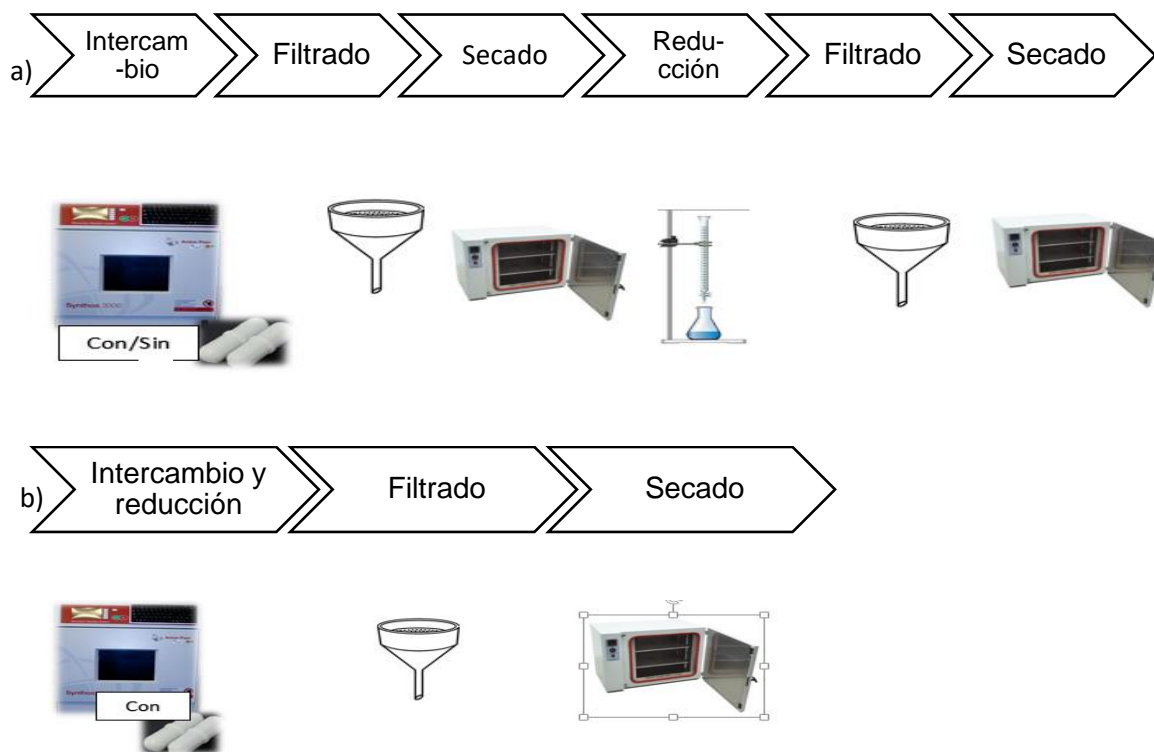
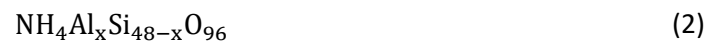


Figura 5. Diagrama de síntesis de las muestras por intercambio iónico asistido por microondas. a) método 1 b) método 2.

2.1.3 Relación molar

Se calculó una cantidad equivalente necesaria de Mor20 para realizar un intercambio completo, considerando que el intercambio iónico sucede de equivalente a equivalente (iones equivalentes en la zeolita con los de la disolución). Los cálculos se realizaron de la siguiente manera considerando como base la celda unitaria de la mordenita:

1. Relación molar a atómica



$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \quad (3)$$

$$\text{Si}/\text{Al} = 10 \quad (4)$$

2. Asociar relación molar atómica con subíndices de la celda unitaria

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{48 - x}{x} = 10 \quad (5)$$

$$48 - x = 10x \quad (6)$$

$$x = \frac{48}{11} = 4.36 \quad (7)$$

3. Sustituir x en la fórmula



4. Calcular peso equivalente de acuerdo a los subíndices

$$P_{eq} = \frac{PM}{X} = \frac{2893.64}{4.3636} = 663.13 \quad (9)$$

$$\#eq = \frac{1}{663.13} \quad (10)$$

$$\#eq = 1.5 \times 10^{-3} \text{ eq/g} \quad (11)$$

Con estos cálculos se obtuvo un número de equivalentes por gramo de 1.5 meq/g, que equivale a la capacidad de intercambio de la Mor20. Utilizando una disolución de Nitrato de Hierro III con concentración 0.1 N, la relación masa zeolita/volumen total de la disolución fue de 1g/10mL.

2.2. Etiquetado de muestras

En orden de facilitar la identificación de las muestras sintetizadas, el etiquetado se realizó de la siguiente manera de acuerdo al método y reactivos utilizados:

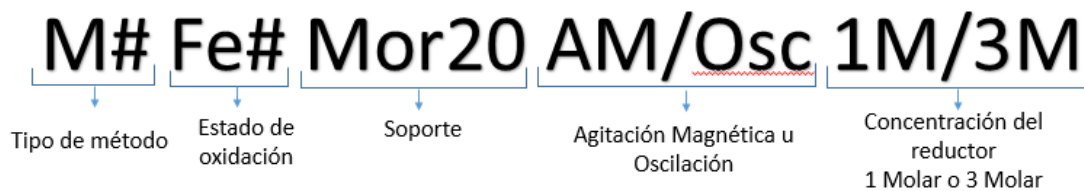


Figura 6. Nomenclatura asignada al etiquetado de las muestras.

Las muestras obtenidas (tabla 3) fueron sometidas a estudios de caracterización por diferentes técnicas. La Mor20 se refiere a la Mordenita sin lavar y Mor20Lav a la mordenita pre-tratada (figura 4).

En el caso de las muestras enlistadas en la columna de muestras sin analizar, estas fueron sintetizadas para ser evaluadas como fotocatalizadores para la degradación del azul de metileno, sin embargo, por cuestiones extraordinarias, solo las muestras de la primera columna (muestras) son las que fueron utilizadas para el desarrollo de esta tesis.

Tabla 3. Etiquetado de muestras sintetizadas

Muestras	Otras muestras preparadas
M1Fe3Mor20AMRed1M	M1Fe3MorOscRed1M
M1Fe3Mor20AMRed3M	M1Fe2MorOsc
M2Fe3MorAMRed3M	M1Fe3MorAM
M2Fe3MorAMRed1M	M1Fe32MorOsc
Mor20	
Mor20Lav	

2.3. Metodología

2.3.1 Análisis de área superficial y volumen de poro

La técnica fisorción de gases permite analizar propiedades texturales (superficie específica, volumen y tamaño de poros) basada en la interacción entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). Las técnicas de adsorción de gas son convenientes de usar, puesto que, no son destructivas y no son tan costosas en comparación con otros métodos (Cychosz, 2017). Conocer en detalle la arquitectura de los poros ayuda a entender los fenómenos de transporte, las velocidades de difusión y la selectividad en las reacciones catalizadas.

Durante la prueba se obtienen isotermas, representación del volumen de nitrógeno fisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de un gas, en este caso, nitrógeno a 77 K corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido. (Bergadà, 2007)

Área superficial

El método estándar que se aplica en la caracterización del área de superficie, es el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) y sigue siendo el procedimiento más utilizado para evaluar el área de superficie de poros. El valor calculado del área BET depende de (i) la temperatura adsortiva y operativa y (ii) el procedimiento utilizado para localizar el rango de presión al aplicar la ecuación BET.

Hay dos etapas involucradas en la evaluación del área BET: primero, transformar una isoterma de fisisorción en *gráfica BET* y, a partir de ella, derivar el valor de la capacidad de la monocapa BET n_m . Segundo, el cálculo del área de superficie específica a_s que requiere el conocimiento del área de la sección transversal molecular σ_m .

La capacidad de la monocapa n_m se calcula a partir de la isoterma de adsorción utilizando la ecuación BET (Cychosz, 2017).

$$a_s \text{ (BET)} = n L \sigma / m \quad (12)$$

Donde $a_s \text{ (BET)}$ es el *área específica BET* del absorbente (de masa m).

Volumen de poro

El volumen de poro V_p se obtiene bajo la validez de la regla de Gurvich: la densidad del nitrógeno saturado en los poros se supone igual a su densidad de líquido independientemente de la forma de la red de vacíos internos y, debido a las interacciones débiles.

$$V_p = \frac{n_{N_2}^{ads,satd}}{\rho_{N_2}^{liq}} \quad (13)$$

En donde $n_{N_2}^{ads,satd}$ es la cantidad específica de nitrógeno adsorbido y $\rho_{N_2}^{liq}$ la densidad del nitrógeno líquido (Ongari, 2017).

Tamaño de poro

Se utiliza una forma modificada de la ecuación de Kelvin que sirve como base para muchos métodos clásicos de análisis de mesoporos, incluido el *método BJH* (Barrett, Joyner, Halenda) el cual es ampliamente utilizado (Sing, 2001). La ecuación de Kelvin proporciona una relación entre el diámetro de los poros y la presión de condensación de los poros y predice que la condensación de los poros cambia a una presión relativa más alta al aumentar el diámetro y la temperatura de los poros (Cychosz, 2017).

El análisis de área superficial, volumen y tamaño de poro de soportes y muestras de los sistemas fotocatalizadores fue asistido por adsorción de N₂ a 77 K en un equipo *Micromeritics Vacprep 061*.

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido, espectrometría de dispersión de energía de rayos-X y Catodoluminiscencia

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para análisis morfológico y caracterización de composición química. La formación de imágenes en el SEM depende de la adquisición de señales producidas por el haz de electrones y las interacciones de la muestra (Zhou, 2007).

El fundamento del SEM consiste en electrones emitidos por un cátodo de tungsteno a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. El haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas, es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. El haz electrónico puntual es desplazado sobre toda la superficie de la muestra (Renau-Piqueras, 1994).

Cuando una partícula cargada incide sobre el material se producen una serie de fenómenos que dependen de: a) tipo material incidente, es decir, de su carga eléctrica y de su masa, b) la energía de la partícula incidente, c) el tipo de material sobre el que incide (estado de agregación y densidad del material). Las interacciones que producen las partículas cargadas varían según que éstas tengan más o menos masa, ya que la pérdida de energía que experimentan en la colisión es diferente en cada caso (Cepeda, 2014).

Cuando el haz de electrones choca con la superficie de una muestra se producen distintos y complejos fenómenos, siendo los más comunes las *dispersiones inelásticas* (cambios en la energía de los electrones incidentes con cambios despreciables en su dirección) y las *dispersiones elásticas* (cambios de dirección de los electrones incidentes con pérdida despreciable de energía).

La interacción del electrón incidente puede ser con el núcleo o con los electrones atómicos, dando lugar a diferentes señales que pueden ser utilizadas para producir una imagen en el SEM o bien para realizar análisis elemental de la muestra en estudio (figura 7):

- a) Cuando la interacción del electrón incidente es con los electrones más periféricos de los átomos de la muestra, muchos de estos electrones de valencia son eyectados fuera de la muestra como *electrones secundarios* de baja energía.
- b) En la interacción de los electrones incidentes cerca del núcleo de los átomos de la muestra, se produce una gran deflexión en la dirección del electrón. Así, estos electrones son dispersados elásticamente hacia atrás y son eyectados fuera del espécimen (*electrones retrodispersados*), y la fracción de éstos aumenta con el número atómico de la muestra. Los *electrones Auger* ocurren cuando un electrón secundario es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar este hueco. El exceso de energía provocado por este desplazamiento puede ser corregido emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa. Estos son los llamados electrones Auger, y son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.
- c) La interacción inelástica de los electrones incidentes con los electrones de las capas más internas del átomo dan lugar al espectro de *rayos-X* de líneas características de los elementos presentes en la muestra. A diferencia de los electrones Auger de baja energía, los rayos-X proporcionan información analítica de un volumen considerable de la muestra.
- d) Muchos de los electrones incidentes que interactúan elástica o inelásticamente, pueden atravesar la muestra, si la misma es muy delgada. Estos *electrones transmitidos*, dan lugar a diferentes señales en lo que se conoce como modo STEM (Microscopio Electrónico de Transmisión de Barrido) (Kang, Echarri, Llorente, 2013)

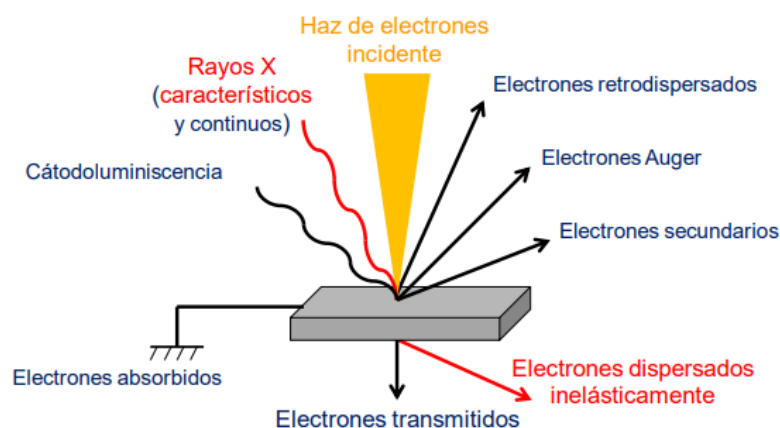


Figura 7. Interacción de los electrones con la muestra. (Kang, 2013)

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen electrones secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un *centellador* donde cada electrón dará origen a varios fotones, éstos son dirigidos hasta un fotomultiplicador hasta lograr una amplificación de la corriente debida a los electrones secundarios originales, obteniendo una visualización topográfica de la muestra (Renau-Piqueras, 1994).

La técnica de espectroscopia dispersiva de energía (EDS, por sus siglas en inglés) se utiliza principalmente para el análisis cualitativo de materiales, pero también es capaz de proporcionar resultados semicuantitativos. Normalmente, la instrumentación SEM está equipada con un sistema EDS para permitir el análisis químico de las características que se observan en el monitor SEM.

El método se basa en la excitación de la muestra con un haz de electrones y el análisis de los rayos-X emitidos a energías que son característicos del elemento (Hodoroaba, 2019).

La catodoluminiscencia es una técnica que permite analizar las propiedades ópticas de los semiconductores, en donde este, recibe energía procedente de una fuente de excitación externa, que es absorbida por su estructura electrónica generando pares electrón-hueco, dando lugar a emisión de luz por su recombinación. La luz emitida depende de la estructura de bandas del semiconductor, el espectro de luminiscencia provee información acerca de propiedades intrínsecas (relacionadas con el ancho de banda) y propiedades extrínsecas (relacionadas por defectos o impurezas) (Hortelano Santos, 2015). La caracterización de las muestras por CL se realizó en SEM con un detector de catodoluminiscencia *MonoCL4*.

El análisis morfológico de los soportes y muestras se realizó por microscopía electrónica de barrido con el microscopio electrónico de barrido *JEOL™ JSM 5300*, en donde, los polvos de las muestras se fijaron en una cinta de carbón para su análisis.

La espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva fue detectada para energías de rayos X entre 0 y 10 KeV, mediante un detector *KeveX SuperDry II* montado directamente en el equipo de SEM.

2.3.3 El estudio de fases cristalinas por difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) es la dispersión elástica de los fotones de rayos-X por los átomos en una red periódica, es decir, en éste fenómeno de dispersión cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados; el ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre 2θ .

La difracción sólo ocurre cuando la longitud de onda de la onda es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de dispersión, esto se puede deducir de la Ley de Bragg, puesto que $\text{sen } \theta$ no puede ser mayor de 1:

$$n\lambda/2d = \text{sen } \theta < 1 \quad (14)$$

Por lo tanto, $n\lambda = 2d$, dado que n es 1, la ley de Bragg puede reescribirse de la siguiente forma:

$$n\lambda = 2(d/n)\text{sen } \theta \quad (15)$$

Entonces, una reflexión de cualquier orden puede considerarse como una reflexión de primer orden con planos espaciados a una distancia d/n y por tanto la Ley de Bragg se expresa en la forma (Ozols, Johnson, Brezovsky, German, 2009):

$$n\lambda = 2d \text{sen } \theta \quad (16)$$

En donde, n es el número entero llamado el orden de reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos x, d es el espacio característico en los planos del cristal del material y θ ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión de la red cristalina.

Las líneas de rayos-X características fueron sistematizadas por Moseley, éste encontró que la longitud de onda de una línea particular descendía conforme el número atómico del emisor

aumentaba. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K , L , M , en orden de λ creciente y todas juntas forman el espectro característico de la muestra (Chatterjee, 2001).

La identificación de fases y la determinación de la estructura cristalina de las partículas sintetizadas se realizaron mediante difracción de rayos-X, con el equipo *PhilipsTM X'pert MPD*, con tubo cerámico con ánodo de cobre radiación $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$.

2.3.4 Análisis de espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa

La medición de la reflectancia difusa (DR, por sus siglas en inglés) con un espectrofotómetro UV-Vis es un método estándar para determinar las propiedades ópticas de nanomateriales en polvo. Para los semiconductores esta técnica ayuda a obtener información acerca del ancho de banda prohibida E_g del material la cual es una característica importante para su aplicación en fotocatalisis (Adamu, 2016).

Con los espectros DR obtenidos es posible calcular el E_g , a partir del método de Tauc, donde la gráfica Tauc muestra la cantidad $h\nu$ (la energía de la luz) en las abscisas y la cantidad $(\alpha h\nu)^{1/r}$ en las ordenadas, siendo α el coeficiente de absorción del material y el valor del exponente r denota la naturaleza de la transición, siendo 2 para transiciones indirectas permitidas (Deotale, 2016)

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR *Cary 5000* con un barrido de 800 a 200 nm.

2.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X

La técnica XPS (por sus siglas en inglés) permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno, proporciona información sobre la composición elemental, el estado químico de cada elemento, la posición de los átomos con respecto a la estructura cristalina del material.

En donde, a partir de un fotón incidente de energía $h\nu$ sobre los átomos superficiales de una muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura.

$$E_b = h\nu - Ek - W \quad (17)$$

Siendo $h\nu$ la energía de los fotones, Ek la energía cinética del fotoelectrón producido, W la función de trabajo del espectrómetro y E_b la energía de ligadura el cual es un parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico. La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones ya se encuentra definida en bases de datos ya estudiados, permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones de una muestra (Feliu, 2010).

Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro *SPECS*, con una presión base de 10^{-9} torr.

2.3.6 Degradación fotocatalítica

Se utilizó un fotorreactor *Reagent* con lámparas de 300 nm y sistema de agitación mecánica con un flujo de aire de 20 LPM a la disolución de azul de metileno de 250 mL a 4 ppm con 125 mg de NPs (M2Fe3MorAMRed1M y M2Fe3MorAMRed3M). El proceso de degradación fue monitoreado mediante la toma de muestras en intervalos de 15 min por dos horas; la suspensión se dejó un tiempo de estabilización de 20 minutos. Posteriormente se encendió la lámpara y se inició la toma de muestras, todo esto para la evaluación de la descomposición fotocatalítica de azul de metileno que se realizó *in-situ* con un espectrofotómetro *Varian Cary® 50 UV-Vis*. Se utilizaron celdas de cuarzo de 5 mL y para calibrar el equipo se utilizó como blanco agua desionizada.

Capítulo 3. Resultados

3.1. Microscopía electrónica de barrido y espectrometría de dispersión de energía de rayos-X: composición química elemental y morfología de los materiales

Las micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido de la Mor20, Mor20Lav y los materiales híbridos obtenidos son presentadas en las figuras 8-12. Por su parte, los correspondientes espectros obtenidos por Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos-X son presentados en las figuras 13, 14 y 15. La composición elemental de todos estos materiales, determinadas a partir de estos registros de SEM-EDS son mostrados en las tablas 4 y 5.

Las micrografías obtenidas por SEM con una magnificación de x10000 correspondientes a la mordenita pre-tratada y no tratada con lavados ácidos (figura 8. a-d) presentó en su totalidad una morfología poliédrica de agregados escamosos de 1 a 2 μ m. La morfología para el primer y segundo lavado (figura 8. b, c) presentó menor escamosidad con respecto a la mordenita sin tratamiento alguno (Mor20).

Las micrografías correspondientes a los materiales híbridos preparados (M1Fe3MorAMRed1M, M1Fe3MorAMRed3M, M2Fe3MorAMRed1M, M2Fe3MorAMRed3M) se muestran en las figuras 9 a 12, a magnificaciones de x6000 y x18000. Éstas presentaron de manera consistente para cada caso la misma morfología escamosa poliédrica con respecto a la mordenita, pero con formación de conglomerados de hasta 2 μ m. Solo la muestra M1Fe3MorAMRed1M presentó en su mayoría conglomerados alargados de tamaños aproximados a 1 μ m.

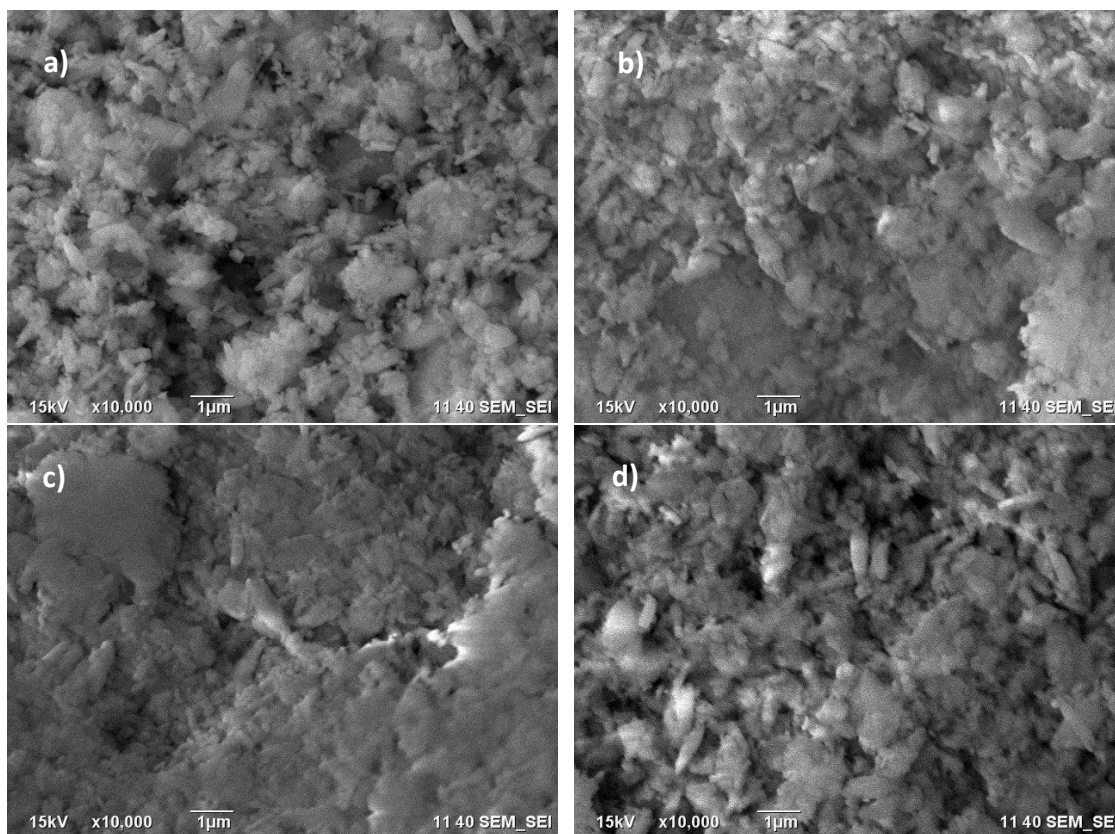


Figura 8. Micrografías de SEM de a) Mordenita sin lavar (Mor20). b) primer lavado. c) segundo lavado. d) tercer lavado (Mor20Lav).

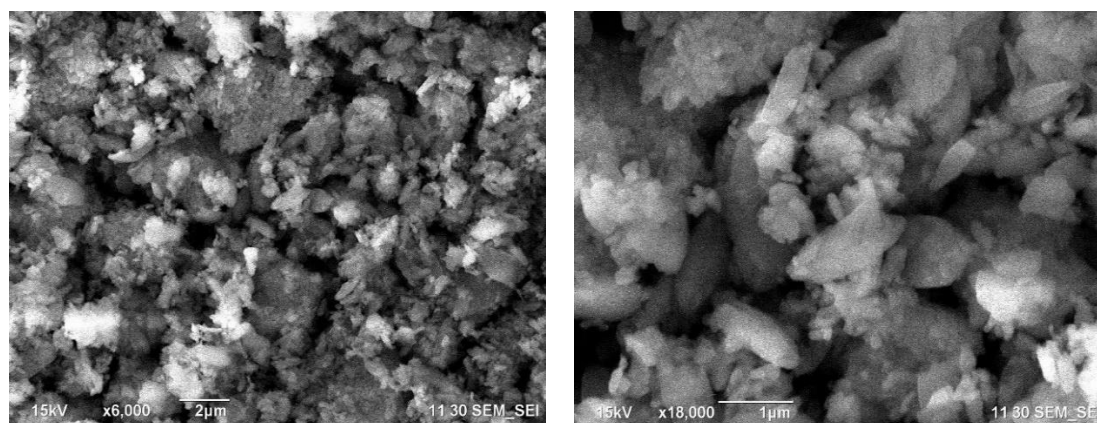


Figura 9. Micrografías de SEM de M1Fe3MorAMRed1M.

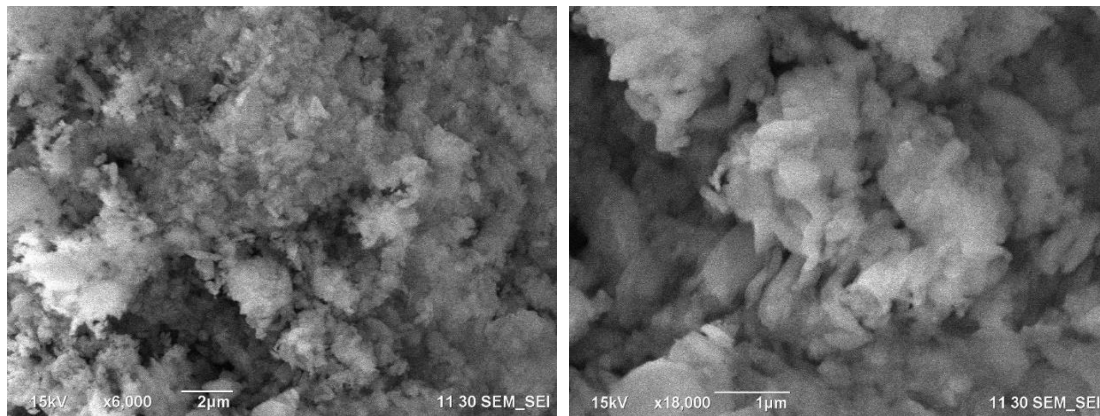


Figura 10. Micrografías de SEM de M1Fe3MorAMRed3M

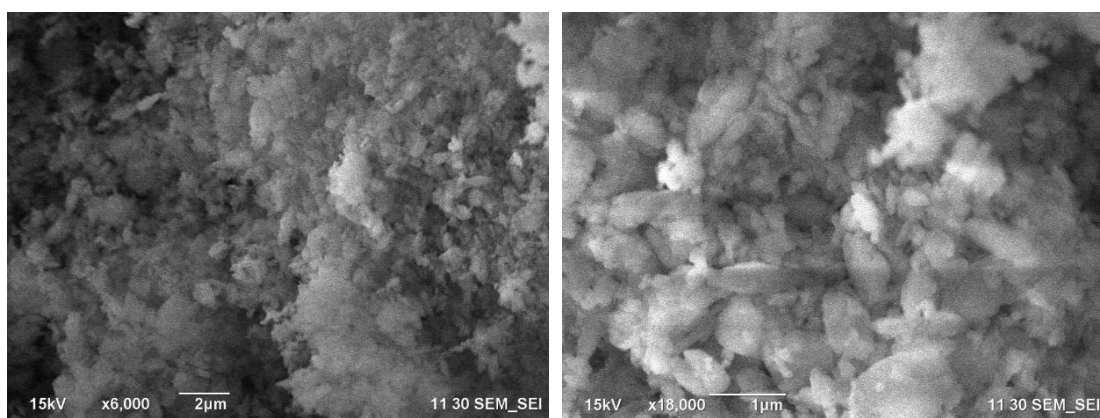


Figura 11. Micrografía de SEM de M2Fe3MorAMRed1M

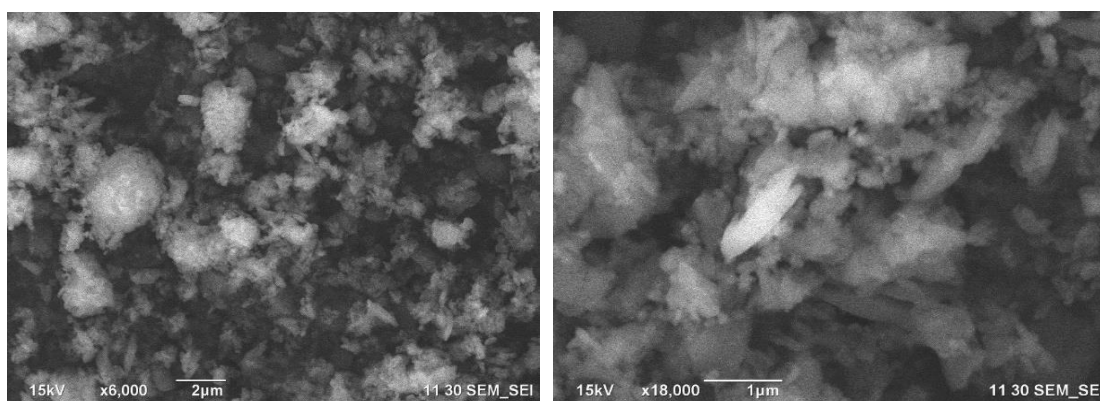


Figura 12. Micrografías de SEM de M2Fe3MorAMRed3M

Durante los lavados aplicados con disolución de $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ a la mordenita de partida (Mor20) los cationes NH_4^+ presentes en la Mor20 deben intercambiarse, en alguna medida, con los iones H_3O^+ de la disolución ácida. Así, la Mor20Lav es una zeolita enriquecida en iones hidronios (H_3O^+ , expresado en su forma simple anhídrida como H^+). En la Tabla 4 se pueden observar variaciones

en los contenidos de Si y Al para la Mor20Lav con respecto a la Mor20 de partida. Además, en la tabla 4f se puede observar que la relación Si/Al de la mordenita aumenta en la misma medida que los lavados son aplicados. Esto permite plantear que los tratamientos ácidos deben remover impurezas (como sílice amorfa, etc.) presentes en la superficie de los cristales zeolíticos. Además, no se descarta que se produzca una extracción de aluminio por ataque ácido, aunque este proceso debe ser muy limitado.

Las cuantificaciones (tabla 5) y espectros de los materiales híbridos preparados evidenciaron la incorporación de hierro y sodio al soporte zeolítico, lo cual es resultado de los tratamientos aplicados con las disoluciones de Fe^{3+} y borato de sodio. Tanto los cationes Fe^{3+} como el Na^+ pueden experimentar un proceso de intercambio iónico con los iones H_3O^+ (incorporados durante los tratamientos ácidos) y NH_4^+ (residuales) presentes en la Mor20Lav, siendo así ambos cationes retenidos en esta zeolita. El orden en el contenido de hierro incorporado es $\text{M1Fe3MorAMRed3M} > \text{M1Fe3MorAMRed1M} > \text{M2Fe3MorAMRed1M} > \text{M2Fe3MorAMRed3M}$. Esto admite plantear que el tratamiento sucesivo de intercambio de Fe^{3+} seguido de reducción con borato de sodio (método 1) permite obtener materiales híbridos con mayor contenido de hierro soportado en la mordenita (soporte zeolítico). También se puede plantear que por el método 2 de intercambio y reducción simultáneo, el incremento de la concentración molar (de 1M a 3M) del reductor usado (borato de sodio) no favorece para obtener un material con mayor contenido de hierro.

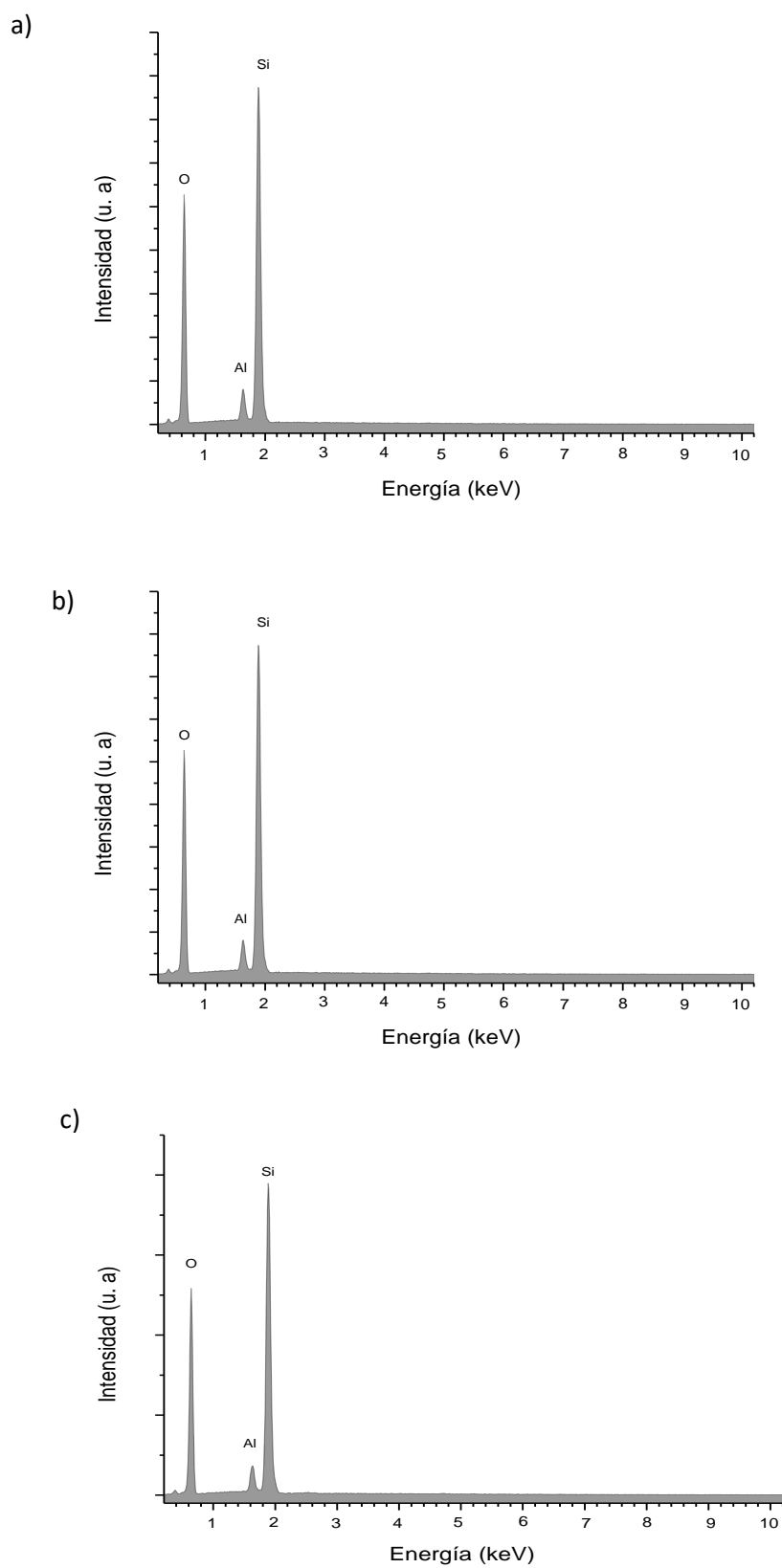
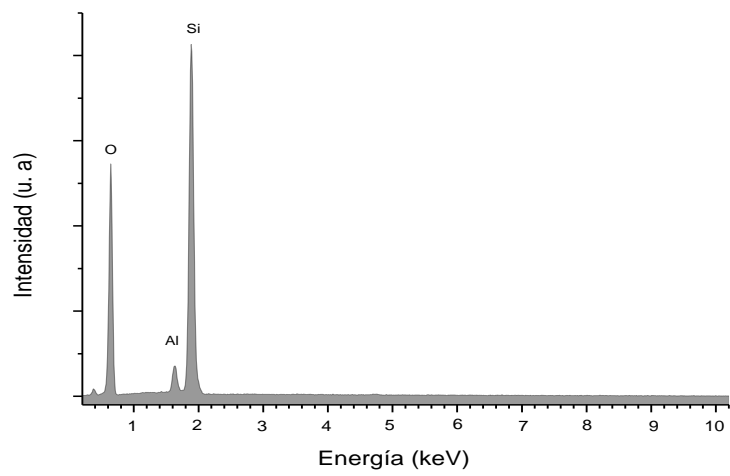


Figura 13. Espectros EDS de la mordenita. a) Mor 20 (sin lavar), b) primer lavado, c) segundo lavado

a)



b)

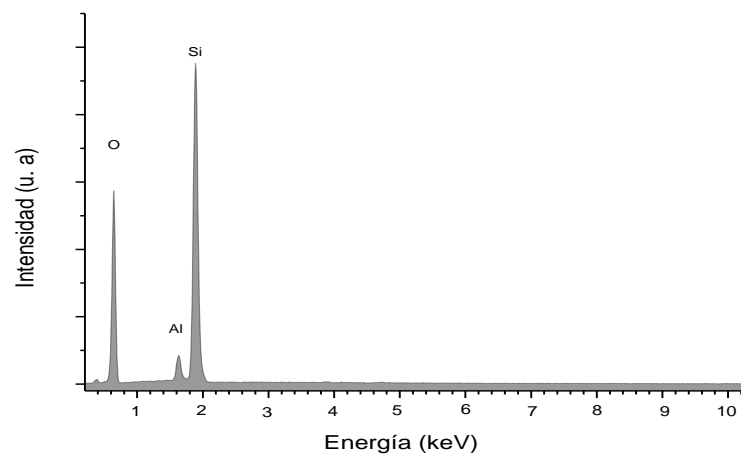


Figura 14. a-b) Espectros de EDS de la Mor20Lav después del tercer lavado

Tabla 4. Composición química elemental cuantificada por EDS de la mordenita. a) mordenita sin lavar (Mor20) b) mordenita primer lavado c) mordenita segundo lavado d-e) mordenita tercer lavado (Mor20Lav) f) relación Si/Al

a)	Elemento	% Peso	% Atómico
	O K	57.26	70.09
	Al K	3.35	2.44
	Si K	39.39	27.47

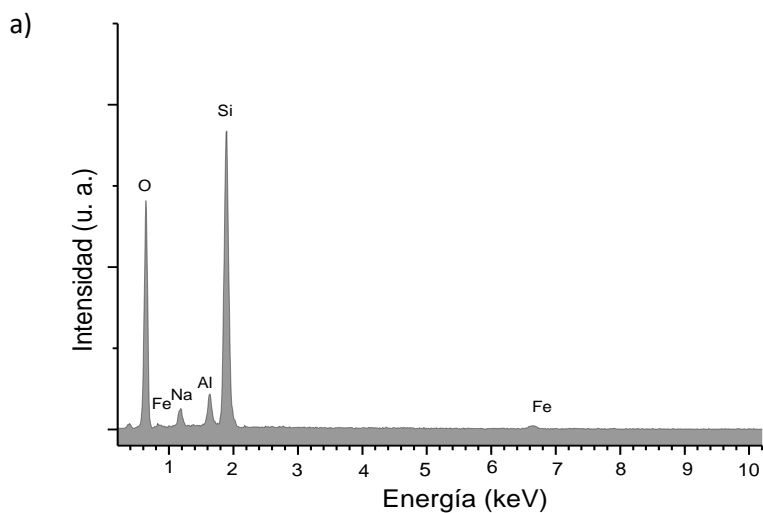
b)	Elemento	% Peso	% Atómico
	O K	57.81	70.57
	Al K	2.98	2.16
	Si K	39.21	27.27

c)	Elemento	% Peso	% Atómico
	O K	57.28	70.12
	Al K	2.86	2.07
	Si K	39.87	27.80

d)	Elemento	% Peso	% Atómico
	O K	55.73	68.80
	Al K	2.69	1.97
	Si K	41.58	29.24

e)	Elemento	% Peso	% Atómico
	O K	57.22	70.08
	Al K	2.59	1.88
	Si K	40.19	28.04

f)	Muestras	Si/Al
	Mor20	11.258
	Mor20Lav (1er lavado)	12.625
	Mor20Lav (2do lavado)	13.429
	Mor20Lav (3er lavado)	14.878



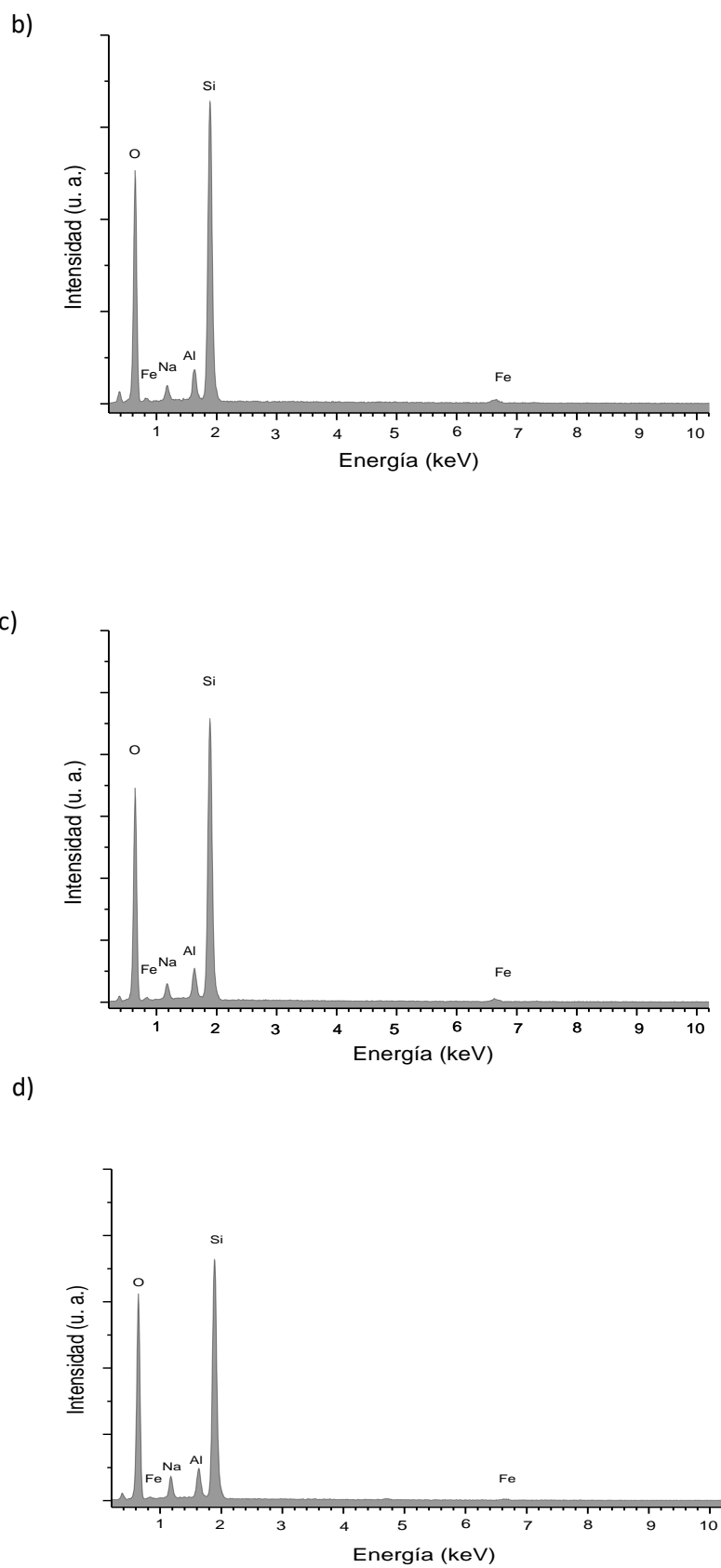


Figura 15. Análisis elemental por EDS de los sistemas intercambiados. a) M1Fe3MorAMRed1M, b) M1Fe3MorAMRed3M, c) M2Fe3MorAMRed1M y d) M2Fe3MorAMRed3M

Tabla 5. Composición química elemental cuantificada por EDS en los sistemas a) M1Fe3MorAMRed1M b) M1Fe3MorAMRed3M c) M2Fe3MorAMRed1M d) M2Fe3MorAMRed3M.

a) M1Fe3MorAMRed1M			b) M1Fe3MorAMRed3M		
Elemento	% Peso	% Atómico	Elemento	% Peso	% Atómico
O	56.18	69.63	O	56.06	69.65
Na	2.48	2.14	Na	2.03	1.76
Al	3.11	2.29	Al	3.08	2.27
Si	35.24	24.88	Si	35.57	25.17
Fe	2.98	1.06	Fe	3.26	1.16

c) M2Fe3MorAMRed1M			d) M2Fe3MorAMRed3M		
Elemento	% Peso	% Atómico	Elemento	% Peso	% Atómico
O	55.94	69.37	O	57.82	70.55
Na	2.32	2.00	Na	3.49	2.97
Al	3.15	2.32	Al	3.41	2.47
Si	35.88	25.34	Si	33.81	23.50
Fe	2.71	0.96	Fe	1.47	0.51

3.2. Propiedades texturales (fisisorción de nitrógeno)

Las propiedades texturales de los materiales se muestran en la tabla 6. Como resultado del tratamiento ácido aplicado, la mordenita lavada resultante (Mor20Lav) posee una mayor área superficial, incrementa su volumen mesoporoso y disminuye su diámetro de poro con respecto a la Mor20 de partida. Todos los materiales híbridos preparados, por intercambio y reducción, se comportan similarmente con respecto a Mor20, es decir, incrementan su área superficial y volumen mesoporoso, pero disminuye su diámetro de poro. Este incremento en el área superficial es resultado del tratamiento ácido aplicado a la mordenita de partida, lo que está en correspondencia con los cambios en los contenidos de Si y Al, reportados en las tablas 4 y 5. Además, es coherente con lo planteado respecto a que los tratamientos ácidos remueven impurezas (como sílice amorfa, etc.) presentes en la superficie de los cristales de la mordenita.

Al comparar los materiales híbridos con respecto a la Mor20Lav se observa que el área superficial y volumen mesoporoso disminuye para M1Fe3MorAMRed1M, M1Fe3MorAMRed3M y M2Fe3MorAMRed1M, sin embargo incrementan su valor para M2Fe3MorAMRed3M. Además, los cuatro materiales preparados poseen un diámetro de poro superior al de la Mor20Lav.

Al comparar los valores de área superficial y volumen mesoporoso de los materiales híbridos entre sí, se observa que ambos parámetros incrementan como sigue: M2Fe3MorAMRed3M > M1Fe3MorAMRed3M > M2Fe3MorAMRed1M > M1Fe3MorAMRed1M. Entre todos los materiales destaca el M2Fe3MorAMRed3M, con valores de área superficial y volumen mesoporoso muy superiores a los otros tres restantes. Note, que a este mismo material, M2Fe3MorAMRed3M, le corresponden el menor contenido de hierro con un 1.47% de este elemento (tabla 5) y que este valor dista mucho del contenido correspondiente a los otros materiales híbridos preparados.

Es válido notar que, todas las muestras correspondieron a tamaños de poro característicos de un material mesoporoso que contribuye a la mejora de la difusividad en el catalizador (Verboekend, Pérez-Ramírez, 2011).

Tabla 6. Propiedades texturales de las muestras obtenidas por fisisorción de nitrógeno.

Muestra	^a S _{BET} (m ² /g)	^b V _{mes} (cm ³ /g)	^c d _{BJH} (nm)
Mor20	291	0.006804	13.1817
Mor20Lav	349	0.024220	4.0368
M1Fe3MorAMRed1M	300	0.011406	11.1094
M1Fe3MorAMRed3M	318	0.027729	4.8389
M2Fe3MorAMRed1M	303	0.016775	5.2222
M2Fe3MorAMRed3M	362	0.088542	4.2405

^aCalculado por el método BET. ^bVolumen mesoporoso calculado a partir del método BJH. ^cDiámetro de poro calculado a partir del método BJH.

3.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Se realizaron los estudios por XPS para constatar los estados de oxidación de hierro, así como corroborar la composición química de los materiales híbridos sintetizados. En las figuras 20 a la 23, se muestra el espectro XPS de las muestras M1Fe3MorAMRed1M, M1Fe3MorAMRed3M, M2Fe3MorAMRed1M y M2Fe3MorAMRed3M en un rango de energía de unión de 0-1300 eV.

En la tabla 7 se indican los porcentajes de las concentraciones atómicas de los elementos detectados (oxígeno, silicio, aluminio, sodio y hierro). El orden en el contenido de hierro cuantificado por XPS fue como sigue: M1Fe3MorAMRed1M > M2Fe3MorAMRed1M > M1Fe3MorAMRed3M > M2Fe3MorAMRed3M. En el caso del contenido de sodio se tiene el orden siguiente: M2Fe3MorAMRed3M > M2Fe3MorAMRed1M > M1Fe3MorAMRed3M = M1Fe3MorAMRed1M. Se puede observar, que, similarmente a los resultados obtenido por EDS, a la muestra M2Fe3MorAMRed3M corresponde el menor contenido de hierro en la superficie de soporte. Para los otros tres materiales híbridos (M1Fe3MorAMRed1M, M2Fe3MorAMRed1M y M1Fe3MorAMRed3M) este contenido de hierro es muy inferior al determinado por EDS. Esto permite plantear que la mayor parte del hierro no está sobre la superficie externa de los materiales.

Los espectros generales para los cuatro materiales híbridos, poseen la componente más intensa a una energía de enlace de 532-533 eV correspondiente a Fe 2p. Los picos de Na 1s presentaron una energía de enlace de 1072-1074 eV, Al 2p 74-75 eV, Si 2p 104-108 eV y C 1s 285-286 eV (tabla 7). También se puede observar en el espectro de exploración el entorno químico con los correspondientes picos de Auger de los elementos de las figuras 16 a 19.

Tabla 7. Resultados XPS para a) M1Fe3MorAMRed1M b) M1Fe3MorAMRed3M c) M2Fe3MorAMRed1M d) M2Fe3MorAMRed3M.

a)

M1Fe3MorAMRed1M		
Elemento	Posición (eV)	% atómico
Na 1s	1072	0.86
Al 2p	74	2.53
Si 2p	108	22.84
C 1s	285	29.51
O 1s	532	42.25
Fe 2p	711	2.00

b)

M1Fe3MorAMRed3M		
Elemento	Posición (eV)	% atómico
Na 1s	1074	0.86
Al 2p	75	2.17
Si 2p	104	18.46
C 1s	285	38.67
O 1s	533	39.16
Fe 2p	713	0.69

c) M2Fe3MorAMRed1M			d) M2Fe3MorAMRed3M		
Elemento	Posición (eV)	% atómico	Elemento	Posición (eV)	% atómico
Na 1s	1073	1.08	Na 1s	1073	1.55
Al 2p	75	2.80	Al 2p	75	2.27
Si 2p	104	21.39	Si 2p	108	19.95
C 1s	286	33.41	C 1s	285	35.92
O 1s	533	40.48	O 1s	532	39.65
Fe 2p	713	0.84	Fe 2p	713	0.66

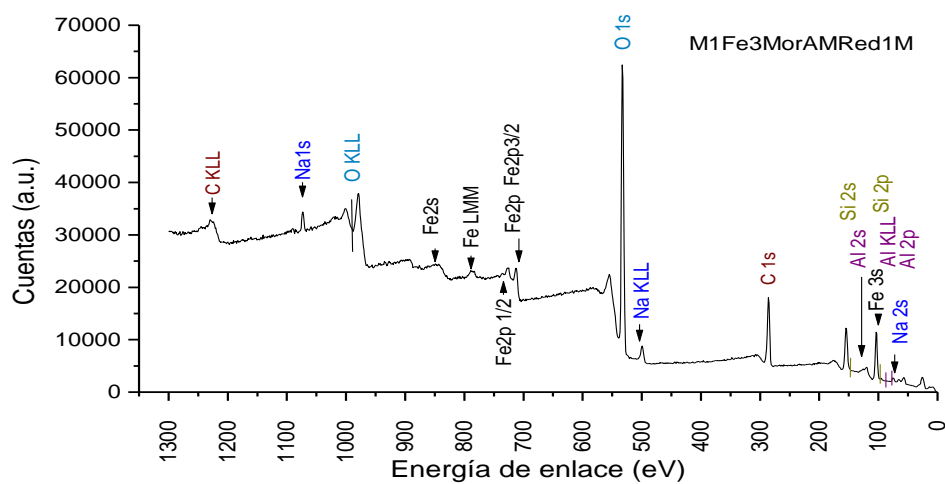


Figura 16. Espectro general XPS de M1Fe3MorAMRed1M.

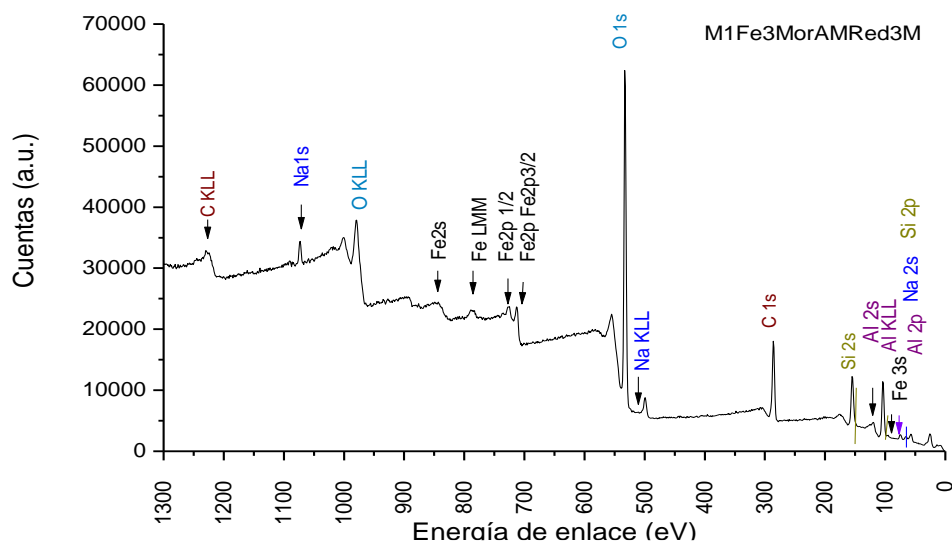


Figura 17. Espectro general XPS de M1Fe3MorAMRed3M

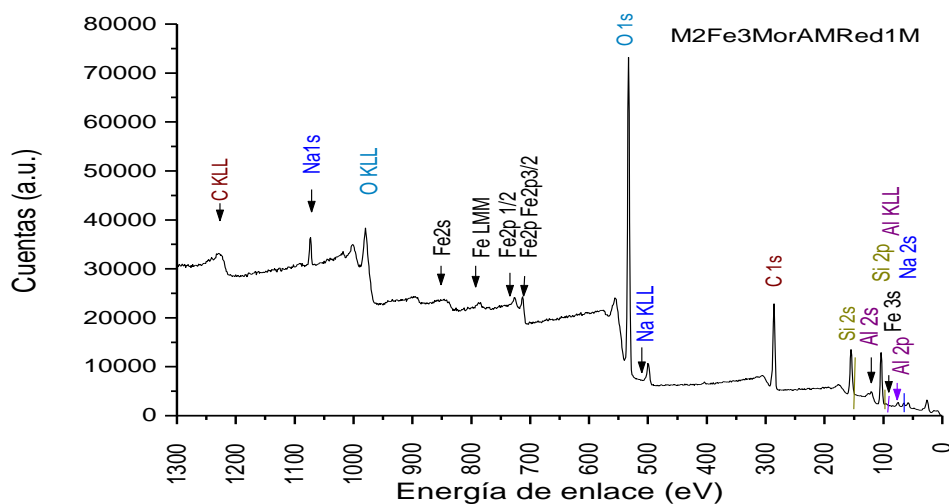


Figura 18. Espectros de XPS de M2Fe3MorAMRed1M.

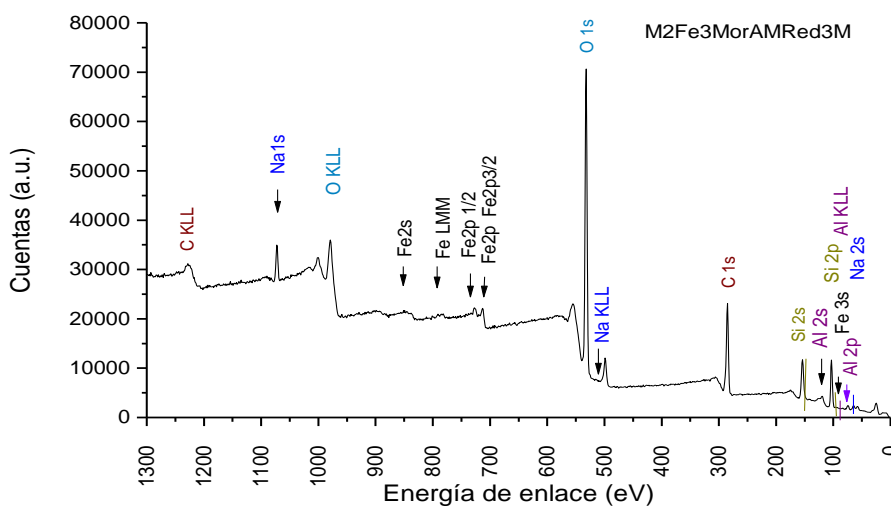


Figura 19. Espectros de XPS de M2Fe3MorAMRed3M.

3.4. Difracción de rayos X (XRD)

Los patrones de difracción correspondientes al soporte de la mordenita, antes (Mor20) y después del tratamiento ácido (Mor20Lav) son mostrados en la figura 20 b, c. La figura 20a muestra los picos de difracción de referencia para la mordenita (patrón de referencia 01-078-1765) (Harris, 1954). Los patrones XRD de los materiales híbridos obtenidos por el método 1, M1Fe3MorAMRed1M y M1Fe3MorAMRed3M y por el método 2, M2Fe3MorAMRed1M y M2Fe3MorAMRed3M, se muestran en las figuras 21 y 22 respectivamente.

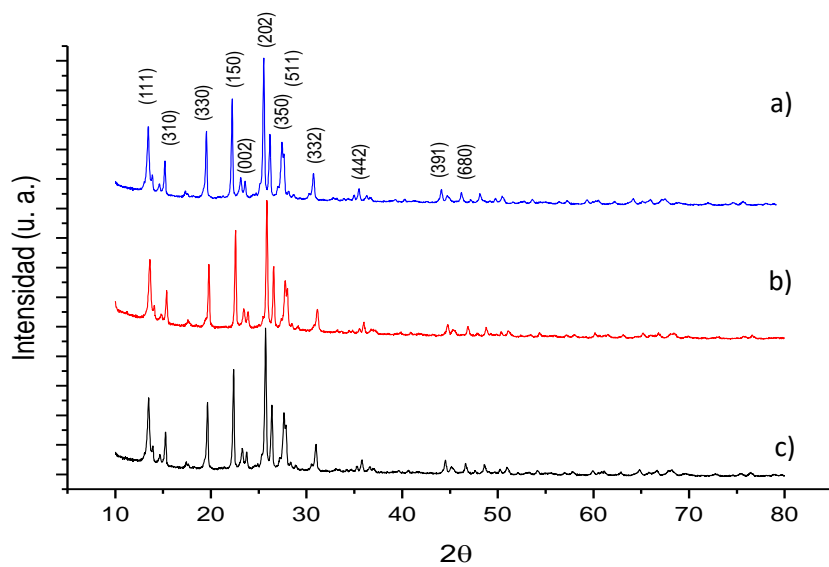


Figura 20. Comparación del patrón de difracción de rayos X de los soportes de Mor20. a) referencia (mordenita) b) sin lavar (Mor20) c) después de tres lavado (Mor20Lav).

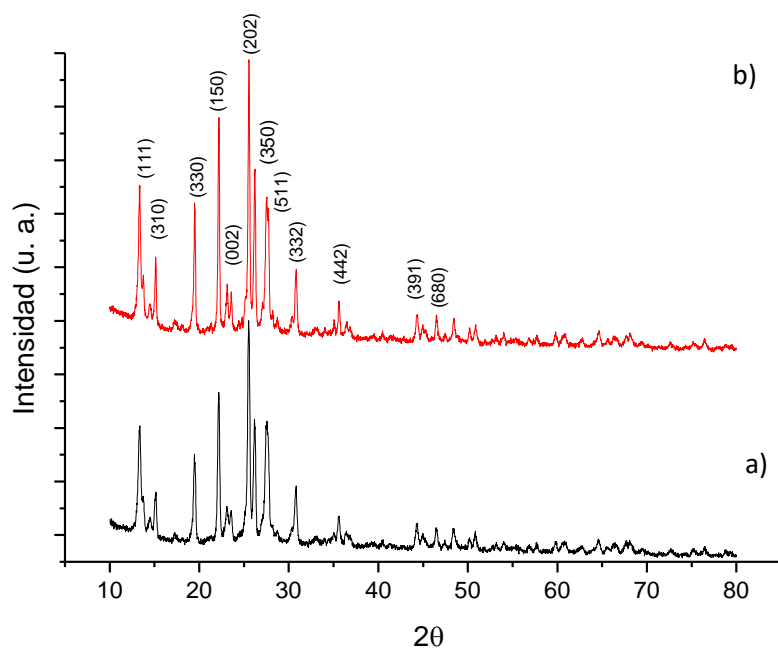


Figura 21. Comparación del patrón de difracción de rayos X de los catalizadores. a) M1Fe3MorAMRed1M y b) M1Fe3MorAMRed3M.

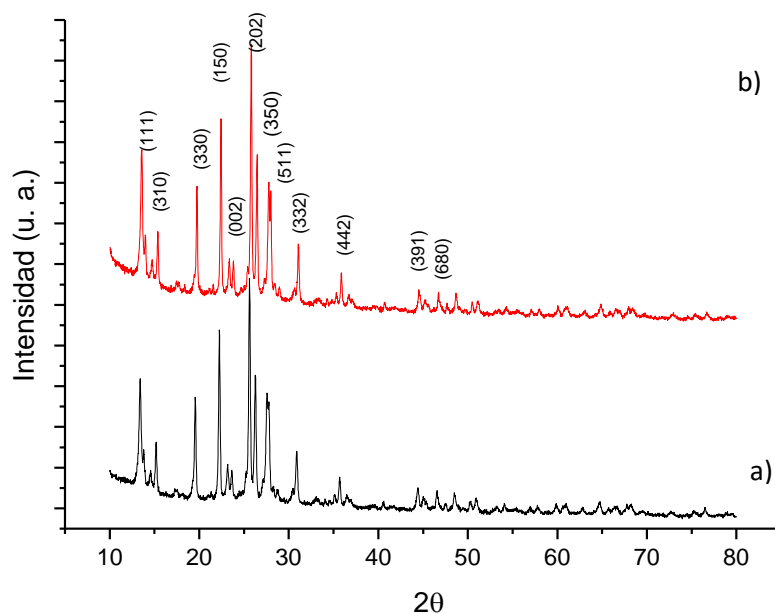


Figura 22. Comparación del patrón de difracción de rayos X de los catalizadores. a) M2Fe3MorAMRed1M y b) M2Fe3MorAMRed3M.

Los XRD no muestran evidencia de alguna afectación significativa de la estructura de la mordenita como resultado de los tratamientos ácidos, intercambio iónico con Fe^{3+} , reducción con borato de sodio en medio acuoso, y bajo la acción de la radiación de microondas.

3.5. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-Vis

Para la determinación de la banda prohibida se utilizó la espectroscopia UV-Vis. El valor de la banda prohibida se calculó mediante el método de Tauc (Deotale, 2016) hallando el punto de corte de las tangentes a las curvas, representadas en la figuras 23 y 24 con el eje x, de este modo se obtuvo un valor observable. Con este método se calculó un ancho de banda prohibida para el M1Fe3MorAMRed1M y para el M1Fe3MorAMRed3M de 2.38 eV y 2.67 eV, respectivamente.

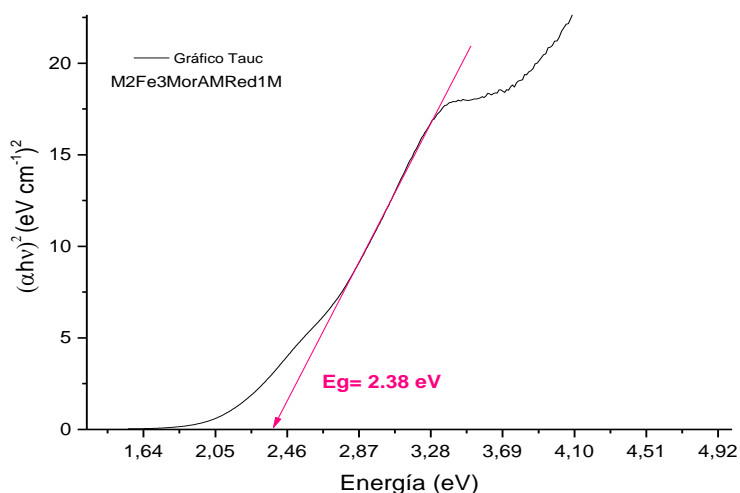


Figura 23. Gráfico de Tauc para calcular la energía de banda prohibida óptica (E_g) de M1Fe3MorAMRed1M.

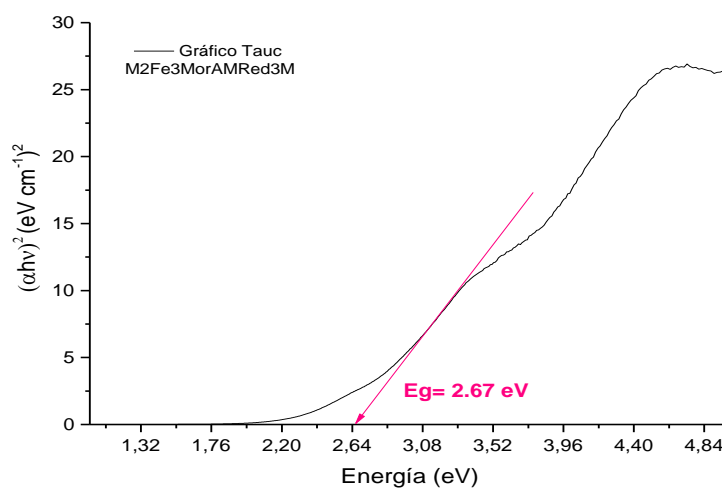


Figura 24. Gráfico de Tauc para calcular la energía de banda prohibida óptica (E_g) de M1Fe3MorAMRed3M.

3.6. Cadotoluminiscencia (CL)

Los espectros de CL obtenidos a temperatura ambiente muestran sitios de emisión desde 370 hasta los 450 nm (figura 25-28). En esta región, cada muestra presentó, al menos, tres máximos, siendo el más intenso en cada caso a 420 nm para M1Fe3MorAMRed1M, 416 nm para M1Fe3MorAMRed3M, 372 nm para M2Fe3MorAMRed1M y 413 nm para M2Fe3MorAMRed3M, es decir, en un rango visible de violeta y azul.

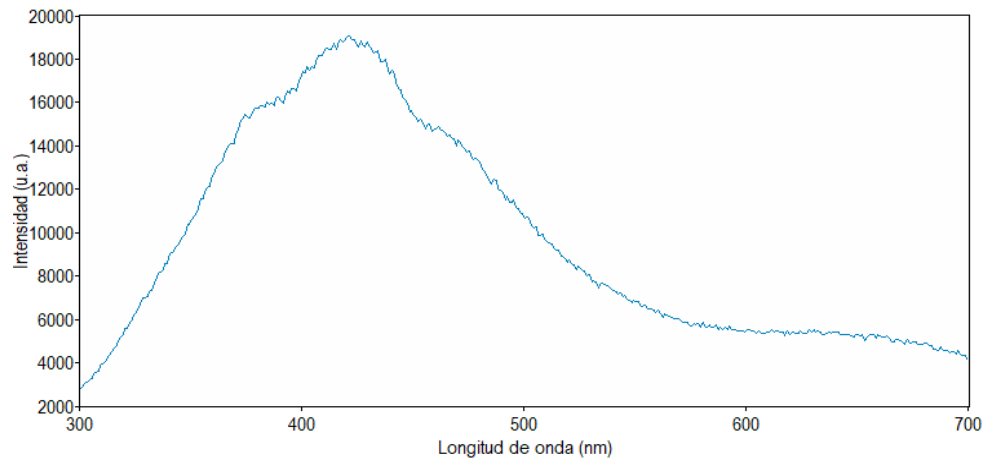


Figura 25. Espectros de CL para la muestra M1Fe3MorAMRed1M

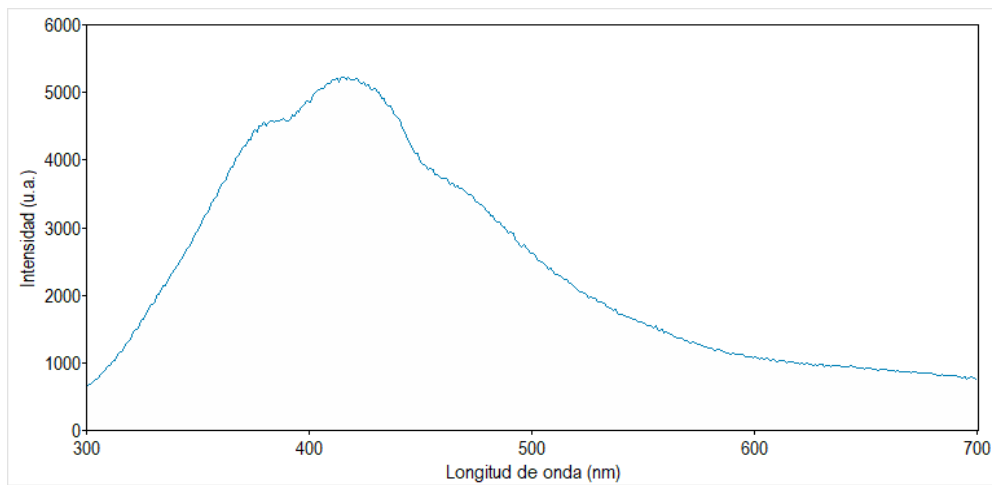


Figura 26. Espectros de CL para la muestra M1Fe3MorAMRed3M

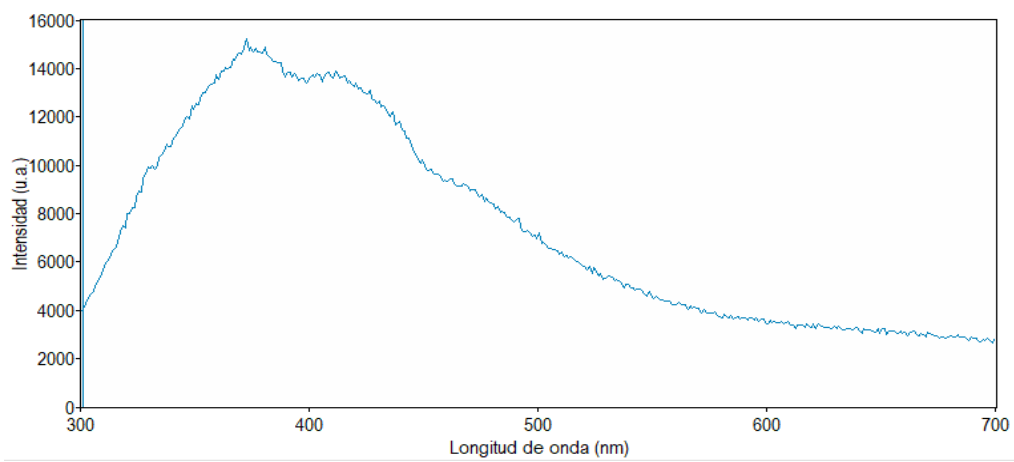


Figura 27. Espectros de CL para la muestra M2Fe3MorAMRed1M

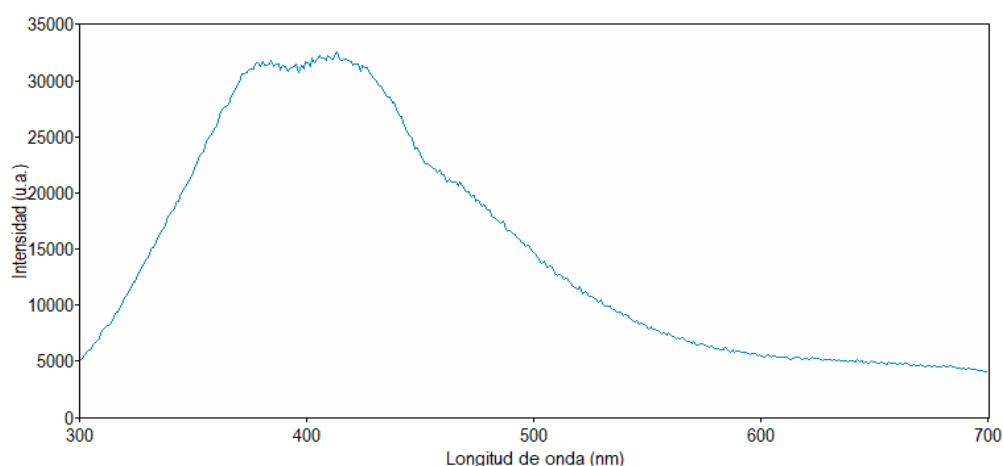


Figura 28. Espectros de CL para la muestra M2Fe3MorAMRed3M

3.7. Degradación fotocatalítica

Los espectros de las figuras 29 y 30 muestran los resultados de la degradación del azul de metileno bajo la acción de la luz UV, expresados en absorbancia y longitud de onda para M2Fe3MorAM1M y M2Fe3MorAM3M, en un tiempo de dos horas y tomando un muestreo cada 15 min. Para el cálculo del porcentaje de degradación reportado se usaron los valores de absorbancia obtenidos a 650 nm. Para la muestra M2Fe3MorAM1M se logró una degradación del colorante modelo azul de metileno en los primeros quince minutos de un 8.36% hasta un 22.74%. Por su parte, la muestra M2Fe3MorAM3M mostró una degradación en los primeros 15 minutos de 8.98% hasta 29.76% al finalizar las dos horas. Los resultados permiten plantear que entre las dos muestras testadas fue el fotocatalizador M2Fe3MorAM3M quien presentó el mayor porcentaje de degradación del azul de metileno durante todo el tiempo registrado. Note como el porcentaje de degradación alcanzado con el fotocatalizador M2Fe3MorAM3M a los 90 minutos es prácticamente igual al correspondiente al fotocatalizador M2Fe3MorAM1M a los 120 min.

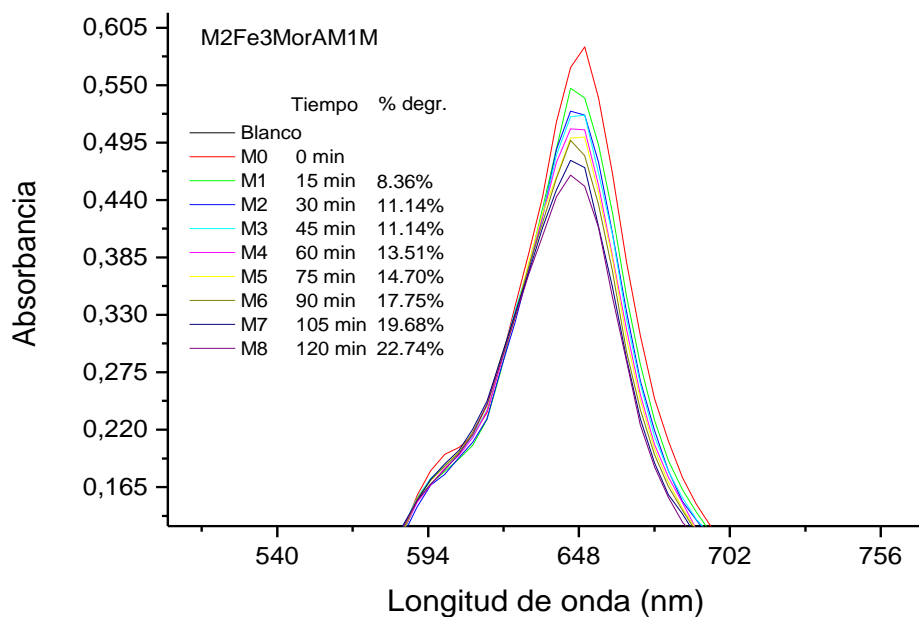


Figura 29. Espectros de absorción de degradación fotocatalítica de M2Fe3MorAM1M.

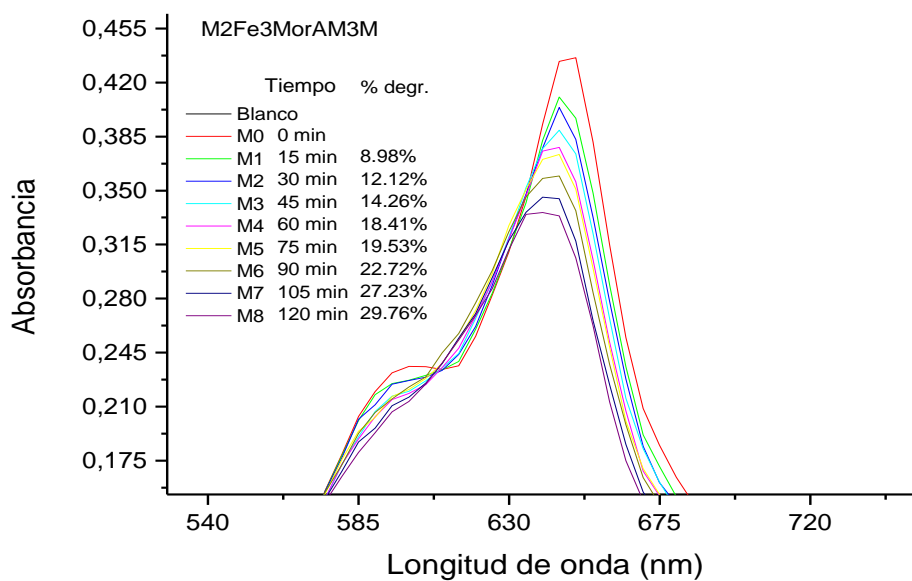


Figura 30. Espectros de absorción de degradación fotocatalítica de M2Fe3MorAM3M.

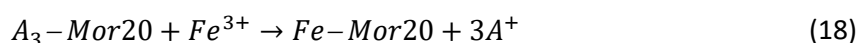
Capítulo 4. Discusión

4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS)

Los agregados escamosos poliédricos en las micrografías obtenidas por SEM de la Mor20Lav y Mor20 (figura 8. a-d) son observablemente característicos de la mordenita (Hussain, 2014).

La menor escamosidad observada en la mordenita con un primer y segundo lavado (figura 8. b, c) respecto a la mordenita sin tratamiento es atribuido a la molienda mecánica (desmenuzado del material) a que se sometió el soporte luego de cada secado en horno a manera de recuperar su dispersión en polvo sólido. Así mismo, los conglomerados observables de los materiales fotocatalizadores preparados por intercambio y reducción de Fe^{3+} también se atribuyen, principalmente, a su proceso de secado en horno y molienda. Note que, las micrografías estos materiales son consistentes a la del soporte zeolítico.

La ecuación de reacción 18 representa el proceso de intercambio iónico que experimentan los cationes Fe^{3+} durante la obtención de estos materiales fotocatalizadores.



En esta ecuación, A representa a los cationes NH_4^+ y los H_3O^+ . Los cationes NH_4^+ son los que se encuentran originalmente en la mordenita de partida (Mor20). Por su parte, los H_3O^+ son incorporados a esta zeolita por intercambio iónico parcial con estos NH_4^+ , durante los tratamientos de lavado ácido con disolución de $HCl_{(ac)}$ aplicados previamente al intercambio y reducción del Fe^{3+} .

La ligera disminución de contenido de Al y el incremento de la relación Si/Al que se observa en la mordenita (tabla 4) en la misma medida que los lavados ácidos son aplicados, se atribuye a una ligera extracción de aluminio de esta zeolita al ser sometida a este medio (Bodart, 1986). Sin embargo, los cambios en estas cantidades son pequeños y deben estar asociados a una disolución de las cristalitas más pequeñas de esta zeolita y de otras fases no zeolíticas que contienen aluminio (como aquellas de partida para la síntesis) que no fueron transformadas en mordenita durante el proceso de síntesis de esta zeolita.

Las figuras 13 y 14, muestran los elementos identificados provenientes del barrido del haz de electrones sobre la superficie de la mordenita pre-tratada y sin tratar. Para los materiales intercambiados, figura 15, ya se detecta el hierro y el sodio, cuyos datos se dan en las tablas 4 y 5. En los materiales fotocatalizadores preparados, el contenido de hierro sigue el orden: M1Fe3MorAMRed3M > M1Fe3MorAMRed1M > M2Fe3MorAMRed1M > M2Fe3MorAMRed3M. Este mayor contenido de hierro en los materiales preparados por el método 1 de tratamiento sucesivo de intercambio Fe^{3+} seguido de la reducción con borato de sodio fue asociado con un mejor desarrollo del proceso de intercambio de Fe^{3+} . El intercambio y reducción simultánea del Fe^{3+} afecta la incorporación del hierro a la zeolita. Esto ha sido asociado a la presencia de los cationes Na^+ , del borato de sodio, que experimentan un intercambio con los NH_4^+ y los H_3O^+ presentes en la Mor20Lav, similarmente a lo representado para el Fe^{3+} en la ecuación de reacción 18. Esto afecta el intercambio del hierro y su retención en la mordenita. Note como el contenido de hierro incorporado por el método 2 disminuye cuando incrementa la concentración del borato de sodio, que es proporcional al contenido del Na^+ .

En el método 1 la muestra M1Fe3MorAMRed3M presentó el porcentaje atómico de hierro depositado según los cálculos realizados (ecuaciones 2-11). La presencia de sodio en las muestras se debió al proceso de reducción con borato de sodio (NaBH_4). En el caso del método 2, la muestra M2Fe3MorAMRed3M presentó mayor porcentaje de Na y a su vez menor porcentaje de Fe, lo que puede atribuirse a la presencia de sodio en los canales y sitios de intercambio de la mordenita que no se pudieron remover luego de la reducción a pesar de los tres lavados con agua desionizada impidiendo mayor incorporación del hierro (Ramírez Álvarez, 2006).

Para el caso del método 2, el realizar la reducción simultáneamente con el intercambio provocó que la cantidad de hierro depositado fuera menos, en cambio, una reducción posterior al proceso de microondas permitió un mayor depósito de hierro, es decir, el esperado de acuerdo al cálculo realizado (ecuación 11). El uso de la radiación de microondas permite realizar ambos procesos, intercambio y reducción, en tiempos muy cortos con respecto a los requeridos para estos tratamientos (principalmente el intercambio) en condiciones tradicionales no asistidas por las microondas.

Es importante destacar que con esta técnica es difícil obtener márgenes de error reducidos, para esto, las cantidades obtenidas fueron doblemente verificadas y comparadas con la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (tabla7).

4.2 Fisisorción de nitrógeno

La mayor área superficial y volumen mesoporoso del soporte pre-tratado (Mor20Lav) con respecto al soporte sin tratar (Mor20), ver tabla 6, corroboró la remoción de fases no zeolíticas (como sílice amorfa, otras asociadas al aluminio), así como la eliminación de obstrucciones entre los canales del soporte lo que a su vez corresponde con los cambios en los contenidos de Si y Al, reportados en las tablas 4 y 5.

Los materiales fotocatalizadores M1Fe3MorAMRed1M, M1Fe3MorAMRed3M y M2Fe3MorAMRed1M presentaron disminución de área superficial y volumen de mesoporoso, con respecto a Mor20Lav, lo que indicó la incorporación del hierro sobre el soporte zeolítico, afectando la superficie disponible y haciendo que estos parámetros disminuyeran. Luego, el hierro puede estar, no solo intercambiado como cationes de Fe^{3+} aislados, sino también en forma de fases poco solubles como oxihidróxidos soportados sobre la mordenita. En correspondencia con esto, el fotocatalizador M2Fe3MorAMRed3M distingue con valores para estos parámetros muy superiores a los de los otros tres materiales restantes y coherentemente posee un contenido de hierro muy inferior a estos otros tres materiales.

Para el caso de M2Fe3MorAMRed3M, con valores de área superficial y volumen mesoporoso muy superiores a los otros tres restantes, así como el menor contenido de hierro (tabla 5) y mayor contenido de sodio (tabla 7) pudiendo evitar una mayor incorporación del hierro.

4.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Los espectros generales de las muestras, poseen la componente más intensa a una energía de enlace de 532-533 eV asociada a la presencia de oxígeno en forma de óxido de hierro (Feliu, 2010).

El espectro Fe 2p muestra dos componentes muy intensas a energías de enlace de 711-713 eV y que se podrían asociar a la presencia del hierro en forma de Fe^{2+} y Fe^{3+} . Esta técnica provoca en especies de hierro un cambio en algunas veces apreciable (típicamente entre 1-3 eV) en la energía de enlace llamado desplazamiento químico de átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red). (Feliu Jr, 1993). Con este análisis podemos suponer que el sistema de hierro se

depositó en el soporte de la mordenita por la técnica de intercambio iónico asistido por microondas. Además, se corrobora la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} por la acción del reductor borato de sodio.

Al comparar las cantidades atómicas porcentuales de los análisis XPS y EDS (tablas 5 y 7), donde el orden en el contenido de hierro cuantificado por XPS fue $\text{M1Fe3MorAMRed1M} > \text{M2Fe3MorAMRed1M} > \text{M1Fe3MorAMRed3M} > \text{M2Fe3MorAMRed3M}$, en ambos casos se corrobora que entre los materiales fotocatalizadores el M2Fe3MorAMRed3M fue el que resultó con menor cantidad de porcentaje atómico de hierro. Además, para los otros tres materiales híbridos (M1Fe3MorAMRed1M , M2Fe3MorAMRed1M y M1Fe3MorAMRed3M) este contenido de hierro es muy inferior al determinado por EDS. Esto permite plantear que la mayor parte del hierro no está sobre la superficie externa de los materiales, sino en el interior del soporte zeolítico.

Los resultados mostraron que los materiales con mayor contenido de sodio fueron los obtenidos por el método 2 de tratamiento simultáneo de intercambio y reducción, donde el obtenido con mayor concentración de borato de sodio resultó tener el mayor contenido de este elemento. Estos materiales obtenidos por el método 2 son los que poseen el menor contenido de hierro determinado por EDS. Esto reafirma lo planteado sobre la afectación que produce el Na^+ sobre el intercambio de Fe^{3+} .

4.4 Difracción de rayos-X (XRD)

El patrón de difracción correspondientes al soporte antes y después del tratamiento ácido (figura 20) permanecen igual de acuerdo al patrón de referencia de la Mordenita (Harris, 1954) analizado con el software *X'Pert HighScore Plus*, con esto se comprobó el uso de la mordenita en cada caso (patrón de referencia 01-078-1765), así como que no hubo afectación a la estructura de la mordenita como resultado del tratamiento ácido.

Para los materiales preparados (figura 21 y 22) la estructura cristalina de la mordenita permaneció prácticamente inalterable. Además, no se identificaron picos correspondientes a fases de óxidos de hierro u otras fases de hierro. Esto puede responder a varias razones tales como que los iones de hierro desempeñaron un papel de compensadores de carga o que la poca

cantidad de hierro depositado en forma de óxidos, su tamaño y dispersión en la mordenita que lo hacen indetectables por XRD. Se corroboró que las muestras mantienen la estructura cristalina de la mordenita sin destruir su matriz estructural.

4.5 Análisis de las especies hierro por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS)

A partir del cálculo de la energía de banda prohibida para las muestras por el método de Tauc, se obtuvo un ancho de banda de 2.38 eV para M1Fe3MorAMRed1M y 2.67 eV para M1Fe3MorAMRed3M. Estos valores son mayores que los valores de banda prohibida del compuesto puro de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (2.14 eV) (Wang, Liu, Liu, Zhou, Wu, 2017). Debido a que la actividad fotocatalítica es altamente dependiente a la estructura electrónica del fotocatalizador, y el aumento en el ancho de banda de estos materiales en donde el reajuste en el ancho de banda se encuentra dentro de la porción más fuerte de 450-700 nm (2.7–1.8 eV) para la degradación por luz visible, sugiere que se tendrá un incremento en su actividad fotocatalítica para la degradación del azul de metileno (Y. Wang et al., 2018) (Kanan y Carter, 2012).

4.6 Catodoluminiscencia (CL)

Las propiedades electrónicas y luminiscentes de las muestras de acuerdo a los espectros de catodoluminiscencia de las muestras M1Fe3MorAMRed1M, M2Fe3MorAMRed1M, M1Fe3MorAMRed3M y M2Fe3MorAMRed3M (figura 25-28) mostraron una banda ancha de emisión con una extensión de 370 hasta los 450 nm (3.35 - 2.75 eV), es decir, un rango visible de violeta y azul convirtiendo a estos materiales adecuados para ser excitados con luz visible (Editors, Nocera, Guldi, 2009). Es evidenciado que los máximos de intensidad de estas bandas están más corridos al visible en el caso de los materiales obtenidos por el método 1 de tratamiento consecutivo de intercambio y reducción con respecto a aquellos obtenidos por el método 2 de tratamiento simultáneo de intercambio y reducción, en el orden siguiente: M1Fe3MorAMRed1M a 420nm > M1Fe3MorAMRed3M a 416 > M2Fe3MorAMRed3M a 413 > M2Fe3MorAMRed1M a 372. En los materiales fotocatalizadores obtenidos por el método 2 son observados dos picos muy próximos y consecutivos el uno del otro en la región de máxima

intensidad, mientras que los obtenidos por el método 1 presentan, prácticamente, un solo pico (el máximo) en esta región.

Los materiales preparados por el método 2 muestran claras diferencias en la posición del pico máximo de entre los dos picos observados en cada caso. Para el M2Fe3MorAMRed1M, entre sus dos picos, el de máxima intensidad (a 372 nm) aparece a una longitud de onda menor con respecto a su otro pico. Por su parte, para el M2Fe3MorAMRed3M, entre sus dos picos, el de máxima intensidad (a 413 nm) aparece a una longitud de onda mayor con respecto a su otro pico. Estas emisiones corridas más al visible en los materiales preparados por el método 1 y el M2Fe3MorAMRed3M pudieran responder a un monto mayor de especies de hierro en forma de oxihidróxido en estos materiales con respecto al M2Fe3MorAMRed1M preparado por tratamiento simultáneo de intercambio y reducción con la menor concentración de borato de sodio. Estudios espectroscópicos sobre óxidos de hierro en soportes zeolíticos tienen reportado (Tito-Ferro, Rodríguez-Iznaga, et al., 2016) la presencia de bandas anchas en la región de 300 - 600 nm, cuya intensidad y corrimiento al visible incrementa con el contenido de estas especies.

4.7 Degradación fotocatalítica

De los materiales testados, el fotocatalizador que presentó un mayor porcentaje de degradación fotocatalítica del azul de metileno fue M2Fe3MorAM3M. Este material presentó en los primeros 15 minutos un 8.98 % de degradación hasta llegar a 29.76 % al finalizar las dos horas. En el caso de M2Fe3MorAM1M se logró un 22.74% de degradación al término de las dos horas, valor prácticamente igual al alcanzado por el fotocatalizador M2Fe3MorAM3M a los 90 min.

Aunque en valor absoluto el contenido de hierro favorece al M2Fe3MorAM1M, las diferencias del porcentaje atómico de hierro entre estos dos materiales determinado por XPS (solamente 0.22% de diferencia) y por EDS (solamente 0.45% de diferencia) no distan mucho. Sin embargo, existe una gran diferencia entre sus áreas superficiales de 59 m²/g que favorece al M2Fe3MorAM3M. Además, el máximo de emisión de catodoluminiscencia para el M2Fe3MorAM1M (a 372 nm) está prácticamente en la frontera entre el ultravioleta y el visible, mientras que para el M2Fe3MorAM3M está dentro del visible (a 413 nm). Esta diferencia fue asociada con un mayor contenido de oxihidróxidos de hierro en el M2Fe3MorAM3M. Tomando en consideración todo lo antes expuesto se pudo plantear que la mayor actividad fotocatalítica

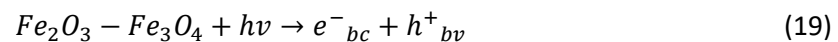
observada en el M2Fe3MorAM3M responde a su mayor área superficial y mayor contenido de oxihidróxidos de hierro con actividad superior para degradar al azul de metileno.

En correspondencia con lo antes expuesto, debe ser esperado que los materiales fotocatalizadores obtenidos por el método 1 (no testados por razones extraordinarias ajenas a nuestra voluntad) tengan una actividad fotocatalítica superior a la mostrada por los materiales preparados por el método 2.

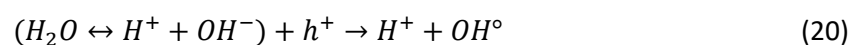
Es válido señalar que el método 2 de tratamiento simultáneo de intercambio y reducción de hierro bajo la acción de las microondas permite obtener una mayor cantidad de material y en un tiempo menor con respecto al método 1. Además, el método 2 entraña un procedimiento más sencillo que el método 1 de tratamiento sucesivo. Así, desde un punto de vista práctico son razones que avalan el uso de este método 2.

La degradación fotocatalítica utilizando las muestras sintetizadas por medio del método 2, se debió a que el uso del microondas permitió obtener una mayor cantidad de muestra por síntesis, en comparación con el método 1 que conlleva realizar la reducción posterior al intercambio iónico obteniendo lotes de muestras de menor cantidad.

El mecanismo de degradación fotocatalítica propuesta del azul de metileno se muestra en las siguientes ecuaciones donde da inicio con la absorción de fotones inducidos al sistema $Fe_2O_3-Fe_3O_4$ ($h\nu \geq E_g = 2.14$ eV) los cuales son transferidos a la banda de conducción e^-_{bc} de los sistemas dejando huecos en la banda de valencia h^+_{bv} de los sistemas M1Fe3MorAMRed1M y M1Fe3MorAMRed1M:



Neutralización de grupos H^- por los huecos generados, produciendo radicales OH° los cuales van reaccionar con el colorante



Formación de los radicales superóxidos O_2^- y neutralización de $O_2^{\circ-}$ por protones



Formación transitoria de peróxido de hidrógeno



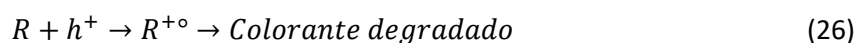
Descomposición del H_2O_2 y segunda reducción del oxígeno



Oxidación del colorante por ataques sucesivos de los radicales OH^{\bullet}



O bien, oxidación por reacción en los huecos



La estructura química del azul de metileno se muestra en la figura 31a en donde el mecanismo de degradación comienza con el rompimiento del grupo funcional del azul de metileno $C-S^+=C$ (figura 31b). Para pasar de $C-S^+=C$ a $C-S(=O)-C$ se necesita la conservación del doble enlace, entonces, el anillo aromático central que contiene a S y N se abre (Houas, 2001).

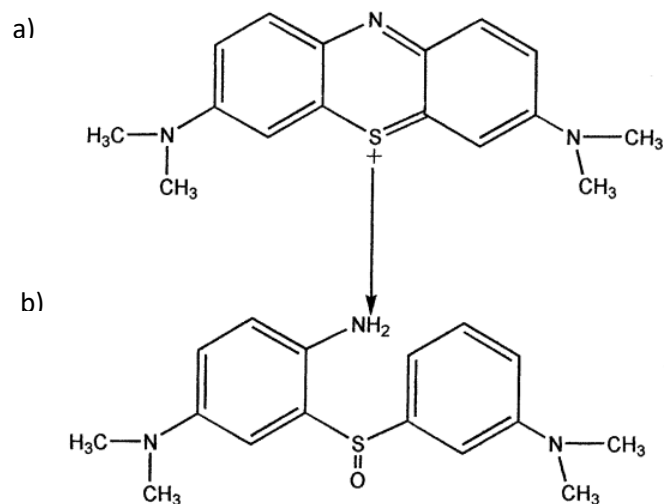


Figura 31. Mecanismo de degradación del azul de metileno. a) estructura química inicial b) rompimiento del grupo funcional del azul de metileno (Houas, 2001).

Una sucesión de ataques de grupos hidroxilo OH^\ominus , hasta que el azufre alcanza su máximo grado de oxidación (+6) y sucesivamente hasta obtener los productos finales CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ y NO_3^- , si fuera el caso de una total degradación del colorante (figura 32).

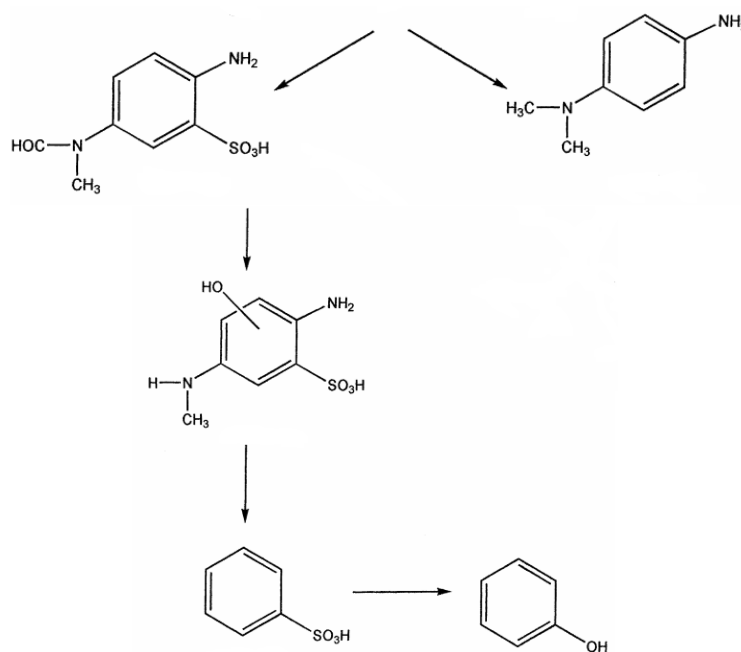


Figura 32. Continuación del mecanismo de degradación del azul de metileno.(Houas, 2001)

Este proceso también se puede resumir como la inducción de fotones sobre el sistema haciendo que los electrones migren a la superficie produciendo radicales de superóxidos mientras que los huecos generados reaccionan con el agua y los aniones hidróxido para formar los radicales hidroxilo (OH^\bullet) logrando la descomposición del azul de metileno (Ramírez Muñoz, Giraldo, Flórez Yepes, Acelas Soto, 2017).

Capítulo 5. Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron materiales fotocatalizadores compuestos de óxidos de hierro soportados en mordenita, aplicando un pretratamiento de lavado ácido del soporte zeolítico y luego métodos de tratamientos sucesivos (método 1) y simultáneos (método 2) de intercambio y reducción de Fe^{3+} con borato de sodio. Estos materiales poseen actividad fotocatalítica en el rango UV-Vis para la degradación del colorante modelo azul de metileno, como lo demostraron los resultados de las pruebas fotocatalíticas realizadas con los materiales preparados por el método 2.

Los estudios por SEM-EDS evidenciaron que el método 1 de tratamiento sucesivo de intercambio de Fe^{3+} seguido de la reducción con borato de sodio permite obtener materiales con mayor contenido de hierro. En el método 2 de tratamiento simultáneo de intercambio y reducción de Fe^{3+} , la presencia de los cationes Na^+ , del reductor borato de sodio, afecta el intercambio y retención de los cationes de hierro en la mordenita. Sin embargo, el método 2 de tratamiento simultáneo es más sencillo y permite obtener una mayor cantidad de material y en un tiempo menor con respecto al método 1, lo cual, desde un punto de vista práctico, son razones que avalan el uso de este método 2.

Como un resultado del tratamiento ácido aplicado a la mordenita de partida, se produce un incremento en el área superficial y volumen mesoporoso de este soporte (Mor20Lav) y los materiales fotocatalizadores con hierro soportado obtenidos. Esto fue asociado con una limpieza superficial por remoción de impurezas (como sílice amorfa, etc.) presentes en la superficie de esta zeolita. El fotocatalizador M2Fe3MorAMRed3M se distingue por poseer valores de área superficial y volumen de mesoporoso muy superiores a los del resto de los materiales obtenidos (M1Fe3MorAMRed1M, M1Fe3MorAMRed3M y M2Fe3MorAMRed1M) lo que responde a su menor contenido de hierro. Los materiales fotocatalizadores con mayor contenido de hierro (M1Fe3MorAMRed1M, M1Fe3MorAMRed3M y M2Fe3MorAMRed1M) poseen una menor área superficial y volumen de mesoporoso que Mor20Lav, asociado con la formación de una fase de hierro poco soluble, como un oxihidróxido, sobre la zeolita que disminuye su superficie disponible y produce un detrimento en los valores de estos parámetros.

Los estudios por DRX no mostraron detrimento alguno de la estructura de la mordenita en todas las muestras estudiadas, lo que evidencia su estabilidad bajo los procesos aplicados de intercambio y reducción bajo la acción de microondas.

La presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} en los fotocatalizadores fue evidenciada por los espectros de XPS, mediante la presencia de dos componentes intensas con energías de enlace de 711-713 eV, lo que a su vez corrobora la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} por la acción del reductor borato de sodio. Además, sus componentes más intensa a una energía de enlace de 532-533 eV indican la presencia de oxígeno en forma de óxidos de hierro. A partir de las cantidades de hierro determinadas por XPS y los valores determinados por EDS se puede plantear que la mayor parte del hierro no está sobre la superficie externa de los materiales, sino en el interior del soporte zeolítico.

Los estudios por espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-Vis permitieron demostrar que los materiales obtenidos por el método 1, M1Fe3MorAMRed1M y M1Fe3MorAMRed3M, poseen valores de energía de banda prohibida superiores a la correspondiente al compuesto puro de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, lo que debe incidir favorablemente para un incremento de su actividad fotocatalítica para la degradación del azul de metileno.

Los estudios por catodoluminiscencia mostraron que los materiales preparados por el método 1 de tratamiento sucesivo y el material M2Fe3MorAMRed3M preparado por el método 2 de tratamiento simultáneo poseen su máximo de emisión en la región del visible, mientras que el material M2Fe3MorAMRed1M (preparado por tratamiento simultánea de intercambio y reducción con la menor concentración de borato de sodio) posee el máximo de emisión de catodoluminiscencia prácticamente en la frontera entre el ultravioleta y el visible. Estas emisiones corridas más al visible se asociaron con un monto mayor de especies de hierro en forma de oxihidróxido en estos materiales con respecto al M2Fe3MorAMRed1M.

Los materiales M2Fe3MorAM1M y M2Fe3MorAM3M fueron testados en la degradación del azul de metileno, resultando ser el M2Fe3MorAM3M el de mayor actividad con un 29.76 % en un tiempo total de dos horas. En el caso de M2Fe3MorAM1M se logró un 22.74% de degradación al término de las dos horas, valor este que es prácticamente igual al alcanzado por el fotocatalizador M2Fe3MorAM3M a los 90 min. Esta mayor actividad fotocatalítica observada para el M2Fe3MorAM3M fue asociada con una mayor área superficial y mayor contenido de oxihidróxidos de hierro con una actividad superior para degradar al azul de metileno.

Literatura citada

- Abdullahi, S. S., Güner, S., Musa, Y. K. I. M., Adamu, B. I., y Abdulhamid, M. I. 2016. Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *NAMP J*, 35, 241-246.
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idriss, H., y Nadeem, M. A. 2014. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *Rsc Advances*, 4(70), 37003-37026.
- Aragao Umbuzeiro, G., Freeman, H. S., Warren, S. H., De Oliveira, D. P., Terao, Y., Watanabe, T., y Claxton, L. D. 2005. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere*, 60(1), 55-64.
- Asadollahi, A., Sohrabnezhad, S., y Ansari, R. 2017. Enhancement of photocatalytic activity and stability of Ag₂CO₃ by formation of AgBr/Ag₂CO₃ heterojunction in mordenite zeolite. *Advanced Powder Technology*, 28(1), 304-313.
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., y Olson, D. H. 2007. Atlas of zeolite framework types. Elsevier.
- Bodart, P., Nagy, J. B., Debras, G., Gabelica, Z., y Jacobs, P. A. 1986. Aluminum siting in mordenite and dealumination mechanism. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(21), 5183-5190.
- Candal, R. J., Bilmes, S. A., y Blesa, M. A. 2001. Semiconductores con actividad fotocatalítica. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 79-101.
- Cepeda, R. S. 2014. Estudio de Materiales Nanométricos con Microscopio Electrónico de Barrido SEM (tesis de maestría). CIMAV.
- Chatterjee, A. K. 2000. X-ray diffraction. *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*, 275-332.
- Chávez Bedoya, E. P. 2019. Evaluación de la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y TiO₂⁺ cdots para la reducción de tensoactivos en aguas residuales provenientes de la industria textil (Tesis licenciatura). Universidad de las Américas. Quito.
- Chequer, F. D., de Oliveira, G. A. R., Ferraz, E. A., Cardoso, J. C., Zanoni, M. B., y de Oliveira, D. P. 2013. Textile dyes: dyeing process and environmental impact. *Eco-friendly textile dyeing and finishing*, 6, 151-176.
- Cobos-Becerra, Y. L., y González-Martínez, S. (2015). Influence of the organic loading rate on the hydraulic behaviour and the azo-dye removal in an anaerobic filter. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90(3), 566-572
- Corma, A., y Garcia, H. 2004. Zeolite-based photocatalysts. *Chemical communications*, (13), 1443-1459.
- Cychosz, K. A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., y Thommes, M. 2017. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 389-414.

- Daria Tito-Ferro, Inocente Rodríguez-Iznaga, Beatriz Concepción-Rosabal, Fernando Chávez-Rivas, Gloria Berlier, Arbelio Penton-Madrugal, Vitalii Petranovskii y Felipe Castellón Barraza. 2016. Natural iron exchanged mordenite: UV-Vis reflectance diffuse and Mössbauer characterization. *International Journal of Nanotechnology*. 13(1/2/3), 112-115.
- Deotale, A. J., y Nandedkar, R. V. 2016. Correlation between particle size, strain and band gap of iron oxide nanoparticles. *Materials Today. Proceedings*, 3(6), 2069-2076.
- Fabiyi, M. E., y Skelton, R. L. 2000. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132(1-2), 121-128.
- Feliczak-Guzik, A. 2018. Hierarchical zeolites. Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 33-45.
- Feliu Jr, S. 1993. Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales. *JPS*, 3, 3.
- Feliu Jr, S. 2010. Caracterización química de nanosuperficies. Introducción a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). *Técnicas de laboratorio*, 356, 838-843.
- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., y Santamaría Arango, J. J. 2004. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*. 1(1), 83-91.
- García, N. M. 2015. Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO₂ inmovilizado e irradiación solar (Tesis doctoral). Universidad de Almería.
- Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S., Leal, T. 2001. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado da arte. *La Plata*, 51-76.
- Gómez, M. J. 2001. Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas (tesis doctoral). Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
- González-Rodríguez, H., Ramírez-Álvarez, E., Ramírez-Solís, J., Rico-Cerda, J. L., y Lara-Romero, J. 2006. Estudio comparativo de la hidroconversión de aromáticos C8 sobre catalizadores Pt/mordenita y Pt/SiO₂-Al₂O₃. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(1), 157-165.
- Gou, J., Ma, Q., Deng, X., Cui, Y., Zhang, H., Cheng, X., Cheng, Q. 2017. Fabrication of Ag₂O/TiO₂-Zeolite composite and its enhanced solar light photocatalytic performance and mechanism for degradation of norfloxacin. *Chemical Engineering Journal*, 308, 818-826.
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., y Khatri, O. P. 2019. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in colloid and interface science*, 272, 102009.
- Harris, P. G., y Brindley, G. W. 1954. Mordenite as an alteration product of a pitchstone glass. *American Mineralogist. Journal of Earth and Planetary Materials*, 39(9-10), 819-824.
- Hincapie, B. O., Garces, L. J., Zhang, Q., Sacco, A., Suib, S. L. 2004. Synthesis of mordenite nanocrystals. *Microporous and mesoporous materials*, 67(1), 19-26.

- Hodoroaba, V. D. 2020. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In *Characterization of Nanoparticles*. 397-417.
- Hortelano Santos, V. 2015. Estudio de semiconductores y dispositivos optoelectrónicos mediante catodoluminiscencia (tesis doctoral). Universidad de Valladolid. Valladolid.
- Houas, A. 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), 145–157.
- Hussain, H. M., y Mohammed, A. A. K. 2019. Preparation and Characterization of mordenite Zeolite from Iraqi Sand. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 518(6), 62002.
- Ibhadon, A. O., y Fitzpatrick, P. 2013. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218.
- Jaramillo P. 2006. La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista de la Universidad de Caldas* 26 (1-2), 71-88.
- Kafizas, A., Godin, R., y Durrant, J. R. 2017. Charge carrier dynamics in metal oxide photoelectrodes for water oxidation. In *Semiconductors and Semimetals*, (97), 3-46.
- Kanan, D. K., y Carter, E. A. 2012. Band gap engineering of MnO via ZnO alloying: a potential new visible-light photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(18), 9876-9887.
- Kang, K. W., Echarri, J. M., y Llorente, C. L. 2013. Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del LIMF-Facultad de Ingeniería-UNLP. In *II Jornadas de Investigación y Transferencia de la Facultad de Ingeniería*, 660-665.
- Khan, M. M., Adil, S. F., y Al-Mayouf, A. 2015. Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(5), 462-464.
- Llanes, C. Y. G., y Benavides, A. C. M. 2011. Fotocatalisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 10(19), 79-88.
- Manrique Losada, L., Laguna Castillo, E. J., Osorio Restrepo, E. A., Serna Galvis, E. A., Torres Palma, R. A. 2017. Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocatalisis con TiO₂ usando luz artificial y solar. *Producción más limpia*, 12(2), 50-60.
- Meléndez Zambrano, N., y Navarro Ramírez, M. A. 2019. Evaluación de la degradación de azul de metileno mediante la técnica de oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrogeno empleando óxidos mixtos de Mn, Cu y/o Fe como catalizador (Tesis pre-grado). Fundación Universidad de América. Bogotá.
- Miró, O. B. 2008. Diseño de catalizadores para una obtención limpia de 2-feniletanol (tesis doctoral). Universidad Rovira i Virgili. Cataluña.
- Muhd Julkapli, N., Bagheri, S., y Bee Abd Hamid, S. 2014. Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes. *The Scientific World Journal*, (2014), 1-25.
- Nassar, M. Y., Abdelrahman, E. A., Aly, A. A., y Mohamed, T. Y. 2017. A facile synthesis of mordenite zeolite nanostructures for efficient bleaching of crude soybean oil and removal

- of methylene blue dye from aqueous media. *Journal of Molecular Liquids*, 248, 302-313.
- Nocera, D. G. 2009. Living healthy on a dying planet. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 13-15.
- Ongari, D., Boyd, P. G., Barthel, S., Witman, M., Haranczyk, M., y Smit, B. 2017. Accurate characterization of the pore volume in microporous crystalline materials. *Langmuir*, 33(51), 14529-14538.
- Ozols, A., Johnson, J. L., Brezovsky, J. J., German, R. M. 2009. Aplicaciones de la difracción de rayos X. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(6), 1-12.
- Perkowski, J., y Ledakowicz, S. 2002. Decomposition of anthraquinone dye in the aqueous solution by ozone, hydrogen peroxide or UV radiation. *Fibres and textiles in Eastern Europe*, 10(3), 72-77.
- Pozzo, R. L., Baltanas, M. A., y Cassano, A. E. 1997. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catalysis Today*, 39(3), 219-231.
- Puma, G. L., Bono, A., Krishnaiah, D., y Collin, J. G. (2008). Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper. *Journal of hazardous Materials*, 157(2-3), 209-219.
- Ramírez, A. P., Giraldo, S., Flórez, E., y Acelas, N. 2017. Preparación de carbón activado a partir de residuos de palma de aceite y su aplicación para la remoción de colorantes. *Revista Colombiana de Química*, 46(1), 33-41.
- Renau-Piqueras, J., y Faura, M. 1994. Principios básicos del microscopio electrónico de barrido, *Universidade da Coruña, Servicio de Publicacións*, 73-92.
- Rodríguez-Iznaga, I., Petranovskii, V., Rizo-Beyra, R., y Aguilera-Domínguez, L. 2011. Zeolitas naturales de diferentes yacimientos cubanos: composición y estabilidad química y térmica. *Revista cubana de química*, 23(1), 80-88.
- Rojas, R. 2002. Gestión integral de tratamiento de aguas residuales. *Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente: Organización Mundial de la Salud*, 1-35.
- Shakoor, S., y Nasar, A. 2016. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 154-163.
- Shelyapina, M. G., Krylova, E. A., Zhukov, Y. M., Zvereva, I. A., Rodriguez-Iznaga, I., Petranovskii, V., y Fuentes-Moyado, S. (2019). Comprehensive Analysis of the Copper Exchange Implemented in Ammonia and Protonated Forms of Mordenite Using Microwave and Conventional Methods. *Molecules*, 24(23), 4216.
- Sing, K. 2001. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187, 3-9.
- Sohrabnezhad, S., Asadollahi, A., y Ansari, R. 2016. Comparison of photocatalytic activity and stability of AgBr/Ag/Ag₂CO₃-mordenite and Ag_x (X= Cl, I)/Ag/Ag₂CO₃-mordenite. *International Conference On Research In Science And Technology*, 4.
- Teichner, S. J. 2008. The origins of photocatalysis. *Journal of Porous Materials*, 15(3), 311-314.

- Verboekend, D., y Pérez-Ramírez, J. 2011. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication. *Catalysis Science & Technology*, 1(6), 879-890.
- Viswanadham, N., y Kumar, M. 2006. Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite. *Microporous and mesoporous materials*, 92(1-3), 31-37.
- Wang, J., Liu, G., Liu, Y., Zhou, C., y Wu, Y. 2017. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ Nanoparticles and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Montmorillonite}$ Nanocomposites. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 45(9), 1600472.
- Wang, Y., Silveri, F., Bayazit, M. K., Ruan, Q., Li, Y., Xie, J., y Tang, J. 2018. Bandgap engineering of organic semiconductors for highly efficient photocatalytic water splitting. *Advanced Energy Materials*, 8(24), 1801084.
- Waring, D. R., y Hallas, G. (Eds.). 2013. *The chemistry and application of dyes*. Springer Science & Business Media, 16-47.
- Weitkamp, J. 2000. Zeolites and catalysis. *Solid state ionics*, 131(1-2), 175-188.
- Yang, S., Lach-Hab, M., Vaisman, I. I., Blaisten-Barojas, E., Li, X., y Karen, V. L. 2010. Framework-type determination for zeolite structures in the inorganic crystal structure database. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 39(3), 033102.
- Zhang, D., Li, G., y Jimmy, C. Y. 2010. Inorganic materials for photocatalytic water disinfection. *Journal of materials chemistry*, 20(22), 4529-4536.
- Zhou, W., y Wang, Z. L. (Eds.). 2007. *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. Springer science & business media, 1-40.

Anexos

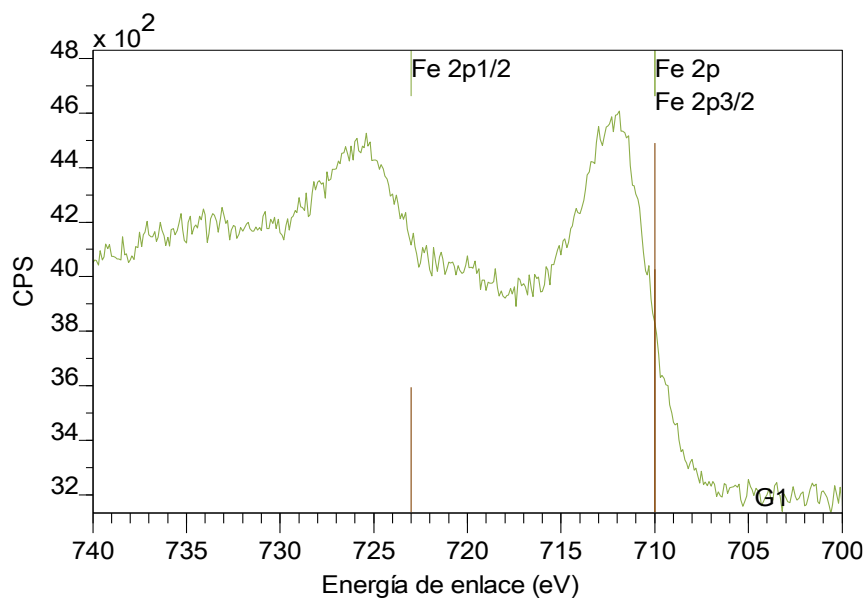


Figura 33. Espectros XPS de hierro para M1Fe3MorAMRed1M

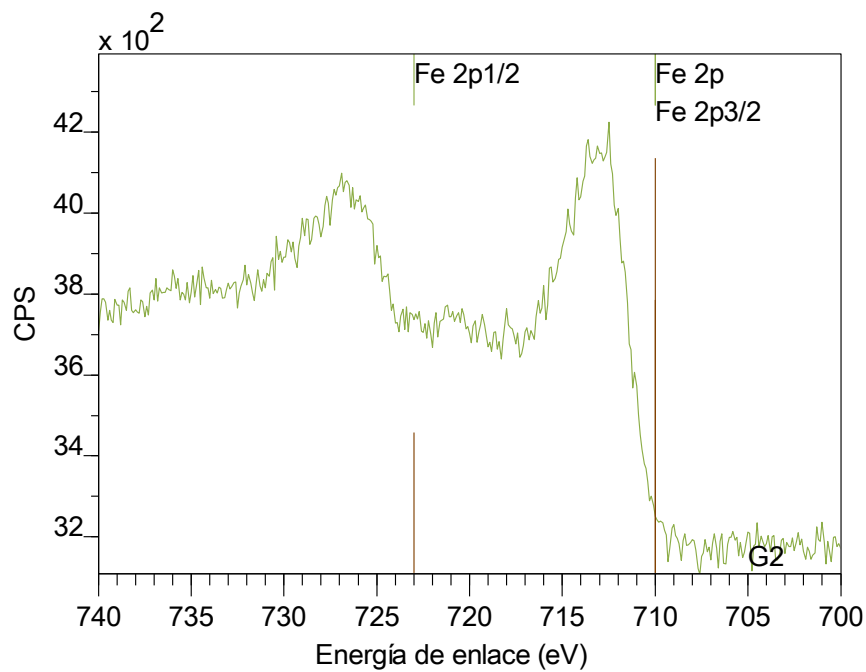


Figura 34. Espectros XPS de hierro para M1Fe3MorAMRed3M

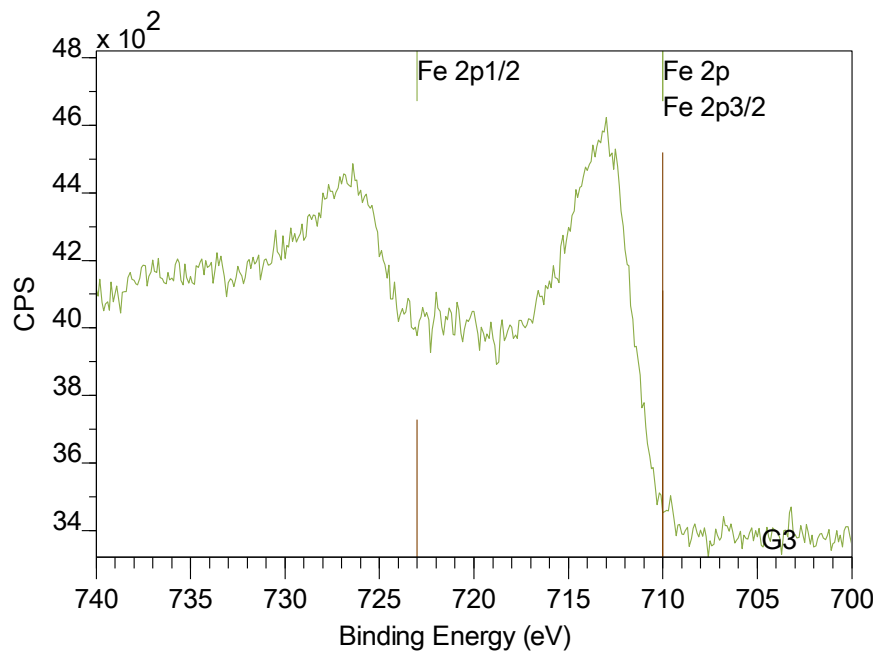


Figura 35. Espectros XPS de hierro para M2Fe3MorAMRed1M

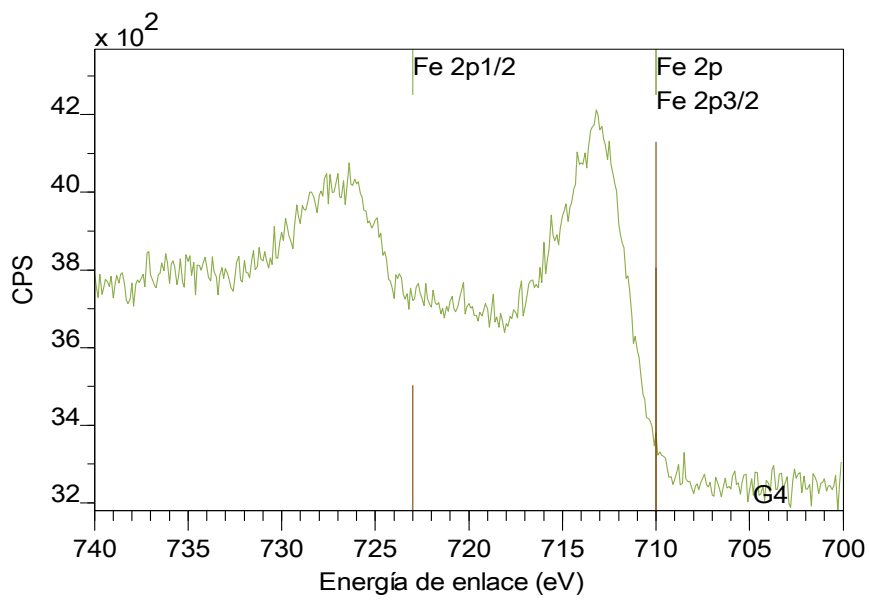


Figura 36. Espectros XPS de hierro para M2Fe3MorAMRed3M