

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

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



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Síntesis de materiales laminares pilareados con óxidos
variables para degradación de contaminantes en fase líquida**

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

Presenta:

Carlos Alfonso Sierra García

Ensenada, Baja California, México
2024

Tesis defendida por
Carlos Alfonso Sierra García

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Vitali Pavlovich Petranovski
Codirector de tesis

Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola
Codirector de tesis

Dr. Uriel Caudillo Flores

Dr. Anatoly Khomenko



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Ciencias en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Carlos Alfonso Sierra García** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Síntesis de materiales laminares pilareados con óxidos variables para degradación de contaminantes en fase líquida

Resumen aprobado por:

Dr. Vitali Pavlovich Petranovski
Codirector de tesis

Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola
Codirector de tesis

La fotocatalisis heterogénea es esencial para la degradación exitosa de contaminantes orgánicos en medios líquidos. Este proceso de oxidación avanzada se ha convertido en uno de los más interesantes para el tratamiento de aguas residuales, que contienen compuestos orgánicos nocivos para el medio ambiente, como los colorantes. En este trabajo se evaluó la actividad fotocatalítica de zeolita MCM-22 pilareada con $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (también conocida como MCM-36) para la degradación de azul ácido 113, un colorante diazoico utilizado frecuentemente en la industria textil. Las zeolitas MCM-22 se sintetizaron mediante el método hidrotermal, sujetas al proceso de pilareado de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en diferentes relaciones molares modificado con la asistencia de isopropanol junto a una impregnación húmeda de MnO_2 (1 y 2%). Se confirmaron las estructuras mesoporosas de las zeolitas mediante los análisis de difracción de rayos X y fisisorción de N_2 . Los resultados de espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa indicaron la presencia de especies de óxidos de Ti y Mn. En microscopía electrónica de barrido las muestras se observaron de manera panorámica las muestras, mientras que en microscopía electrónica de transmisión se observó la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 , donde se logró ver la distancia interplanar de estas identificando el plano (100) característico de la fase anatasa, así como la estructura laminar y mesoporosa de la MCM-22. Las cantidades de Ti y Mn introducidas a las muestras se obtuvieron mediante el análisis ICP-OES (espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo). Los resultados de degradación fotocatalítica mostraron que el fotocatalizador más activo fue MCM-36 0:1 consiguiendo un 79.64%, seguido del MCM-36 1:10 (42.70%), 1:5 (34.83%) y 1:3 (25.99%). Se observó que la actividad del TiO_2 puede ser inhibida por la adición de MnO_2 , que envenena el catalizador, posiblemente dando lugar a la formación de una heterounión entre el TiO_2 y MnO_2 , formando centros que aceleran la fotorecombinación.

Palabras clave: MCM-22, zeolita, fotocatalisis, TiO_2 , azul ácido 113

Abstract of the thesis presented by **Carlos Alfonso Sierra García** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience

Synthesis of pillared laminar materials with variable oxides for degradation of contaminants in liquid phase

Abstract approved by:

Dr. Vitali Pavlovich Petranovski
Codirector of thesis

Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola
Codirector of thesis

Heterogeneous photocatalysis is essential for the successful degradation of organic contaminants in liquid media. This advanced oxidation process has become one of the most interesting for the treatment of wastewater containing organic compounds harmful to the environment, such as dyes. In this work, the photocatalytic activity of zeolite MCM-22 pillared with $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (also known as MCM-36) was evaluated for the degradation of acid blue 113, a diazo dye frequently used in the textile industry. MCM-22 zeolites were synthesized by the hydrothermal method, using the $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ pillaring process in different molar ratios, modified with the assistance of isopropanol together with a wet impregnation of MnO_2 (1 and 2 %). The mesoporous structures of the zeolites were confirmed by X-ray diffraction and N_2 physisorption analyses. Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy results indicated the presence of Ti and Mn oxide species. With scanning electron microscopy, the samples were observed panoramically, while with transmission electron microscopy the dispersion of TiO_2 nanoparticles was observed, where it was possible to see their interplanar distance, identifying the (100) plane, characteristic of the anatase phase, as well as the lamellar and mesoporous structure of MCM-22. The amounts of Ti and Mn introduced to the samples were obtained by ICP-OES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) analysis. The photocatalytic degradation results showed that the most active photocatalyst was MCM-36 0:1 achieving 79.64%, followed by MCM-36 1:10 (42.70%), 1:5 (34.83%) and 1:3 (25.99%). It was observed that the activity of TiO_2 can be inhibited by the addition of MnO_2 , which poisons the catalyst, leading to the formation of a heterojunction between TiO_2 and MnO_2 , forming centers that accelerate photorecombination.

Keywords: MCM-22, zeolite, photocatalysis, TiO_2 , acid blue 113

Dedicatoria

A mi madre, Eloisa García Bautista, por ser el pilar en mi vida.

A mi hermana, Fernanda Sierra García por escucharme y apoyarme.

A mí, por superarme.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) por la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca de estudios otorgada.

A los proyectos DGAPA-PAPIIT IG101623 y CONACYT “Basic Science Project A1-S-33492” que financiaron este proyecto.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme el uso de los laboratorios e instalaciones.

A mis directores de tesis, el Dr. Vitalii Pavlovich Petranovskii por aceptarme como su tesista e integrarme a su grupo de trabajo y al Dr. Rosario Isidro Yocupicio Gaxiola, por ayudarme a realizar mi proyecto de tesis y ser mi mentor en el mundo de las zeolitas.

A mis sinodales, el Dr. Uriel Caudillo por la capacitación, sugerencias, ayuda, así como la enseñanza de las técnicas para completar mi proyecto de tesis, y al Dr. Anatoly Khomenko por las sugerencias, tiempo y disposición. A Carlos Soto, la Dra. Karina y la Dra. Constanza por su ayuda y capacitación.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, Carmen Maciel, el Dr. Andrés Medina y el Dr. Luis Pérez, por su amistad y apoyo a lo largo de la maestría.

A mi toda mi familia, mi abuela, tíos, tías, primos, primas y Carmen Hernández por su apoyo y respaldo incondicional. A mi familia y cercanos elegidos, a la familia Lozano Galeno y la familia Luna Rios. A los amigos que encontré, Yilmair y Víctor, por su apoyo, amistad y compañía.

A Astrid Luna por estar siempre acompañándome, apoyarme y motivarme, por creer en quién soy y en lo que podré ser.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	x
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	5
1.2 Hipótesis.....	9
1.3 Objetivos.....	9
1.3.1 Objetivo general.....	9
1.3.2 Objetivos específicos.....	9
Capítulo 2. Metodología.....	10
2.1 Síntesis del precursor MCM-22.....	10
2.2 Hinchado del precursor.....	10
2.3 Pilareado.....	11
2.4 Impregnación de MnO ₂	12
2.5 Difracción de rayos X (DRX).....	12
2.6 Adsorción/desorción de N ₂	12
2.7 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa.....	12
2.8 Microscopía electrónica de barrido.....	13
2.9 Microscopía electrónica de transmisión.....	13

2.10	Espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	13
2.11	Actividad fotocatalítica.....	13
Capítulo 3. Resultados		15
3.1	Difracción de rayos X (DRX).....	15
3.2	Adsorción/desorción de N ₂	18
3.3	Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa	22
3.4	Microscopía electrónica de barrido	24
3.5	Microscopía electrónica de transmisión	26
3.6	Espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	28
3.7	Actividad fotocatalítica.....	28
Capítulo 4. Discusión.....		32
Capítulo 5. Conclusiones		35
Literatura citada		36
Anexos		43

Lista de figuras

Figura	Página
1. Esquema de la adsorción y degradación fotocatalítica en los compósitos basados en zeolita. .3	
2. Patrones de difracción de rayos X a ángulo amplio de MCM-22 y MCM-22 Hi. 16	16
3. Patrones de DRX a ángulo bajo (a) y ángulo amplio (b) de MCM-36 1:3 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 16	16
4. Patrones de DRX a ángulo bajo (a) y ángulo amplio (b) de MCM-36 1:5 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 17	17
5. Patrones de DRX a ángulo bajo (a) y ángulo amplio (b) de MCM-36 1:10 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 17	17
6. Patrones de DRX a ángulo bajo (a) y ángulo amplio (b) de MCM-36 0:1 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 18	18
7. Isotermas de fisorción de N ₂ (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de MCM-36 1:3 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 19	19
8. Isotermas de fisorción de N ₂ (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de MCM-36 1:5 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 19	19
9. Isotermas de fisorción de N ₂ (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de MCM-36 1:10 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 20	20
10. Isotermas de fisorción de N ₂ (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de MCM-36 0:1 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 20	20
11. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de MCM-36 1:3 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 22	22
12. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de MCM-36 1:5 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 23	23
13. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de MCM-36 1:10 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 23	23
14. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de MCM-36 0:1 con 0, 1 y 2% de MnO ₂ 23	23
15. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de MCM-36 1:3 (a), 1:5 (b), 1:10 (c), 0:1 (d), 1:5 2% MnO ₂ (e) y 1:10 1% MnO ₂ (f). 25	25
16. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de MCM-36 1:5 2% MnO ₂ (a,d,e), FFT (b) y franja de red (c), MCM-36 1:10 1% MnO ₂ n(f, i, j), FFT (g) y franja de red (h). 27	27
17. Perfiles de fotodegradación de azul ácido 113 de las series MCM-36 1:3 (a), 1:5 (b), 1:10 (c), 0:1 (d). 29	29
18. Modelos cinéticos de pseudo primer orden de la degradación fotocatalítica de azul ácido 113 en MCM-36 1:3 (a), 1:5 (b), 1:10 (c), 0:1 (d). 31	31

19. Esquema del funcionamiento de un equipo de difracción de rayos X.....	44
20. Proceso de fisisorción en superficie sólida. Adaptado de Medina-Rodriguez y Alvarado, 2021.	45
21. Esquema de la esfera integradora utilizada en el espectrómetro UV-Vis. Modificado de Cordero et al., 2016.....	47
22. Esquema básico de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y un microscopio electrónico de barrido básico (SEM). Adaptado de (Warwick, 2022).....	50

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Cantidades de materiales para el proceso de pilareado en diferentes relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	11
2. Propiedades texturales de MCM-36 1:3, 1:5, 1:10 y 0:1 con 0, 1 y 2% de MnO_2	21
3. Valores de energía de la banda prohibida de los materiales obtenidos.....	24
4. Resultados de ICP-OES de MCM-36 1:3, 1:5, 1:10 y 0:1 con 0, 1 y 2% de Mn.	28
5. Eficiencia de degradación fotocatalítica de los materiales.....	30

Capítulo 1. Introducción

La contaminación del agua es un problema muy grave que amenaza a la sociedad en general. En los últimos años, la contaminación de las aguas superficiales, su evaporación, así como la escasez de agua potable, son considerados problemas críticos para la sociedad (Hitam y Jalil, 2020).

Debido al crecimiento de la población y a la industrialización, los recursos hídricos se han contaminado con compuestos tóxicos, mayoritariamente de compuestos orgánicos sintéticos tales como colorantes, pesticidas, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal; estos se descargan en las aguas residuales y regresan a los grandes cuerpos de agua. La significativa cantidad de contaminantes que se agregan a estas, amenazan a casi todos los organismos vivos, incluyendo a los seres humanos (Yang et al., 2020).

Los contaminantes orgánicos en el agua han despertado una atención generalizada, esto debido a que son en su mayoría, tóxicos y potencialmente cancerígenos. Los contaminantes orgánicos se emiten principalmente desde la industria de procesamiento químico; entre estas se encuentran las textiles, farmacéutica, petróleo, materiales de construcción, etc. (Zhang et al., 2020). El colorante sintético es uno de los contaminantes más abundantes que se pueden detectar en las aguas residuales hoy en día. Esto se debe a que hay una amplia gama de productos que contienen colorantes tales como las impresiones, los alimentos y bebidas, los productos farmacéuticos y los textiles. Estos colorantes sintéticos peligrosos y carcinógenos inhiben la entrada de luz solar en los cuerpos de agua, afectando las actividades acuáticas de la naturaleza, como la fotosíntesis y otros procesos de biodegradación (Koe et al., 2020).

La producción anual mundial de colorantes sintéticos se calcula en 700,000 toneladas y la industria textil se caracteriza por ser una de las actividades que tiene altos consumos de agua, energía y reactivos químicos, esta industria genera una gran cantidad de contaminación ya que muchos de los colorantes que utilizan en el proceso de teñido se descargan en aguas residuales sin algún tratamiento previo (Turan y Turan, 2022).

El colorante azul ácido 113 (AB 113) con fórmula molecular $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$ y un peso molecular de 681,65 g/mol, es un colorante ácido disulfonato y diazonaftilo con una constante de disociación ácida (pKa) de 0,5. Utilizado en la industria textil para teñir lana, seda, poliamida, cuero e incluso papel (Mohammadzadeh et al., 2015; Mortazavian et al., 2019).

Cuando las aguas se contaminan, se vuelve necesario llevar a cabo el tratamiento de estas y en este punto es importante elegir el enfoque más adecuado para alcanzar los objetivos de descontaminación. Los métodos para la remoción de contaminantes usualmente se dividen en tres grupos principales: físicos, biológicos y químicos. Los tratamientos físicos tradicionales, como la filtración, el uso de carbón activado y la adsorción, simplemente transfieren el contaminante de un medio a otro. Los métodos biológicos involucran el uso de enzimas para la descomposición y degradación, usualmente llegando sólo a desaparecer el color, pero con una mineralización incompleta. Por otro lado, los métodos químicos como la cloración, ozonización, procesos químicos avanzados o los procesos de oxidación avanzada (POA) han mostrado resultados prometedores. Estos, en lugar de transferir los contaminantes de medio, los mineralizan, transformándolos a compuestos inofensivos como H_2O , CO_2 y otros compuestos inorgánicos (Mortazavian et al., 2019).

El proceso de tratamiento de aguas residuales generalmente consta de cinco pasos sucesivos: 1. Pretratamiento (métodos físicos); 2. Tratamiento primario (métodos fisicoquímicos y químicos); 3. Tratamiento secundario (métodos químicos y biológicos); 4. Tratamiento terciario (métodos físicos y químicos); 5. Tratamiento de lodos (disposición, reciclaje o incineración) (Crini y Lichtfouse, 2019).

Los POA son uno de los tratamientos químicos con mayor eficacia para la remoción de compuestos orgánicos, ya que tienen la habilidad de oxidar rápidamente y de manera no selectiva moléculas orgánicas. Los procesos tienen la característica de la generación *in-situ* de radicales hidroxilo altamente reactivos con ayuda de agentes oxidantes (ozono, oxígeno), fuentes de energía (luz ultravioleta) y/o catalizadores (ZnO, TiO_2). Algunos de los POA más reconocidos son la ozonización, proceso Fenton y la fotocatalisis heterogénea (Liu et al., 2021; Mortazavian et al., 2019).

La fotocatalisis heterogénea es un método de bajo costo en donde los radicales hidroxilo son generados irradiando luz solar o ultravioleta en la superficie de un semiconductor con energía mayor a la banda prohibida de este (por ejemplo 3.2 eV para el TiO_2). El proceso de la fotocatalisis consiste en la adsorción de luz de una determinada longitud de onda por un semiconductor (S), que da lugar a excitaciones del electrón (e^-) desde la banda de valencia a la banda de conducción. Esto genera huecos positivos (h^+) en la banda de valencia del semiconductor que ayudan a dividir las moléculas de H_2O , dando como resultado la creación de radicales hidróxilo (OH), mientras que los electrones (e^-) en la banda de conducción quedan atrapados por moléculas de oxígeno para formar radicales super oxido (O_2^-). Las moléculas de colorante reaccionarán con los radicales formados, y la reacción continúa hasta la mineralización completa de las especies (Mortazavian et al., 2019; Velepini et al., 2021).

El TiO_2 es el semiconductor más utilizado para la fotocatalisis heterogénea ya que es el que presenta una mayor eficiencia fotocatalítica, baja toxicidad, rentabilidad y es altamente estable y reactivo (Selvaraj et al., 2021).

Recientemente se han desarrollado y aplicado con éxito varios tipos de compuestos a base de zeolita para la adsorción y la degradación fotocatalítica de estos contaminantes. La inmovilización del semiconductor en la superficie de la zeolita podría promover significativamente el área superficial y la capacidad de adsorción, trayendo así, más moléculas contaminantes a la superficie del fotocatalizador y mejorando la degradación fotocatalítica posteriormente a compuestos menos dañinos para el medio, como en el caso de la degradación de AB113 a 2-ciclohexeno-1,4-diona, 4-aminofenol, (Z)-6-hidroxihex-2-enal y gradualmente convertidas a CO_2 y H_2O (Hu et al., 2021; Mohammadzadeh et al., 2015). En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de la inmovilización del semiconductor sobre la zeolita.

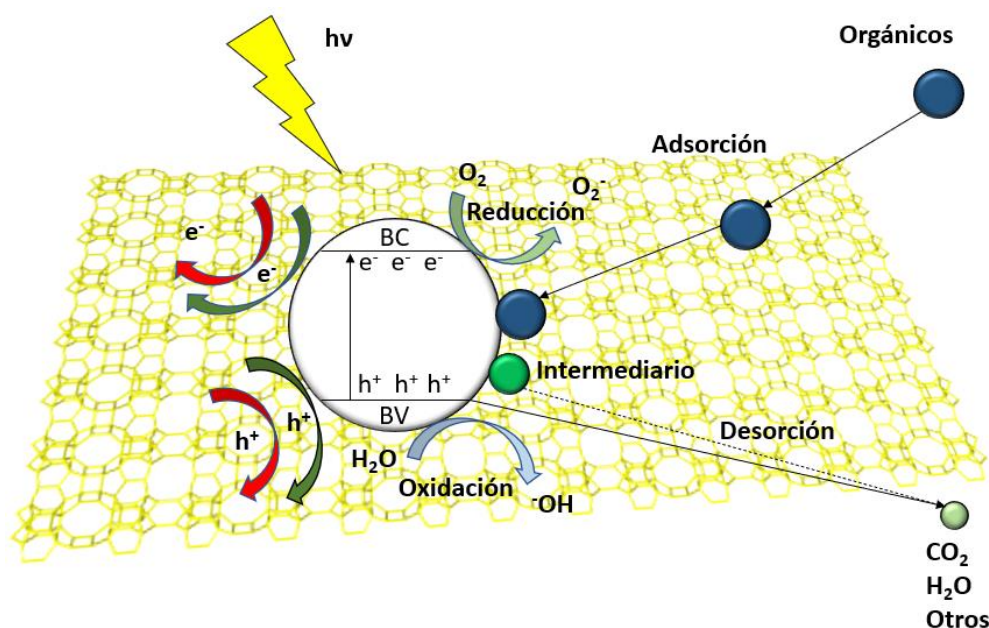


Figura 1. Esquema de la adsorción y degradación fotocatalítica en los compósitos basados en zeolita.

Las zeolitas son materiales cristalinos a base de silicatos o aluminosilicatos, que poseen una estructura regular conformada por arreglos de tetraedros tridimensionales de cationes de silicio (Si^{4+}) y de aluminio (Al^{3+}) rodeados por cuatro aniones de oxígeno (O^{2-}). Los tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ o $(\text{AlO}_4)^{5-}$ constituyen las unidades de construcción primarias de las zeolitas que, al conectarse entre sí mediante átomos de oxígeno compartidos, originan las unidades de construcción secundarias, estas a su vez se unen en un armazón

tridimensional, con cavidades que forman canales al alinearse. Si el diámetro de los poros es mayor a 50 nm, las zeolitas se denominan zeolitas macroporosas; si este diámetro tiene entre 2 y 50 nm, se habla de zeolitas mesoporosas, y de microporosas si es menor a 2 nm (Gallo-González y Vázquez-Rodríguez, 2021). Debido a su estructura porosa y a sus propiedades fisicoquímicas, estos materiales son versátiles y se utilizan ampliamente como adsorbentes, intercambiadores de iones, detergentes y catalizadores, sin embargo, es en el campo de la catálisis donde las zeolitas juegan un papel esencial, constituyendo más del 40% de los catalizadores sólidos utilizados en la industria química (Schwanke y Pergher, 2018).

En comparación con las zeolitas 3D, las zeolitas bidimensionales (2D) son un tipo emergente de materiales nanoporosos. A menudo se fabrican a partir de precursores en capas 2D que contienen láminas apiladas de una o dos celdas unitarias unidas por fuerzas débiles de Van der Waals o enlaces de hidrógeno. Las interacciones débiles entre capas en los precursores bidimensionales determinan una variedad de modificaciones estructurales y químicas que pueden aplicarse dentro de la galería de capas adyacentes mientras se preserva la integridad de la capa original. Por lo tanto, los precursores de zeolita 2D se pueden modificar posteriormente para crear estructuras laminadas y pilareadas (Schulman et al., 2020).

Según la Asociación Internacional de Zeolita (IZA, por sus siglas en inglés), existen más de 200 topologías de estructuras y menos del 10 % de estas estructuras existen en forma bidimensional (2D). MWW, FER, NSI, OKO y AFO son algunos ejemplos de topologías de estructura de zeolitas 2D (Schwanke y Pergher, 2018). El tipo estructural de las zeolitas MWW está representado por una gama bastante amplia de tamices moleculares basados en aluminosilicatos (MCM-22, ITQ-1, ERB-1, PSH-3, etc.) La estructura cristalina de tales zeolitas está formada por capas interconectadas con dos sistemas de poros independientes, los canales sinusoidales bidimensionales de diez anillos ubicados dentro de las capas y superjaulas de capas intermedias de doce anillos. Esta topología estructural MWW es una de las más conocidas ya que se encontró que la MCM-22 tridimensional tenía una capas intermedias (MCM-22P) permitiendo obtener estructuras con mayor accesibilidad exponiendo capas en diferentes formas orientadas incluyendo pilareadas (MCM-36), delaminadas (ITQ-2), desordenadas (MCM-56) (Ostroumova y Maksimov, 2019; Schwanke et al., 2022).

A pesar de sus ventajas y contribuciones a los procesos químicos, las zeolitas también tienen limitaciones. El principal problema es la inaccesibilidad de los sitios activos cuando los reactivos tienen dimensiones similares o mayores que los microporos, lo que provoca limitaciones de difusión. Una estrategia para reducir estos problemas es la producción de zeolitas jerárquicas, estas se refieren a zeolitas con una red porosa adicional en la parte superior e interconectada con los microporos (Kerstens et al., 2020).

Se han utilizado dos procesos químicos básicos, exfoliación y pilareado, para modificar zeolitas 2D en diversas estructuras. El proceso de pilareado transforma las zeolitas 2D en materiales jerárquicos con la retención de la estructura de capas apiladas, esto a menudo implica la expansión posterior del espacio entre capas mediante el hinchamiento con moléculas orgánicas polares de cadena larga, la intercalación de los materiales hinchados con un alcóxido líquido, la hidrólisis del alcóxido atrapado en una solución alcalina acuosa y la eliminación de compuestos orgánicos, así como la transformación del alcóxido líquido en pilares de óxido permanente entre capas zeolíticas mediante la calcinación (Wei et al., 2019). Las zeolitas pilareadas ofrecen propiedades ajustables como área superficial alta y capacidades de sorción, dimensiones mesoporosas obtenidas del control de la longitud de los pilares e hidrofobicidad/hidrofilicidad ajustables (Schwanke et al., 2020).

El objetivo principal de este proyecto es el desarrollo de un material híbrido de zeolita MCM-22 soportada en pilares de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ en diferentes relaciones molares donde el propósito fundamental es su aplicación para la degradación y descomposición de contaminantes orgánicos presentes en medios líquidos, por medio de la inmovilización del semiconductor para que el material híbrido se vuelva más eficiente en su desempeño catalítico, asegurando un nivel superior de eficacia. Este proyecto busca contribuir de manera significativa al campo de la remediación ambiental a través de la explotación de las propiedades sinérgicas del material para abordar los desafíos asociados a los contaminantes orgánicos.

1.1 Antecedentes

Los contaminantes orgánicos una vez liberados en el ecosistema acuático, incluso a nivel de trazas, pueden causar diversos problemas ambientales incluida la obstrucción de las plantas de tratamiento de aguas residuales, el aumento del oxígeno bioquímico, así como el efecto adverso de la biota acuática. Las soluciones comunes de tratamiento de aguas residuales son ineficaces para deteriorar los colorantes debido a sus propiedades no biodegradables y persistentes (Zhang et al., 2020).

Entre las principales categorías de colorantes, los colorantes azoicos son el grupo más grande de estos y más del 50% de todos los tintes utilizados en las industrias son azoicos debido a su alta actividad. Los colorantes azoicos se caracterizan por tener un doble enlace del nitrógeno ($-\text{N}=\text{N}-$), donde al menos uno de los átomos de nitrógeno está unido a un grupo aromático. Se han realizado trabajos para la degradación fotocatalítica del colorante azul ácido 113, un colorante soluble en agua, diazoico, comercial y popular,

ampliamente utilizado para teñir cuero, lana, poliamida, seda e incluso papel (Al-Musawi et al., 2022; Mohammadzadeh et al., 2015; Selvaraj et al., 2021).

Una de las formas más efectivas que se ha propuesto para eliminar estos contaminantes es a través de procesos fotocatalíticos. Actualmente muchas investigaciones han seguido el proceso de descomposición fotocatalítica para degradar, descomponer y/o eliminar los contaminantes orgánicos, inorgánicos peligrosos e incluso no peligrosos, pero que son difíciles de biodegradar en las aguas residuales industriales, antes de que se liberen en los cuerpos de agua convencionales (Selvaraj et al., 2021).

Los fotocatalizadores se pueden sintetizar a partir de diferentes elementos como los metales nobles, metales de transición, no metales, etc., de acuerdo con las propiedades físicas y químicas del compuesto buscado. Recientemente, los semiconductores (FeO, TiO₂, ZnO, SnO, etc.) han recibido mucha atención para nuevas aplicaciones en catálisis, medio ambiente y óptica. En el procesamiento de aguas residuales de colorantes, la fotocatalisis heterogénea ha utilizado con éxito los materiales semiconductores en sinergia con otro material (carbono, zeolita, arcilla, sílice) (Hu et al., 2021; Wahyuniati et al., 2019).

Existen varias, y ya conocidas, ventajas de la zeolita en la construcción de compuestos fotocatalíticos mediante acoplamiento con materiales semiconductores. Se han diseñado y construido varios tipos de compuestos fotocatalíticos a base de zeolita, como óxido metálico/zeolita, sulfuro metálico/zeolita, dopaje con metal/zeolita, haluro/zeolita, etc. (Hu et al., 2021).

Los óxidos metálicos se forman cuando los iones metálicos forman enlaces de coordinación con el oxígeno, dando lugar a una estructura estrechamente empaquetada con excelentes propiedades físicas y químicas. Algunos óxidos metálicos comúnmente conocidos incluyen TiO₂, ZnO, SnO₂, etcétera (Gautam et al., 2020).

En años recientes el TiO₂, un semiconductor tipo *n*, ha atraído una gran cantidad de atención como fotocatalizador de excelencia, debido a su estabilidad, no toxicidad, bajo costo, alta actividad fotocatalítica y biocompatibilidad; es por ello que se ha considerado como el fotocatalizador ideal debido a sus propiedades. El uso del TiO₂ en la fotocatalisis ha sido ampliamente reportado, siendo mayor en el campo de la degradación de contaminantes orgánicos (Chen et al., 2020; Guo et al., 2019; Peiris et al., 2021).

El TiO₂, así como la mayoría de los semiconductores, tiene una eficiencia fotónica inferior al 10% para la mayoría de los procesos de degradación, casi el 90% de los electrones y huecos se recombinan inmediatamente después de la fotoexcitación. Además, las reacciones fotocatalizadas con TiO₂ son

oxidaciones no selectivas. Dado que se rigen por un mecanismo de radicales libres, se ha descubierto que la tasa de degradación de una gran variedad de moléculas es aproximadamente la misma. Por un lado, esta falta de sensibilidad puede ser ventajosa, pero una selectividad deficiente también implica que el catalizador no diferencia entre contaminantes altamente peligrosos y contaminantes de baja toxicidad. Esta deficiencia se ve agravada aún más por el hecho de que, si bien muchos contaminantes de baja toxicidad pueden degradarse por medios biológicos, la mayoría de aquellos que son altamente peligrosos no son biodegradables. Incluso puede darse el caso de que los productos usados para la degradación sean más peligrosos que el contaminante original. Por lo tanto, es necesario desarrollar un sistema fotocatalítico que pueda degradar selectivamente los contaminantes, por lo que para lograr estos objetivos, se adopta la optimización de la síntesis de catalizadores con el fin de obtener catalizadores con una estructura cristalina definida, tamaños de partículas más pequeños y la capacidad de utilizar diversos co-catalizadores, dopantes metálicos y/o materiales de soporte (Guo et al., 2019; Peiris et al., 2021).

Los co-catalizadores son un tipo de materiales intrínsecamente inactivos que pueden mejorar las actividades catalíticas, la durabilidad y la selectividad de los productos de los catalizadores primarios. Cargar co-catalizadores apropiados en semiconductores es una estrategia común para lograr fotocatalizadores con altas selectividades y actividades fotocatalíticas, esto debido al efecto sinérgico especial de los cocatalizadores y semiconductores durante la catálisis. Un cocatalizador desempeña tres funciones principales en la mejora del rendimiento fotocatalítico de un catalizador primario: (1) extraer y atrapar pares fotoinducidos (e^-h^+) en la interfaz para reducir la recombinación de portadores de carga; (2) aumentar el número de sitios activos ofreciendo portadores de carga atrapados para la activación del reactivo; y (3) facilitar y regular la cinética de reacción superficial. Los co-catalizadores se pueden clasificar según su composición, principalmente en metales nobles, metales no nobles, óxidos metálicos, (por ejemplo, CuO y NiO), sulfuros metálicos, fosfuros metálicos y materiales carbonosos usados como co-catalizadores de reducción para la evolución fotocatalítica de hidrógeno y las reacciones de reducción de CO₂. Por otro lado, óxidos de metales de transición (por ejemplo, MnO_x, CoO_x) y fosfuros (por ejemplo, Co-Pi) se utilizan como cocatalizadores de oxidación para la reacción fotocatalítica de evolución de oxígeno y la degradación fotocatalítica de contaminantes (Li et al., 2019; Meng et al., 2019; Wang et al., 2022).

El dióxido de manganeso (MnO₂) es un semiconductor de tipo *n*, posee una energía de banda prohibida en el rango de 1-2 eV, dependiendo de sus formas polimórficas. Su energía de banda prohibida estrecha lo convierte en un semiconductor sensible a la luz visible, lo que supone una ventaja sobre otros semiconductores de banda prohibida ancha, es decir, TiO₂ y ZnO. El MnO₂ se destaca entre varios materiales y ha sido ampliamente utilizado en la purificación ambiental debido a sus propiedades únicas,

su fuerte capacidad de oxidación y de adsorción, resistencia a los ácidos, baja toxicidad, bajo costo, y alta compatibilidad ambiental. Estas propiedades únicas lo convierten en un material funcional ampliamente utilizado en sistemas de purificación ambiental, ya sea como material adsorbente para la eliminación de metales pesados o colorantes, como catalizador térmico o fotocatalizador para la degradación de contaminantes (contaminantes orgánicos e inorgánicos) (Chiam et al., 2020; Yang et al., 2021).

Pandit et al. (2013) reportaron MnO_2 para la degradación de dos colorantes azoicos, rojo de metilo y naranja de metilo, arrojando una completa decoloración utilizando una concentración de catalizador de 2 g/L. En el año siguiente, otro grupo de investigación sintetizó MnO_2 mesoporoso el cual mostró un alto rendimiento en la degradación de azul de metileno en H_2O_2 (Liu et al., 2014).

En los últimos años se han desarrollado fotocatalizadores de $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$, para la degradación de colorantes; en 2017 Thabit et al. sintetizaron $\text{Pd-MnO}_2/\text{TiO}_2$ para la degradación de Rodamina B y este mostró una eficiencia del 95%, mientras que Ma y colaboradores (2017) sintetizaron arreglos de $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ para degradar naranja de metilo obteniendo 95% de degradación, también Lekshmi et al., (2017) utilizaron MnO_2 y $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ para degradar un máximo de 65% de índigo carmín. En otro reporte se presentó la degradación de naranja de metilo con nanotubos de $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$, mostrando adsorción y una alta degradación (70-90%) a un pH de 1 (Chen et al., 2022).

Existen varios trabajos sobre el uso de MCM-22 pilareada para diferentes aplicaciones catalíticas, como por ejemplo, funcionando como catalizador de epoxidación (Jin et al., 2014), conversión de fructosa (Schwanke et al., 2017), reacciones de alquilación (Ogorzały et al., 2021), la oxidación de compuestos orgánicos (Schwanke et al., 2021), pero enfocándose en la degradación de colorantes, se presentan los artículos a continuación. Xu et al. (2012) sintetizaron N-Ti-MCM-22 e investigaron la actividad fotocatalítica degradando azul de metileno, logrando una degradación del 90%. Recientemente en 2021, Pithadia et al. sintetizaron un catalizador de MCM-22 y ácido silicotúngstico para la degradación de azul de metileno, violeta cristal y crisoidina Y, logrando una degradación mayor al 80% en los tres casos con una concentración de catalizador de 2 g/L. En el caso del uso de zeolita pilareada con TiO_2 para la degradación de colorantes se ha desarrollado una zeolita MFI pilareada con diferentes relaciones de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, consiguiendo una absorción alta 20-40% pero con una degradación baja, siendo 17% de degradación lo máximo conseguido (Emdadi et al., 2017). Mientras que Zhang et al. (2019) sintetizaron dos zeolitas pilareadas con TiO_2 (MFI y MCM-22) utilizando la deposición en capa atómica, y compararon sus características así como la degradación de naranja de metilo, mostrando una constante de velocidad de 3.75 s^{-1} en ambas zeolitas.

El estudio de la literatura anterior se intenta mostrar que hay muy poca cantidad de reportes de investigación o revisión disponibles para el uso de esta zeolita MCM-22 pilareada en la degradación de colorantes orgánicos, por lo que el material presentado en este proyecto contribuye al campo de la degradación de colorantes utilizando zeolita pilareada con TiO_2 .

1.2 Hipótesis

La inclusión de óxidos metálicos en el sistema híbrido zeolita laminar pilareada con SiO_2 y TiO_2 ayudara sinérgicamente en mejorar el desempeño del sistema en la degradación de contaminantes orgánicos en fase líquida.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Sintetizar materiales híbridos de zeolita MWW laminar con pilares de SiO_2 y TiO_2 en diferentes relaciones molares para la degradación de contaminantes orgánicos en medio líquido.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el material MWW
- Sintetizar el material MWW pilareado con SiO_2 y TiO_2 en diferentes relaciones molares
- Caracterizar el material híbrido mediante difracción de rayos X
- Caracterizar el material híbrido por espectroscopia UV-Vis
- Determinar el área superficial y volumen de poro de la zeolita pilareada mediante adsorción/desorción de N_2 por el método BET
- Analizar los materiales por microscopia electrónica de transmisión
- Evaluar el material zeolítico pilareado en la degradación fotocatalítica del contaminante

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis del precursor MCM-22

Para la síntesis de los materiales se inició a partir de la metodología reportada por Schwanke et al. (2017). Todos los reactivos utilizados son de Sigma Aldrich.

Inicialmente 0.74 g de NaOH y 0.74 g de NaAlO₂ se disolvieron en 163.6 g de agua en un vaso de precipitado con agitación a 240 rpm durante 5 minutos, posteriormente se agregaron 9.96g de hexametilamina (HMI), 10 minutos transcurridos de agitación se agregaron 12 g de la sílice pirógena (SiO₂), esta solución se dejó en agitación durante 4 horas para formar un gel madre.

Posteriormente el gel se trasvasó a un vaso de teflón, junto al agitador magnético, y se cerró herméticamente dentro de un reactor de digestión ácida de acero inoxidable también conocida como autoclave. La autoclave se cubrió con cinta de calentamiento la cual estuvo conectada a un variac marca Philmore, se colocó un termopar para monitorear la temperatura durante la síntesis y se cubrió con una manta de fibra de vidrio como aislamiento térmico con la finalidad de eliminar las fluctuaciones de temperatura durante el tiempo de cristalización. Este sistema se puso sobre una parrilla de calentamiento a 60 rpm y 115 °C, esto para evitar un gradiente de temperatura, ya que se ajustó la corriente del variac para mantener una temperatura de reacción de 135 °C la cual duró 11 días.

El material se recuperó mediante filtración al vacío y se dejó secando a 60 °C durante 2 días.

2.2 Hinchado del precursor

Se añadió en un vaso de precipitado 9 g de una solución acuosa 20 % peso de MCM-22, 35 g solución acuosa 29 % en peso de CTAB y 11 g de una solución acuosa 40 % en peso de TPA-OH, esta se dejó en agitación a 240 rpm durante 16 horas a 25 °C. Para recuperar el material se le realizaron 4 lavados con agua desionizada en una centrifuga a 5500 rpm durante 15 minutos, descartando el sobrenadante y redispersando 15 minutos. Se procedió a secar el material a una temperatura de 60 °C durante 2 días.

2.3 Pilareado

Para el proceso de pilareado se modificaron las metodologías reportadas por Schwanke et al. (2017) y Ogorzały et al. (2021). Inicialmente se introdujo un agitador magnético en un vaso con tapa hermética, la MCM-22-Hi e isopropanol, posteriormente en una cámara de gas inerte se añadieron las cantidades exactas de los precursores de óxidos, el tetraetilo ortosilicato (TEOS) y el tetraetilo ortotitanato (TEOT), se taparon los vasos y se pusieron en agitación a 180 rpm durante 12 horas. Las cantidades de zeolita: isopropanol: TEOS/TEOT en relación 1:5:10, en peso respectivamente, se muestran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Cantidades de materiales para el proceso de pilareado en diferentes relaciones molares de SiO₂/TiO₂.

Serie	MCM-22 Hi (g)	Isopropanol (ml)	TEOS (ml)	TEOT (ml)
1:3	1.5	7.5	4.032	11.321
1:5			2.688	12.58
1:10			1.46	13.72
0:1			0	15.1

El material se recuperó mediante centrifugación a 5500 rpm durante 20 minutos descartando el sobrenadante, después se puso a secar a 60 °C durante 3 días.

Para la hidrólisis del material, en un matraz de bola se añadió MCM-36 (MCM-22 pilareado) y agua desionizada en una relación 1:10 en peso, el matraz se puso sobre una parrilla de calentamiento durante 12 horas a 85 °C junto a un sistema de reflujo con recirculación de agua fría. Tras el tiempo transcurrido, el material se recuperó mediante centrifugación a 5500 rpm durante 20 minutos, descartando el sobrenadante y se dejó secando a 60 °C durante 1 día. La calcinación se llevó a cabo a 550 °C con rampa de temperatura de 1 °C/s.

2.4 Impregnación de MnO₂

La impregnación se realizó con Mn(NO₃)₂ · 4H₂O de Sigma Aldrich. Se realizaron dos disoluciones acuosas con concentraciones de 20 mg/mL y 40 mg/mL para las impregnaciones al 1 y 2 % respectivamente, y se añadieron 616 µL a 300 mg de las 4 series de zeolita pilareada (1:3, 1:5, 1:10, 0:1). Estas se evaporaron a 60 °C durante 6 horas y posteriormente se calcinaron a 550 °C con una rampa de temperatura de 1 °C/s.

2.5 Difracción de rayos X (DRX)

Para difracción de rayos x se utilizó el equipo AERIS Research de Malvern PANalytical usando radiación monocromática CuKα ($\lambda=0.154056$ nm) a ángulo alto en un rango de medición 2θ de 5° a 80°, adicionalmente un análisis a bajo ángulo con rango en medición en 2θ de 1° a 5°. Esto se realizó para corroborar la presencia de la estructura zeolítica y del espacio interlamina en las diferentes muestras sintetizadas, en el Anexo A se encuentra más información de esta técnica.

2.6 Adsorción/desorción de N₂

Para la adsorción y desorción de N₂ de los sólidos se usó en el equipo TriStar 3020 de Micromeritics mediante la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C). Previo al análisis las muestras se desgasificaron a 300 °C en vacío durante 3 horas en el equipo VacPrep 061 de Micromeritics.

El cálculo del área específica se realizó utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), mientras que la distribución del tamaño medio de los poros se obtuvo siguiendo el método BJH (Barrett-Joyner-Halendat), se explican ambos métodos en el Anexo B.

2.7 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

Se realizó la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Cary 6000i UV-Vis-NIR en el rango de 200 a 800 nm equipado con un detector de esfera integradora, esto para poder calcular la energía de banda prohibida de cada material, el método seguido para la obtención de esta se llevó a cabo mediante Kubelka-Muk, esto se explica a detalle en el Anexo C.

2.8 Microscopía electrónica de barrido

Se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) para mostrar la morfología de los materiales. Las muestras se analizaron en el equipo JIB-4500 MultiBeam de JEOL. En el Anexo D se muestra información a detalle de esta técnica de análisis.

2.9 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) se utilizó para la caracterización de estructuras de zeolita, la determinación de la estructura, así como observar el acomodo interlaminar. Esto se realizó en un JEM-2100 con un voltaje de 200 kV. En el Anexo D se muestra información a detalle de esta técnica de análisis.

2.10 Espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Se realizó análisis elemental de las 12 muestras sintetizadas con el equipo Varian Vista-MPX CCD Simultaneous ICP-OES, previamente se realizó una digestión de las muestras con una solución de HNO₃/HF. En el Anexo E se encuentra más información de la técnica empleada.

2.11 Actividad fotocatalítica

La medición de la actividad fotocatalítica se llevó a cabo con la finalidad de observar la degradación del contaminante orgánico en medio líquido. Se realizó espectroscopia UV-Vis para las curvas de calibración del colorante azul ácido 113 y para la medición de alícuotas durante las pruebas de degradación.

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor vertical de cuarzo con recirculación de agua a 40°C, con una entrada continua de oxígeno de 5 L/min, utilizando una lámpara UV de 6W de 22 cm. La solución por degradar fue de 20 ppm del colorante azul ácido 113 y la concentración de catalizador fue de 1 g/L. La solución se mantuvo en oscuridad durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción, para las

mediciones del cambio de concentración se tomaron alícuotas cada 15 minutos durante 90 minutos, posteriormente otras 3 cada 30 minutos.

Finalmente se obtuvieron los perfiles de fotodegradación, el porcentaje de remoción del colorante y la constante de reacción k de los catalizadores. Los métodos para la obtención de estos resultados se detallan en el **Anexo F**.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 2 se presentan dos difractogramas de rayos X de ángulo amplio ($2\theta = 5$ a 50°) de los primeros materiales obtenidos, la estructura MCM-22 (JCPDS 00-48-0075) y el mismo material hinchado, MCM-22 Hi. En ambos difractogramas se observan las estructuras cristalinas típicas de estos materiales tipo MWW según la literatura reportada.

Se puede observar que en el patrón de MCM-22, a 6° la difracción (002) se presenta, la cual es característica de la disposición empaquetada de las capas que posteriormente, en el material MCM-22 Hi, desaparece casi por completo (Ostroumova y Maksimov, 2019).

Se evaluaron las estructuras cristalinas de las 12 muestras de MCM-36 a bajo ángulo (a) en la Figura 3, Figura 4, Figura 5 y Figura 6 de los materiales con 0, 1 y 2% de MnO_2 de 1:3, 1:5, 1:10 y 0:1 respectivamente, denotando la difracción de los planos (001) a $2\theta=2.5^\circ$ presente en materiales con espacios interlaminares (Ogorzały et al., 2021). Por otro lado, se observan las difracciones de los planos (101) y (102) a $2\theta=8$ y 9.7° respectivamente, siendo esto característico del MCM-22 indicando una estructura ordenada, que se unen para formar una banda ancha mostrándose esta en el patrón de MCM-22 Hi (Schwanke et al., 2021). Las difracciones a $2\theta=7.1^\circ$, 25.1° y 26.1° que corresponden a los planos cristalográficos de MCM-22 (100), (220) y (310) respectivamente, que se mantienen incluso en las muestras donde la cantidad de TiO_2 es alta, estas se denotan en la Figura 2, Figura 3, Figura 4, Figura 5 y Figura 6.

En la Figura 3, Figura 4, Figura 5 y Figura 6, se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido de la carta cristalográfica JCPDS 01-073-1764 del TiO_2 en fase anatasa, situada debajo de los difractogramas, esto como referencia para las difracciones más destacables en $2\theta=25.3^\circ$, 37.9° , 48.1° , 54° y 55.2° correspondiendo a los planos (101), (004), (200), (105) y (211) respectivamente, que se observan con mayor facilidad a la par del aumento de la cantidad de TiO_2 en las 4 series sintetizadas.

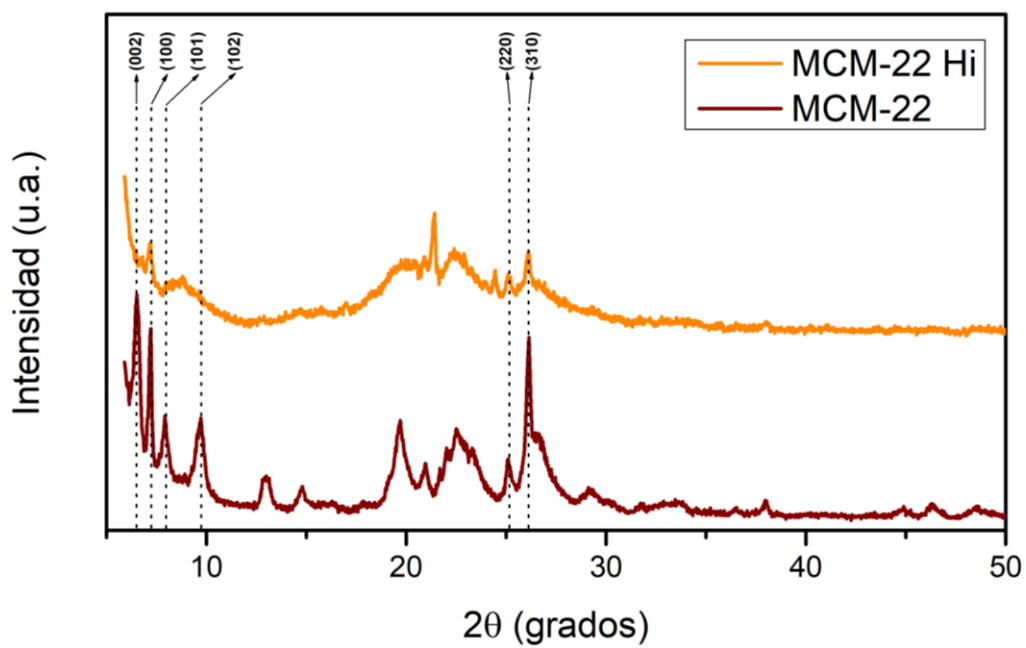


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X a ángulo amplio de MCM-22 y MCM-22 Hi.

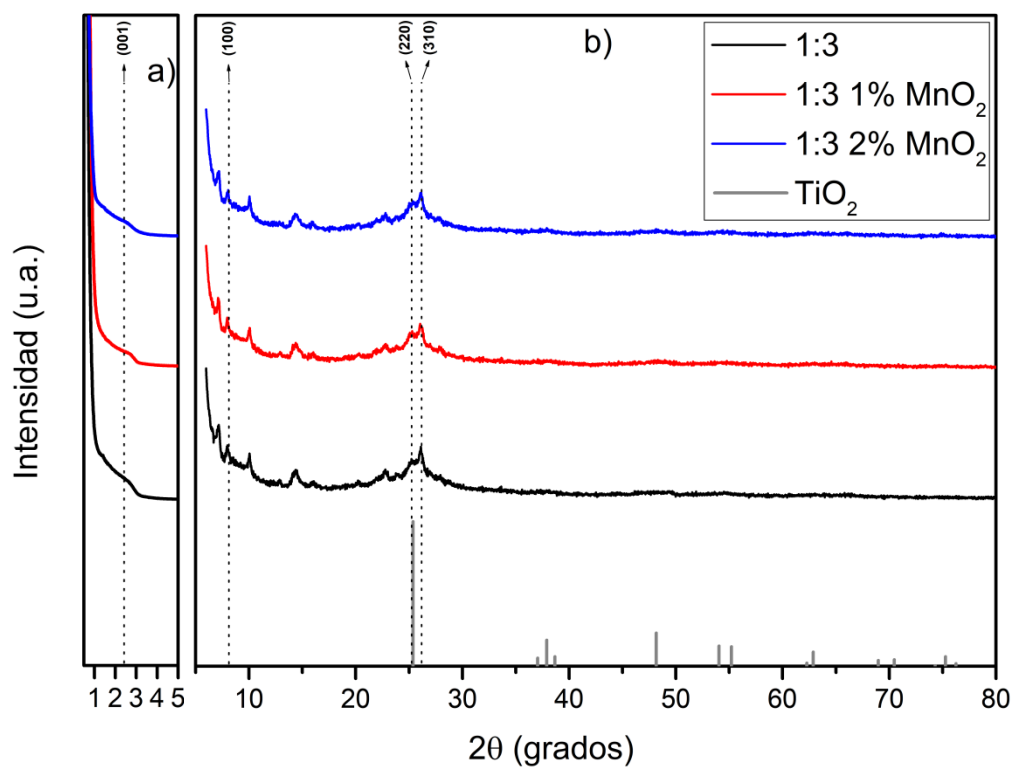


Figura 3. Patrones de DRX a ángulo bajo (a) y ángulo amplio (b) de MCM-36 1:3 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

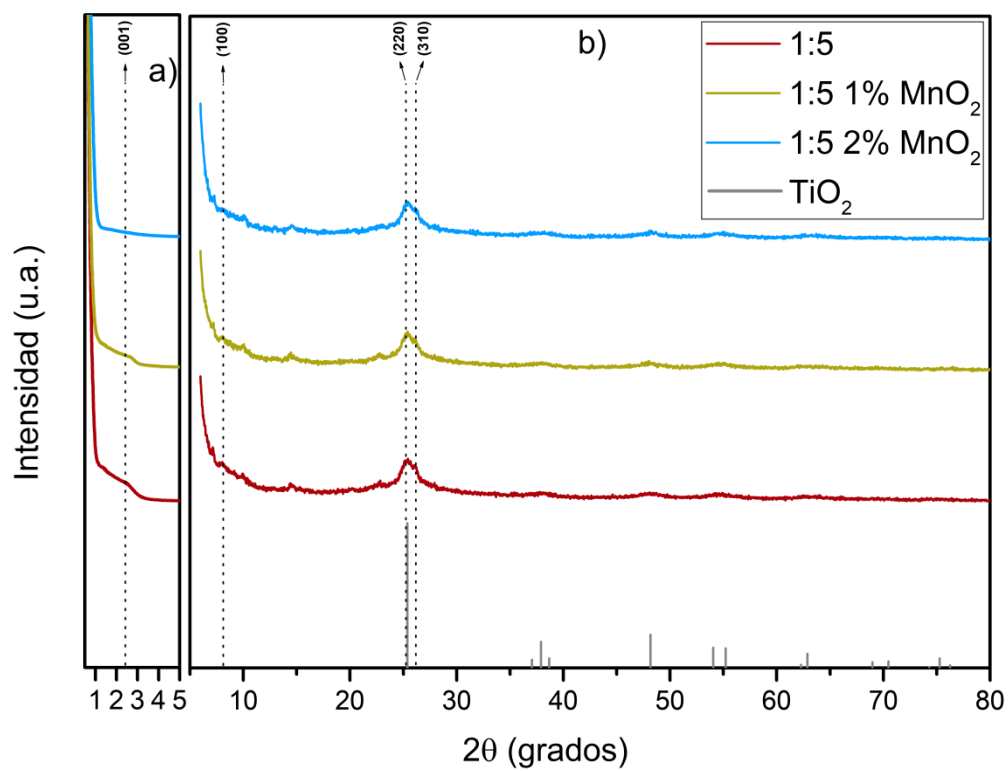


Figura 4. Patrones de DRX a ángulo bajo (a) y ángulo amplio (b) de MCM-36 1:5 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

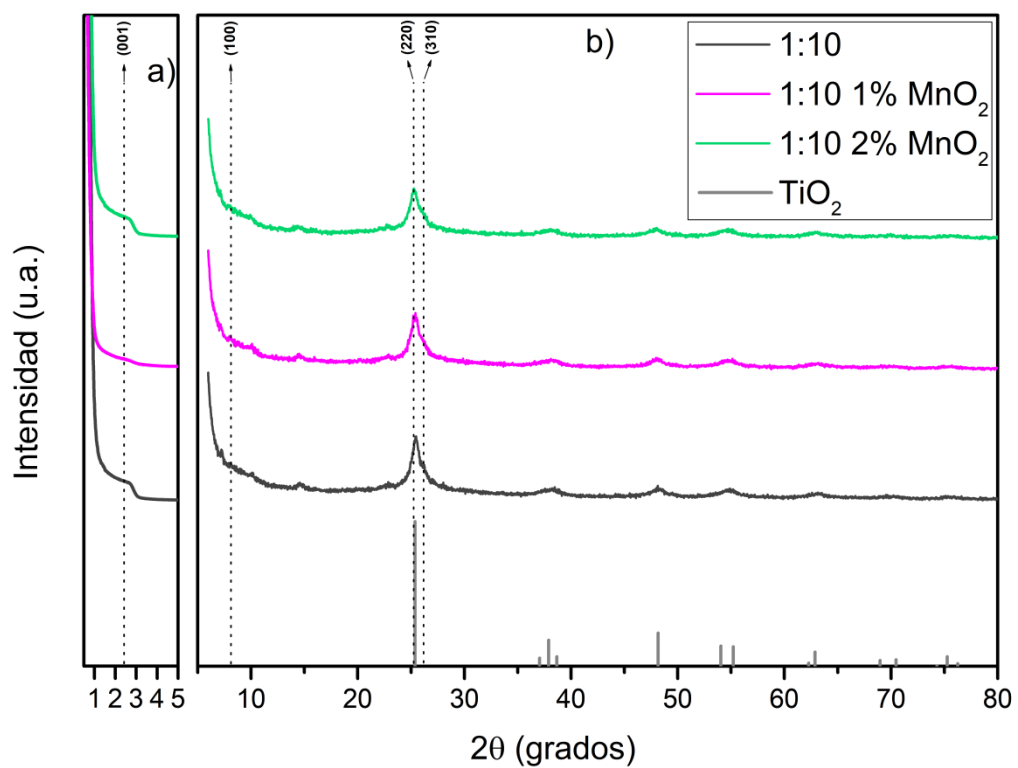


Figura 5. Patrones de DRX a ángulo bajo (a) y ángulo amplio (b) de MCM-36 1:10 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

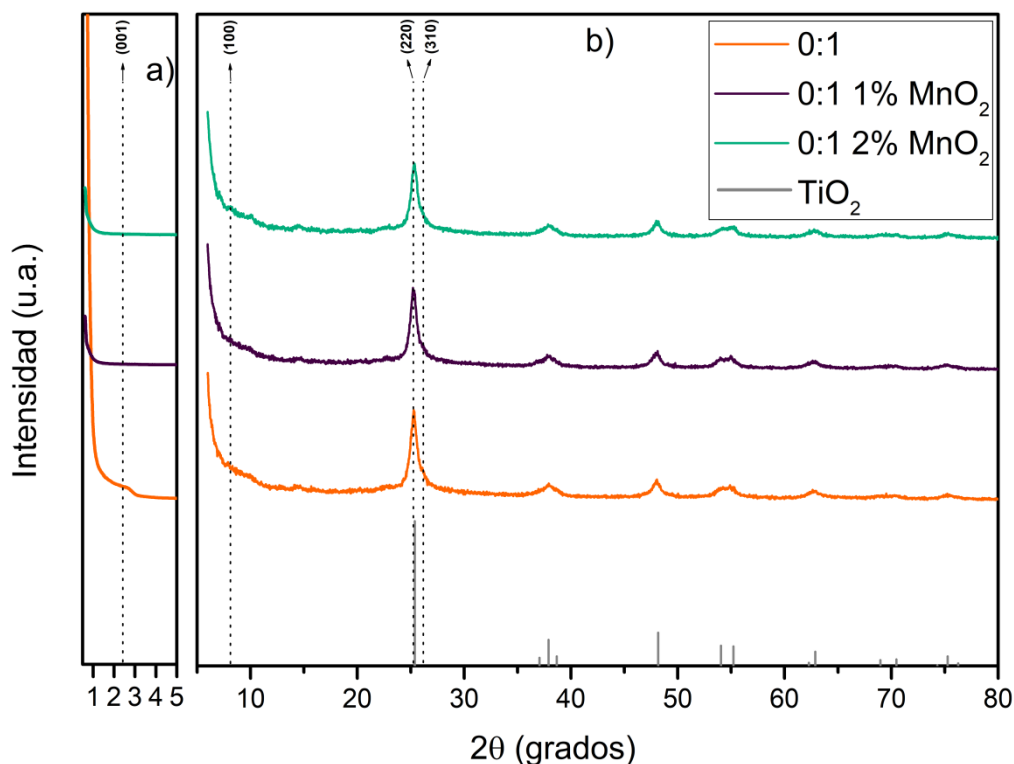


Figura 6. Patrones de DRX a ángulo bajo (a) y ángulo amplio (b) de MCM-36 0:1 con 0, 1 y 2% de MnO_2 .

3.2 Adsorción/desorción de N_2

A continuación, en las Figura 7, Figura 8, Figura 9 y Figura 10 se presentan los isothermas de adsorción/desorción de N_2 de las 12 muestras obtenidas (a) y los perfiles de distribución de tamaños de poro obtenidos por el método BJH (b). En todos los casos se presentan isothermas tipo I con lazos de histéresis tipo IV característico de los materiales mesoporosos (Wang et al., 2021), mientras que la forma del lazo de histéresis define la forma del mesoporo que en este caso es característico de materiales con poros en forma de rendijas (H3 y H4).

Se muestra un incremento a bajas presiones entre los materiales y el N_2 ($P/P_0 < 0.2$) indicando microporosidad, por otra parte, el incremento gradual de N_2 adsorbido en las muestras a presiones mayores indican mesoporosidad y porosidad entre partículas (Schwanke et al., 2021; Yocupicio-Gaxiola et al., 2019). Se puede observar un decremento de la cantidad de N_2 adsorbido en todas las muestras impregnadas con MnO_2 , pero sin cambios en la forma del lazo de histéresis. La distribución de tamaño de poro (b) de los 12 materiales muestran microporos y mesoporos (1.6 – 18 nm) donde se observa un pico a 4 nm aproximadamente causado por el efecto de resistencia a la tracción (Lai et al., 2020).

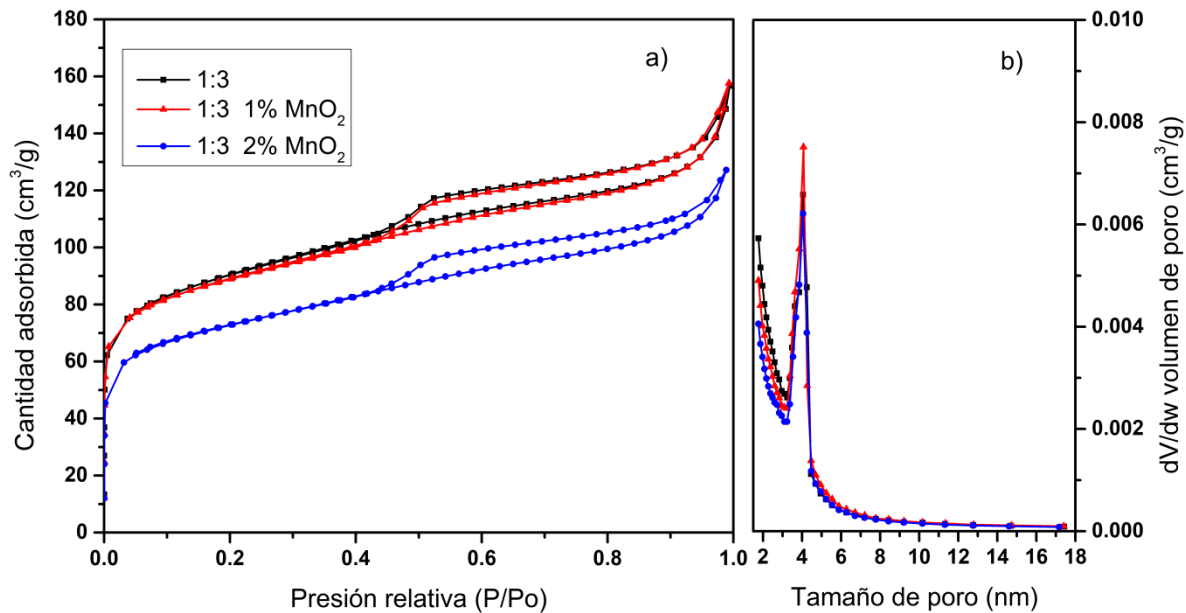


Figura 7. Isothermas de fisisorción de N₂ (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de MCM-36 1:3 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

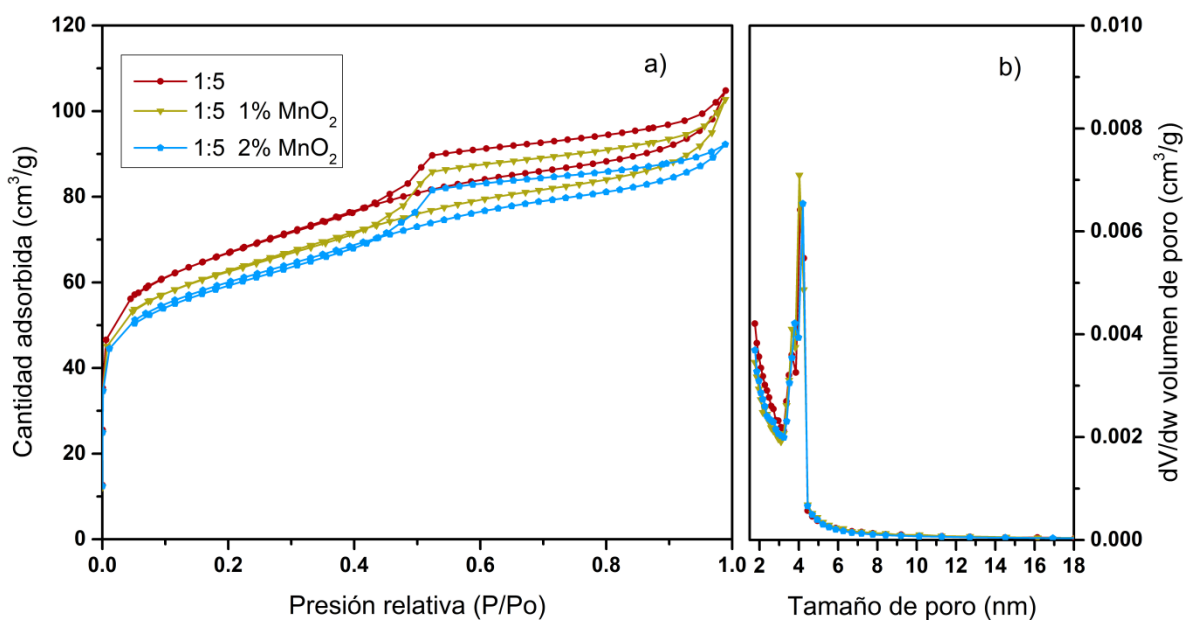


Figura 8. Isothermas de fisisorción de N₂ (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de MCM-36 1:5 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

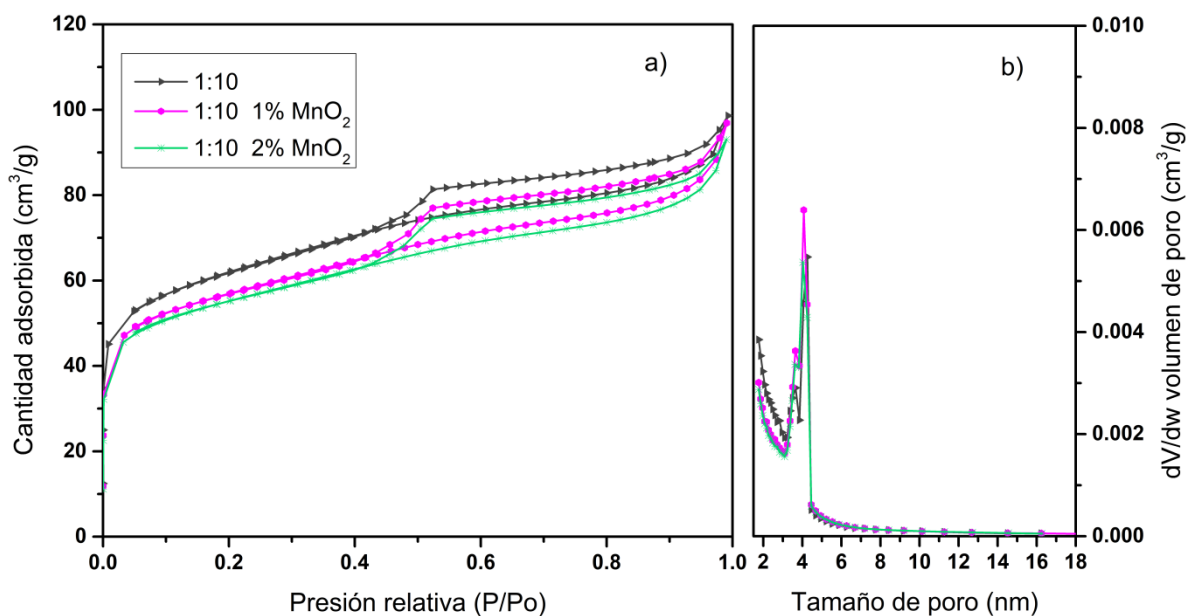


Figura 9. Isothermas de fisisorción de N₂ (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de MCM-36 1:10 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

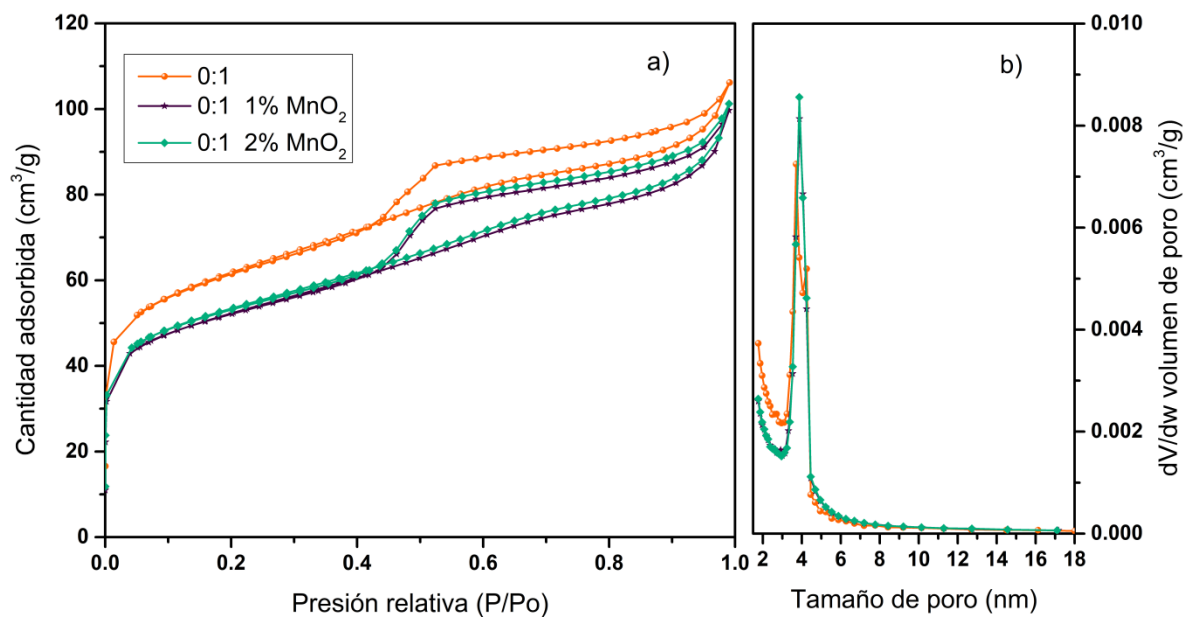


Figura 10. Isothermas de fisisorción de N₂ (a) y la distribución de tamaño de poro (b) de MCM-36 0:1 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

Las propiedades texturales obtenidas de las mediciones de fisisorción de N₂ de todos los materiales sintetizados, se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades texturales de MCM-36 1:3, 1:5, 1:10 y 0:1 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

Muestra	A _{BET} (m ² /g)	T _{prom} (Å)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)
1:3	288.7	32.8	0.068	0.13
1:3 1% MnO ₂	282.6	34.1	0.071	0.13
1:3 2% MnO ₂	231.9	34.3	0.055	0.11
1:5	214.8	31.9	0.048	0.10
1:5 1% MnO ₂	200.8	33.3	0.046	0.10
1:5 2% MnO ₂	191.9	32.5	0.044	0.09
1:10	197.8	31.7	0.046	0.09
1:10 1% MnO ₂	181.1	34.1	0.044	0.09
1:10 2% MnO ₂	175.4	33.7	0.043	0.08
0:1	199.6	33.5	0.041	0.11
0:1 1% MnO ₂	168.8	36.1	0.035	0.10
0:1 2% MnO ₂	172.0	36.1	0.037	0.10

A_{BET}: Área superficial BET.

T_{prom}: Tamaño promedio de poro.

V_{micro}: Volumen de microporos.

V_{total}: Volumen total.

Se puede observar que a medida que se incrementa la cantidad de TiO₂, el área superficial disminuye, así mismo, el incremento de MnO₂, disminuye aún más el área superficial. El material que obtuvo mayor área superficial fue 1:3 con 288.7 m²/g ya que es el que tiene mayor cantidad de silicio, en contraste, el 0:1 1% MnO₂ presenta menor área superficial.

3.3 Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

La espectroscopia UV-Vis se empleó para investigar las propiedades ópticas de los materiales, a continuación en las Figura 11, Figura 12, Figura 13 y Figura 14, se presentan los espectros de espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (a) y la gráfica de Tauc (b) de los materiales, donde la banda prohibida se calculó mediante la ecuación de Kubelka-Munk y una regresión lineal de 40 puntos.

Todos los materiales presentaron espectros similares entre sí, con una poco notable disminución de la intensidad de absorción entre 200 y 350 nm, a excepción del material MCM-36 1:5 1% MnO₂. Se observan en los espectros los picos de absorción característicos del TiO₂ a 220 y 230-250 nm, junto a una banda ancha entre 270 y 320 nm (Jankowska et al., 2020).

En la región de luz visible por debajo de los 400 nm los perfiles de los espectros son similares pero la intensidad de absorción es mayor al introducir el MnO₂ ya que el TiO₂ tiene una absorción débil en esa región (Wang et al., 2020).

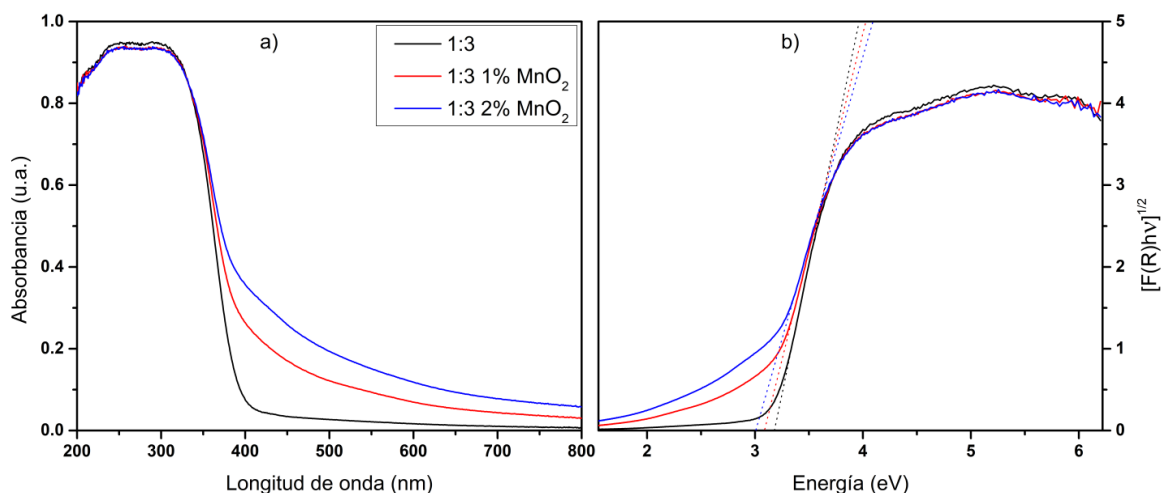


Figura 11. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de MCM-36 1:3 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

Además, el espectro UV-vis obtenido de 1:5 1% MnO₂ (Figura 12 (a)) muestra una mayor absorción entre 400 y 500 nm que confiere ser también característico de MnO₂ (Lu et al., 2019; Nevárez-Martínez et al., 2017). Más adelante en la Tabla 3 se muestran los valores del ancho de banda prohibida de los materiales.

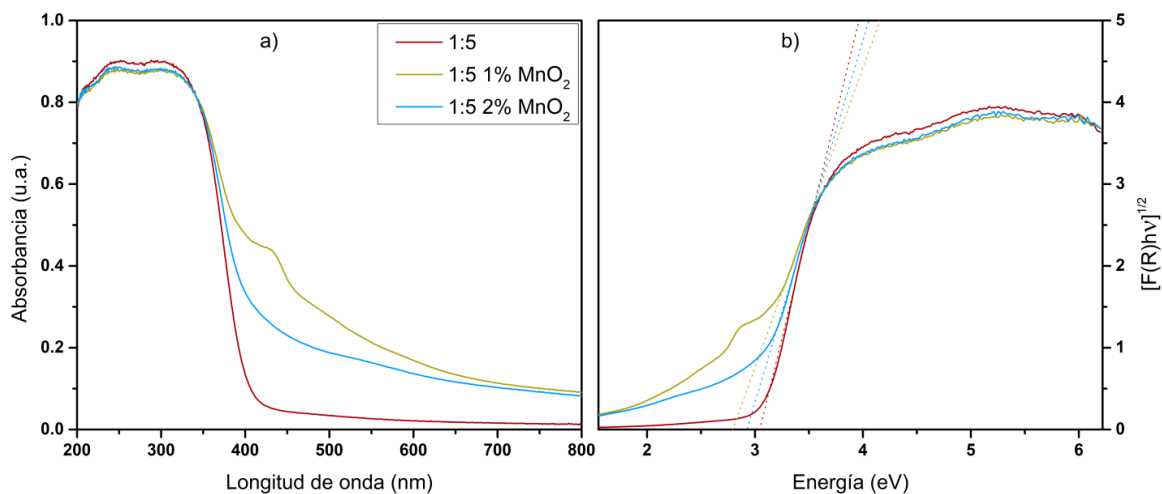


Figura 12. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de MCM-36 1:5 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

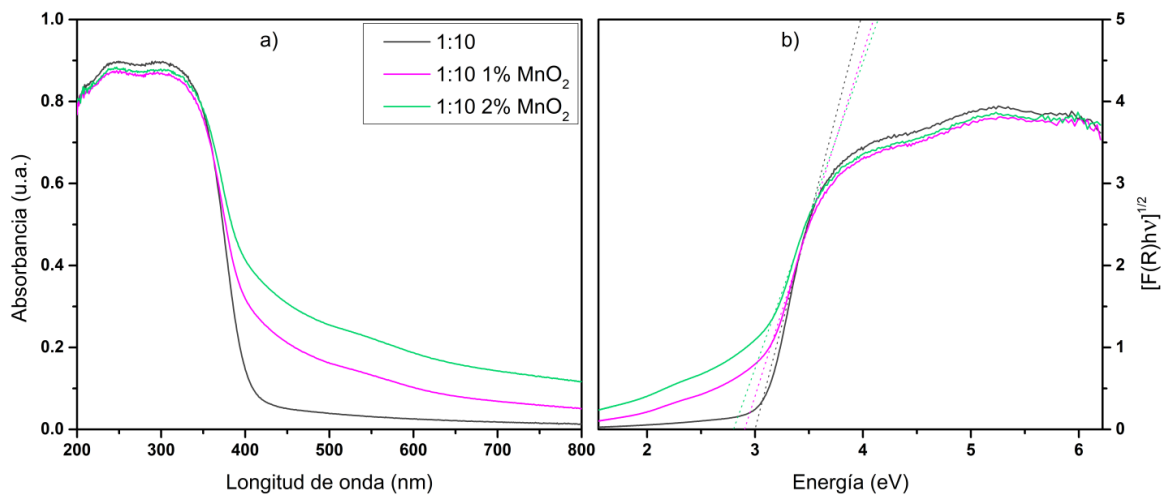


Figura 13. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de MCM-36 1:10 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

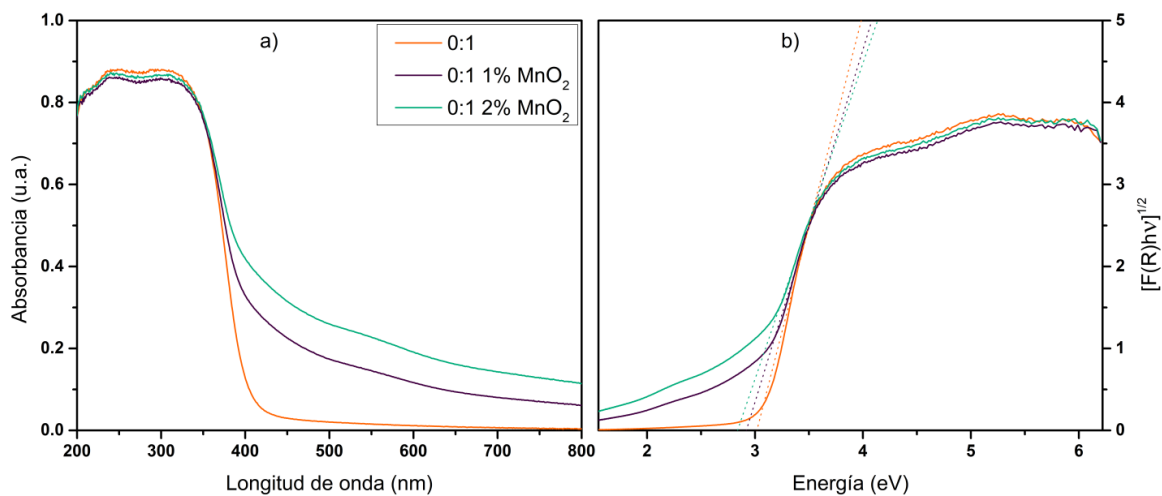


Figura 14. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de MCM-36 0:1 con 0, 1 y 2% de MnO₂.

Tabla 3. Valores del ancho de banda prohibida de los materiales obtenidos.

Muestra	Ancho de banda prohibida (eV)
1:3	3.15
1:3 1% Mn	3.05
1:3 2% Mn	2.97
1:5	3.01
1:5 1% Mn	2.73
1:5 2% Mn	2.87
1:10	2.95
1:10 1% Mn	2.84
1:10 2% Mn	2.74
0:1	2.99
0:1 1% Mn	2.89
0:1 2% Mn	2.81

3.4 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se presentan a continuación. En la Figura 15 se muestran micrografías de los materiales MCM-36 1:3 (a), 1:5 (b), 1:10 (c), 0:1 (d), 1:5 2% MnO₂ (e) y 1:10 1% MnO₂ (f).

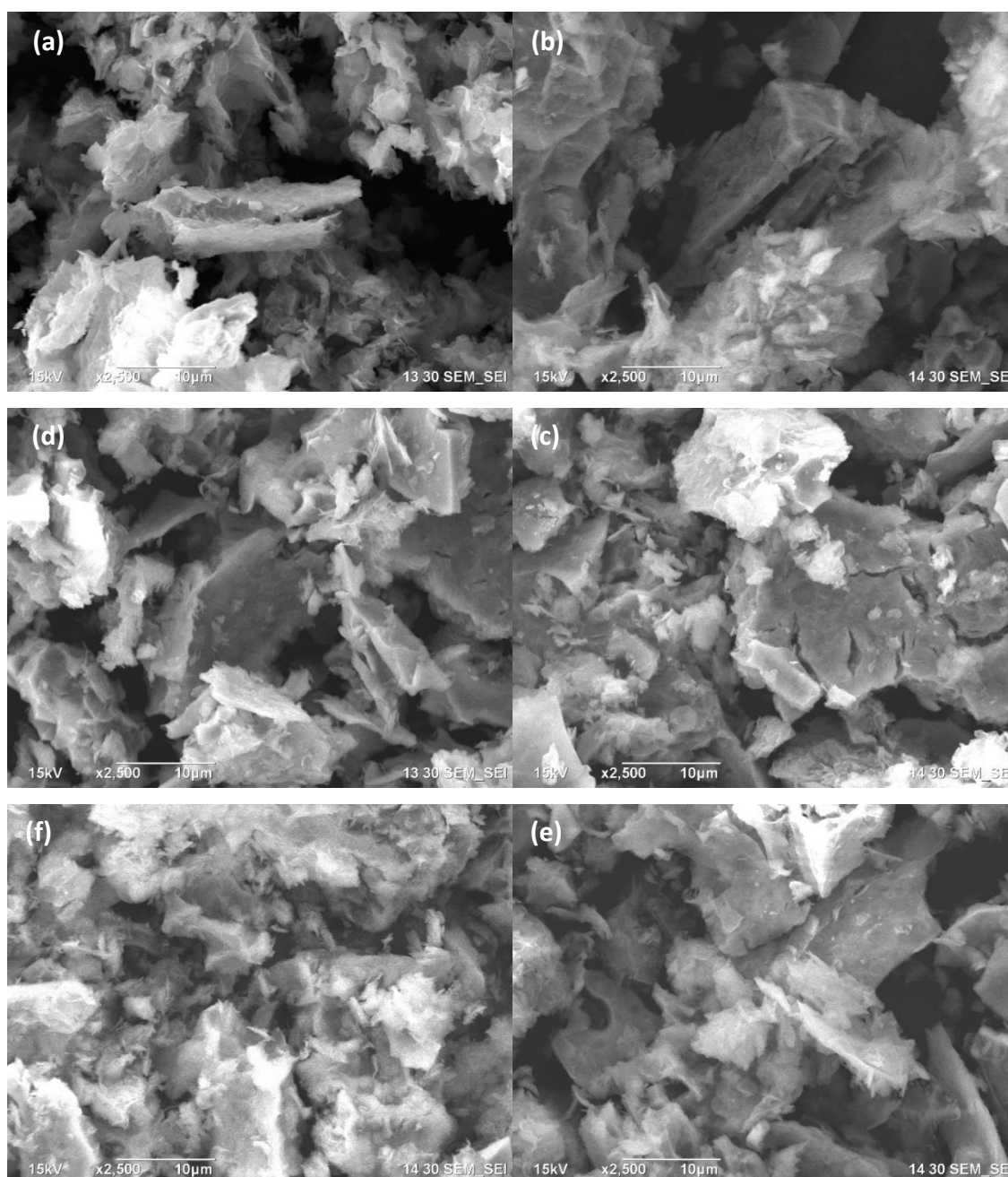


Figura 15. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de MCM-36 1:3 (a), 1:5 (b), 1:10 (c), 0:1 (d), 1:5 2% MnO₂ (e) y 1:10 1% MnO₂ (f).

En todas las micrografías se pueden observar plaquetas (o placas) que se podría deducir que son los bultos de láminas de zeolita dados por el apilamiento vertical de MCM-22 con un tamaño promedio de 1 µm, se observa también partículas más pequeñas, menores a 5 µm de largo y 0.2 µm de espesor, estas pueden ser partes que hayan colapsado de las placas más grandes o, en su caso, agregados de SiO₂.

Todos los materiales presentan superficies y bordes corrugados, así como grietas en las plaquetas. Por otro lado, a medida que se incrementa la cantidad de Ti en los materiales (1:10 (c), 0:1 (d)) estos tienen agregados más grandes con un apilamiento más compacto de capas. En el caso de los materiales con MnO_2 , no se muestra un cambio significativo en la morfología de las muestras.

3.5 Microscopía electrónica de transmisión

Para mostrar la morfología de los materiales pilareados, se optó por elegir los materiales 1:5 2% MnO_2 y 1:10 1% MnO_2 para observarlos mediante microscopía electrónica de transmisión. A continuación, se muestran las micrografías obtenidas.

En ambos materiales se presentaron morfologías similares. Con una distribución homogénea de nanopartículas sobre la muestra, en la Figura 16 se puede observar la preservación de la estructura zeolítica y microporosa de MCM-36 1:5 2% MnO_2 a lo largo del plano ab (a) donde las franjas de red denotadas (b) y los puntos de difracción en la imagen de la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) (c) con distancias de 1.18 nm están asociados con el plano (100), similar a la difracción en DRX en $2\theta = 7.1^\circ$ con $d_{100} = 1.2\text{nm}$. Se observa también la distancia interplanar de 0.35nm de las nanopartículas semiesféricas, atribuyéndose al plano (101) de la fase anatasa de TiO_2 similar a las reportadas en la carta cristalográfica JCPDS 01-073-1764, así como la preservación de las láminas ordenadas de MCM-22 (d).

En el caso del material MCM-36 1:10 1% MnO_2 se mostró una buena distribución de nanopartículas de TiO_2 , se observa la estructura microporosa del material (f). Las franjas de red y la distancia interplanar denotada (1.189 nm) (g), así como la imagen FTT (h) están asociadas al plano (100) de la estructura zeolítica. Se denotan las distancias interplanares de las nanopartículas de TiO_2 (0.35 nm) (i) donde se atribuye nuevamente a la fase anatasa; en el lado superior derecha se muestra un pequeño aglomerado de estas. Se muestra un apilamiento consecutivo de las láminas de zeolita (j) y las nanopartículas de TiO_2 .

En las micrografías e) e i) también fue posible observar la presencia de los planos cristalográficos de la fase lamelar del sistema zeolítico correspondiente con las reflexiones (001) de dicha mesoestructura, lo que prueba el carácter laminar de las muestras sintetizadas, con una distancia interlaminar promedio de 0.59 nm.

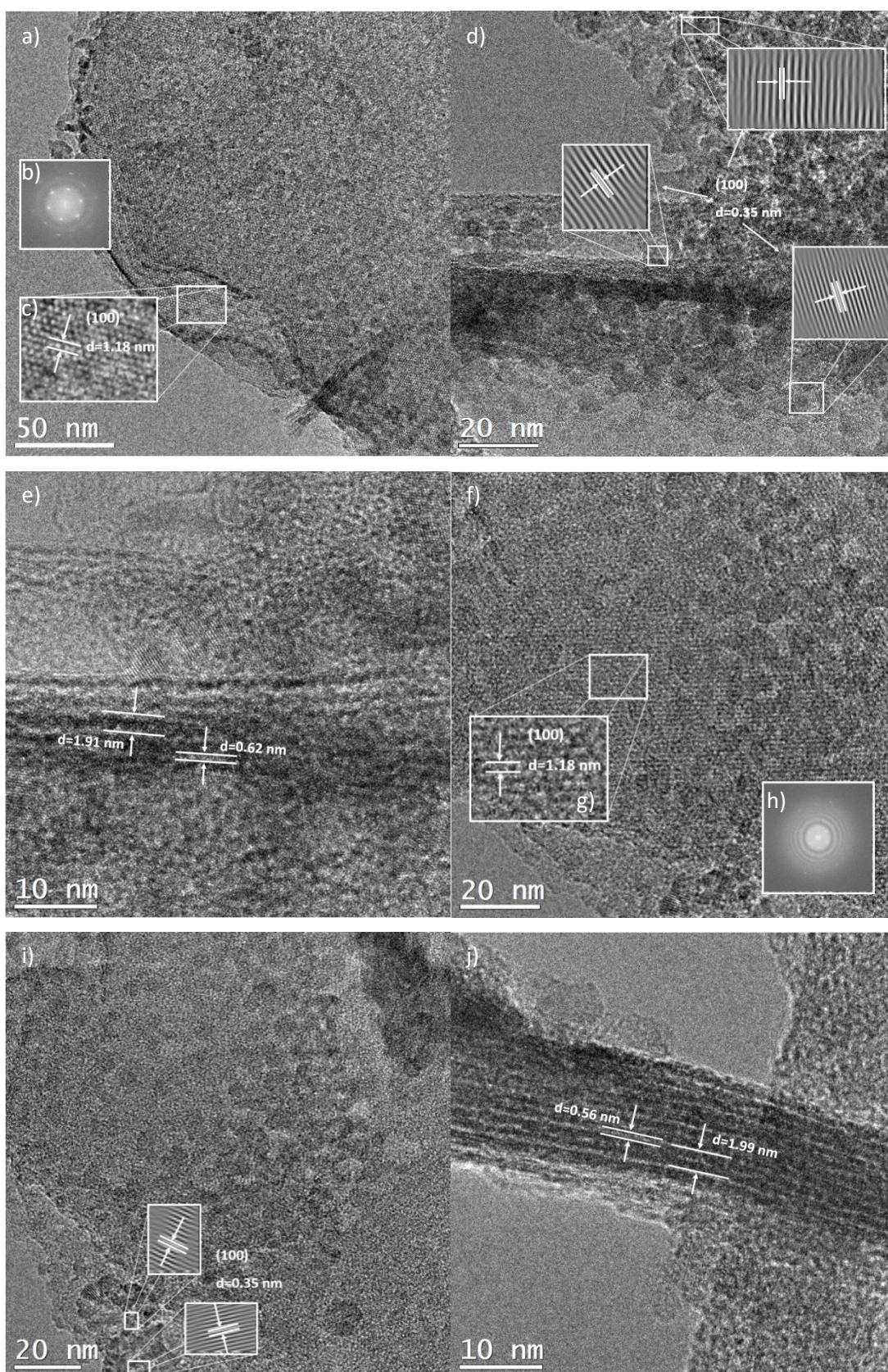


Figura 16. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de MCM-36 1:5 2% MnO₂ (a,d,e), FFT (b) y franja de red (c), MCM-36 1:10 1% MnO₂ (f, i, j), FFT (g) y franja de red (h).

3.6 Espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Los resultados del análisis elemental por ICP-OES se muestran en la Tabla 4, se puede observar que la cantidad de TiO_2 aumenta conforme la serie (0:1 > 1:10 > 1:5 > 1:3) con un mínimo de 19.26 % hasta un máximo de 31.98 % mientras que el porcentaje de Mn es menor al 1% con relación al peso final del catalizador.

Tabla 4. Resultados de ICP-OES de MCM-36 1:3, 1:5, 1:10 y 0:1 con 0, 1 y 2% de Mn.

Muestra	Cantidad de Mn (%)	Cantidad de Ti (%)
1:3	0	19.5
1:3 1% Mn	0.3	19.2
1:3 2% Mn	0.8	19.9
1:5	0	27.9
1:5 1% Mn	0.3	27.4
1:5 2% Mn	0.6	27.3
1:10	0	29.5
1:10 1% Mn	0.3	29.9
1:10 2% Mn	0.9	29.4
0:1	0	32.2
0:1 1% Mn	0.4	31.9
0:1 2% Mn	0.8	31.4

3.7 Actividad fotocatalítica

En la Figura 17 se presentan todos los espectros de absorbancia UV-visible obtenidos, divididos en sus respectivas series (1:3 (a), 1:5 (b), 1:10 (c), 0:1 (d)), mostrando el desempeño catalítico de los materiales

en la fotodegradación de azul ácido 113 en un tiempo de 180 minutos. Se observa un equilibrio inicial en casi todas los materiales durante los 30 minutos previos en ausencia de luz.

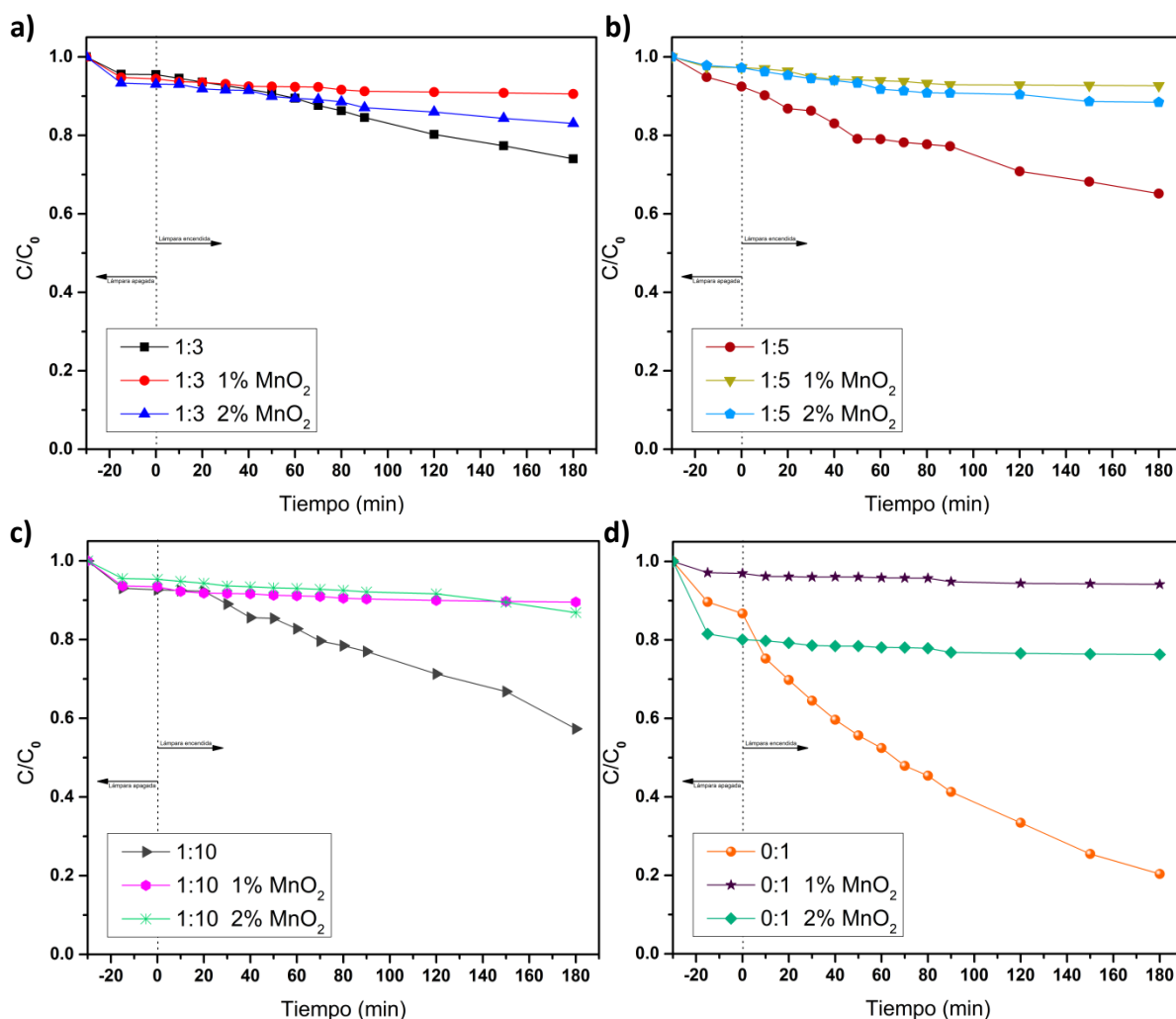


Figura 17. Perfiles de fotodegradación de azul ácido 113 de las series MCM-36 1:3 (a), 1:5 (b), 1:10 (c), 0:1 (d).

La fotodegradación conseguida se muestra proporcional a la cantidad de TiO_2 presente en los materiales ($0:1 > 1:10 > 1:5 > 1:3$). Por otra parte, se observa una disminución dramática de la eficiencia de fotodegradación del colorante en los materiales con 2% MnO_2 , mientras que los materiales con 1% MnO_2 presentan aún una eficiencia menor. En la Tabla 5 se muestran los datos calculados del porcentaje de fotodegradación de azul ácido 113 de los 12 materiales sintetizados.

Tabla 5. Eficiencia de degradación fotocatalítica de los materiales.

Muestra	Degradación (%)
1:3	25.9
1:3 1% Mn	9.4
1:3 2% Mn	16.9
1:5	34.8
1:5 1% Mn	7.3
1:5 2% Mn	11.5
1:10	42.7
1:10 1% Mn	10.4
1:10 2% Mn	13.1
0:1	79.6
0:1 1% Mn	5.8
0:1 2% Mn	23.7

Es evidente que el material con mejor desempeño en la fotodegradación de azul ácido 113 fue el 0:1, logrando una degradación de 79.6%.

La constante de velocidad se obtuvo graficando el ritmo logarítmico natural de la concentración del colorante en función del tiempo de irradiación. En la Figura 18 se muestran los modelos cinéticos de pseudo primer orden de los 12 materiales evaluados, la pendiente obtenida se obtuvo mediante una regresión lineal, este enfoque se considera el camino principal para evaluar la cinética de degradación de colorantes (Jadaa et al., 2021).

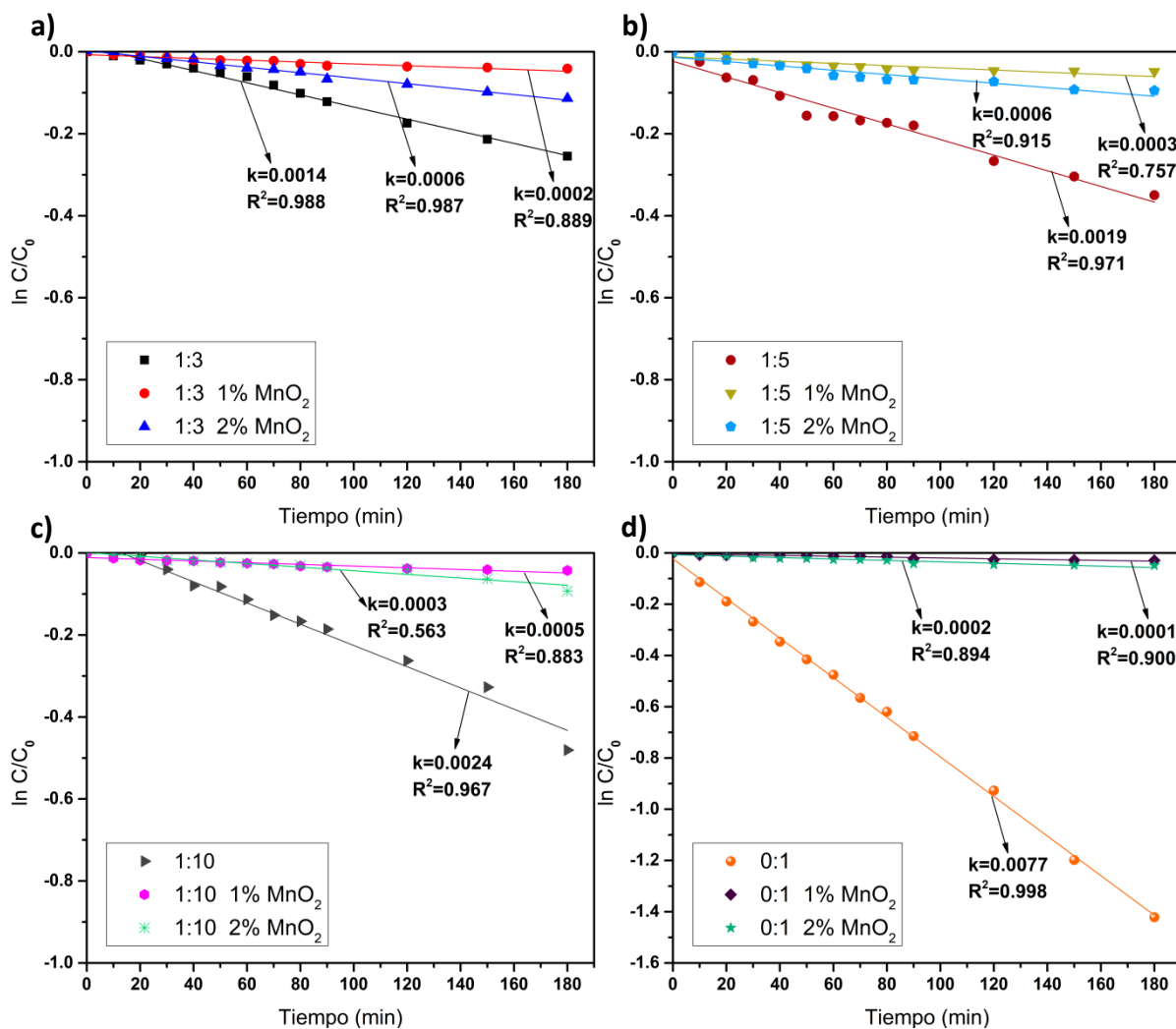


Figura 18. Modelos cinéticos de pseudo primer orden de la degradación fotocatalítica de azul ácido 113 en MCM-36 1:3 (a), 1:5 (b), 1:10 (c), 0:1 (d).

En los resultados se puede observar que las regresiones lineales obtienen un buen coeficiente de correlación por lo que se ajusta que los modelos presentados describen bien las cinéticas de fotodegradación. El material 0:1, que obtuvo mejores resultados en la fotodegradación del colorante, obtuvo la mayor constante de reacción $k=0.0077 \text{ min}^{-1}$.

Capítulo 4. Discusión

Los difractogramas obtenidos mostraron una exitosa síntesis de los materiales. En la Figura 3, Figura 4, Figura 5 y Figura 6 se observan las difracciones a bajo ángulo, se observa una disminución de la presencia de la de la difracción (001) que, la presencia e intensidad disminuye al aumentar la cantidad de TiO_2 en el material. Se cree que, ya que la molécula TEOT es más voluminosa que TEOS y, por ende, más difícil de difundir en la capa intermedia durante el paso de intercalación, da como resultado una distribución de nanopartículas de TiO_2 como pilares en MCM-36 0:1 no tan homogénea como en MCM-36 1:3 ya que las nanopartículas de SiO_2 ayudan en la distribución.

En la Figura 2 se observa un cambio en las difracciones (101) y (102) en $2\theta=8$ y 9.7° , pasando a ser un borde o banda ancha, sugiriendo que hubo un cambio de expansión y reordenamiento vertical de las capas de MCM-22 (Schwanke et al., 2021). En la Figura 3 no se observa un cambio significativo en los difractogramas respecto a la MCM-22 presentada en la Figura 2, mientras que en la Figura 4, Figura 5 y Figura 6 se aprecia un incremento considerable de la intensidad de la difracción presentada en $2\theta=25.3^\circ$ del plano (101) del TiO_2 que opaca a la difracción del plano (220) presentado a 25.1° del material zeolítico, algunas de las difracciones notables en $2\theta=37.9^\circ$, 48.1° , 54° y 55.2° van mostrando mayor intensidad a medida que se incrementa la cantidad de TiO_2 en la muestra, así como una disminución progresiva de la señal de las difracciones presentadas por los planos (220) y (310) de la MCM-22. Esto puede ser dado por un incremento de las nanopartículas sobre la superficie de la zeolita, así como una interferencia constructiva más alta dada por estas en la difracción de rayos-X (Ali et al., 2022).

Se cree que, ya que la molécula TEOT es más voluminosa que TEOS y, por ende, más difícil de difundir en la capa intermedia durante el paso de intercalación, da como posible resultado una distribución de nanopartículas de TiO_2 como pilares en MCM-36 0:1 no tan homogénea como en MCM-36 1:3 ya que las nanopartículas de SiO_2 ayudan en la distribución.

Respecto a las propiedades texturales de los materiales, a presiones relativamente bajas ($P/P_0 < 0.2$), la cantidad adsorbida de N_2 sugiere una alta interacción entre el material y el N_2 , así como el llenado de los microporos del material (Bardestani et al., 2019), las isothermas similares, así como los lazos de histéresis presentes, sugieren que todos los materiales presentan el mismo tipo de porosidad. Los resultados del área superficial y los volúmenes de microporo son congruentes con lo establecido anteriormente. Los materiales que se presentaron con 1% MnO_2 resultaron con un decrecimiento en el área superficial y en

la cantidad de N_2 adsorbido, sugiriendo un depósito de cantidades pequeñas de MnO_2 sobre los microporos, siendo la disminución menor aun en las muestras con 2% MnO_2 .

Los picos observados en las gráficas de distribución de poro son una consecuencia dada por el efecto de resistencia a la tracción que se da por el colapso repentino de la capilaridad del N_2 líquido dentro del microporo, esto también explica el cierre forzado del lazo de histéresis entre 0.25 y 0.5 (P/Po), siendo este un fenómeno frecuente en materiales con este tipo de histéresis (Lai et al., 2020).

En el análisis de los espectros UV-Vis por reflectancia difusa se puede observar el estado de coordinación geométrica de las especies de Ti, usualmente el pico a 220 nm se atribuye a especies de Ti con coordinación tetraédrica, mientras que la especie de Ti de coordinación octaédrica muestra un pico característico entre 230-250 nm, también, debido a la ancha y amplia banda de absorción, se sugiere la presencia de agregados o cristalitas de TiO_2 o especies de Ti parcialmente polimerizadas que contienen puentes Ti-O-Ti (260 – 300 nm) (Jankowska et al., 2020; Jin, et al., 2015; Yan et al., 2019). Mientras que en la región de 200-400 nm se observa un decrecimiento en la intensidad de absorción, donde esto es sugerido por la presencia del MnO_2 .

En microscopía electrónica de barrido se observó parte de la morfología de las muestras y como se mostró anteriormente, las muestras presentan agregados laminares y delimitados, así como algunos agregados escamosos. Las partículas grandes pueden ser formadas por la aglomeración fuerte de láminas donde se observan las grietas que, posiblemente durante la disolución del precursor durante el hinchado, se puedan crear erosionando así la estructura. No se encontró aglomeración alguna de partículas de TiO_2 .

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión permitieron analizar más a fondo el material sintetizado. Los agregados tipo lámina observados son compuestos por láminas de MCM-22 apiladas entre sí. No se observaron diferencias notables en la morfología de las láminas ni en la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 en las dos muestras analizadas (MCM-36 1:5 2% MnO_2 y MCM-36 1:10 1% MnO_2). Las distancias interplanares de las partículas de TiO_2 (0.35 nm) muestran ser idénticas sin poder encontrar un plano diferente. De igual manera se logran apreciar láminas de MCM-22 así como un distanciamiento entre estas.

Los resultados de ICP-OES muestran congruencia con las cantidades incorporadas de Ti, aumentando conforme a la cantidad de precursor agregada, y Mn, siendo mínima y similar en los materiales al 1% y 2% entre sí.

La actividad fotocatalítica de los materiales resultó ser exitosa, siendo el mejor fotocatalizador el MCM-36 0:1, obteniendo una degradación del azul ácido 113 (AB113) del 79.64%, seguido del MCM-36 1:10 (42.70%), 1:5 (34.83%) y 1:3 (25.99%) adjudicable a la cantidad de TiO_2 presente en la muestra.

Las gráficas del cambio de concentración respecto al tiempo de todos los materiales muestran una evidente falta de actividad fotocatalítica (por ende, los modelos cinéticos también) de los materiales con MnO_2 . La inhibición (o incluso desactivación) de la actividad fotocatalítica del TiO_2 es debido a la posible presencia del $\alpha\text{-MnO}_2$. Este óxido metálico modificó considerablemente la degradación del AB113 en los 4 materiales principales (MCM-36 1:3, 1:5, 1:10 y 0:1).

De acuerdo con Li et al. (2008), una de las posibles razones de la inhibición de la actividad fotocatalítica es la presencia de $\alpha\text{-MnO}_2$, debido a que presenta una carga negativa, mientras que típicamente el TiO_2 presenta una carga positiva, por lo que se considera que las nanopartículas de TiO_2 se absorberían a las de $\alpha\text{-MnO}_2$ mediante una atracción electrostática, así generando una interfase de contacto que conduce a una heterounión entre el TiO_2 y el $\alpha\text{-MnO}_2$, como consecuencia se genera un campo eléctrico en la interfase.

La densidad de electrones en la superficie de la fase del TiO_2 aumenta, lo que lleva a una disminución “externa” del valor de la energía de enlace, por otro lado, la densidad electrónica de la fase TiO_2 en la atracción electrostática disminuye, lo que conduce a un aumento en la energía de enlace “interna”. Posiblemente el $\alpha\text{-MnO}_2$, que actúa como contaminante, promueve lugares donde ocurre la fotorecombinación de pares de electrones-huecos al generar bandas de energía más profundas lo que facilita la recombinación (Low et al., 2017; Yang, 2021). Esto podría ser corroborado en un análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés).

Capítulo 5. Conclusiones

Las previsiones iniciales de un efecto positivo del MnO_2 no se cumplieron, sin embargo, tras realizar los análisis e investigaciones correspondientes, se identificaron las posibles causas y se precisaron otros experimentos no considerados inicialmente, para poder confirmar las características previamente establecidas. En este trabajo se sintetizaron 4 series de materiales para evaluar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de azul ácido 113, la ruta de síntesis hidrotérmal realizada para obtener el material zeolítico MCM-22, así como el proceso de hinchado y pilareado con variaciones en las relaciones molares incorporadas de SiO_2 y TiO_2 condujeron a la síntesis exitosa de los materiales pilareados.

Los estudios realizados por difracción de rayos X evidencian la presencia de la estructura zeolítica, así como del espacio interlaminar dado, esto se respalda con las propiedades texturales obtenidas del análisis de fisisorción de N_2 . Las morfologías de las muestras fueron evidentes al analizarlas mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, mostrando la estructura típica de estos materiales microporosos.

Todos los materiales fueron evaluados en la degradación de azul ácido 113 en la presencia de luz UV, siendo el material MCM-36 0:1 el que presentó mayor actividad con un 79.65% en un tiempo de 3 horas. La notable actividad fotocatalítica fue asociada a la cantidad de TiO_2 que presentaba el fotocatalizador, siendo menor en MCM-36 1:10, 1:5 y 1:3 con un 25.99, 34.83 y 42.70% de degradación respectivamente.

Respecto a la baja actividad fotocatalítica en las muestras con MnO_2 se pueden resumir que los estados de defectos presentados podrían actuar como centros de recombinación de portadores y facilitan la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados, en este caso, la inclusión del MnO_2 no ayudó sinérgicamente en la degradación fotocatalítica del contaminante. Para trabajo a futuro es considerable el realizar varias pruebas para encontrar las condiciones adecuadas en las que el fotocatalizador funcione, como la temperatura y el tiempo de calcinación al agregar el co-catalizador, variar el precursor del óxido metálico, considerar incluso agentes de sacrificio, entre otras cosas.

Este trabajo representa una contribución al campo de la investigación sobre fotocatalizadores multicompuestos. Los resultados obtenidos sientan las bases para investigaciones posteriores y para la aplicación práctica de estos hallazgos.

Literatura citada

- Ali, A., Chiang, Y. W., & Santos, R. M. (2022). X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, 12(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/min12020205>
- Al-Musawi, T. J., Mengelizadeh, N., Al Rawi, O., & Balarak, D. (2022). Capacity and Modeling of Acid Blue 113 Dye Adsorption onto Chitosan Magnetized by Fe₂O₃ Nanoparticles. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(1), 344–359. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02200-8>
- Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: Specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781–2791. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., & Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>
- Chen, S., Tian, C., & Zou, C. (2022). Fabrication of MnO₂/TiO₂ Bamboo-Like Nanotube Arrays Nanocomposites and its Enhanced Photocatalytic Degradation Performance and Mechanism (SSRN Scholarly Paper 4264110). <https://doi.org/10.2139/ssrn.4264110>
- Chiam, S.-L., Pung, S.-Y., & Yeoh, F.-Y. (2020). Recent developments in MnO₂-based photocatalysts for organic dye removal: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(6), 5759–5778. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07568-8>
- Condon, J. B. (2020). Chapter 2—Measuring the physisorption isotherm. En J. B. Condon (Ed.), *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption* (2nd ed.) (pp. 59–92). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818785-2.00002-7>
- Cordero, E. (2016). *Hydrogen Generation on Silicon Nanostructures* [Tesis de Maestría en Ciencias]. Ernst Abbe University of Applied Science.
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Datye, A., & DeLaRiva, A. (2023). Scanning Electron Microscopy (SEM). En I. E. Wachs & M. A. Bañares (Eds.), *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization* (pp. 359–380). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_18
- Doubris, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., & Thomas, R. (2023). How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of The Total Environment*, 905, 167242. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>
- Emdadi, L., Tran, D. T., Zhang, J., Wu, W., Song, H., Gan, Q., & Liu, D. (2017). Synthesis of titanosilicate pillared MFI zeolite as an efficient photocatalyst. *RSC Advances*, 7(6), 3249–3256. <https://doi.org/10.1039/C6RA23959E>

- Foucher, A. C., & Stach, E. A. (2023). High Pressure Transmission Electron Microscopy (TEM). En I. E. Wachs & M. A. Bañares (Eds.), *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization* (pp. 381–407). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_19
- Gallo-González, A. K., & Vázquez-Rodríguez, G. A. (2021). Uso de zeolitas para el control de fuentes no puntuales de contaminación del agua: Revisión. *Ingeniería del agua*, 25(4), 241–255. <https://doi.org/10.4995/ia.2021.15897>
- Gautam, S., Agrawal, H., Thakur, M., Akbari, A., Sharda, H., Kaur, R., & Amini, M. (2020). Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103726. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103726>
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 31(50), 1901997. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- Hitam, C. N. C., & Jalil, A. A. (2020). A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of Environmental Management*, 258, 110050. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110050>
- Hu, G., Yang, J., Duan, X., Farnood, R., Yang, C., Yang, J., Liu, W., & Liu, Q. (2021). Recent developments and challenges in zeolite-based composite photocatalysts for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129209. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129209>
- Jadaa, W., Prakash, A., & Ray, A. K. (2021). Photocatalytic Degradation of Diazo Dye over Suspended and Immobilized TiO₂ Catalyst in Swirl Flow Reactor: Kinetic Modeling. *Processes*, 9(10), Article 10. <https://doi.org/10.3390/pr9101741>
- Jankowska, A., Kowalczyk, A., Rutkowska, M., Mozgawa, W., Gil, B., & Chmielarz, L. (2020). Silica and silicitanita intercalated MCM-36 modified with iron as catalysts for selective reduction of nitrogen oxides – the role of associated reactions. *Catalysis Science & Technology*, 10(23), 7940–7954. <https://doi.org/10.1039/D0CY01415J>
- Jin, F., Chen, S.-Y., Jang, L.-Y., Lee, J.-F., & Cheng, S. (2014). New Ti-incorporated MCM-36 as an efficient epoxidation catalyst prepared by pillaring MCM-22 layers with titanosilicate. *Journal of Catalysis*, 319, 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.09.009>
- Jin, F., Cheng, S., Wu, Y., Chang, C.-C., Huang, Y.-W., & Huang, S. (2015). The influences of Al species and Ti species on the catalytic epoxidation over Si/Ti-pillared MCM-36 synthesized from MCM-22. *Catalysis Science & Technology*, 5(5), 3007–3016. <https://doi.org/10.1039/C5CY00145E>
- Kerstens, D., Smeyers, B., Van Waeyenberg, J., Zhang, Q., Yu, J., & Sels, B. F. (2020). State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis. *Advanced Materials*, 32(44), 2004690. <https://doi.org/10.1002/adma.202004690>
- Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy— XRD. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(6), 1255–1266. <https://doi.org/10.1002/cjce.23747>
- Khan, S. R., Sharma, B., Chawla, P. A., & Bhatia, R. (2022). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): A Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Analytical Methods*, 15(3), 666–688. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>

- Kiani, D. (2023). X-Ray Diffraction (XRD). En I. E. Wachs & M. A. Bañares (Eds.), Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization (pp. 519–539). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_25
- Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Sim, L. C. (2020). An overview of photocatalytic degradation: Photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(3), 2522–2565. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>
- Lai, W., Yang, S., Jiang, Y., Zhao, F., Li, Z., Zaman, B., Fayaz, M., Li, X., & Chen, Y. (2020). Artefact peaks of pore size distributions caused by unclosed sorption isotherm and tensile strength effect. *Adsorption*, 26(4), 633–644. <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00228-1>
- Lekshmi, K. P., Yesodharan, S., & Yesodharan, E. P. (2017). MnO₂ and MnO₂/TiO₂ mediated, persulphate enhanced photocatalysis for the removal of indigo carmine dye pollutant from water. *European Chemical Bulletin*, 6(5), 177. <https://doi.org/10.17628/ecb.2017.6.177-191>
- Li, S., Ma, Z., Wang, L., & Liu, J. (2008). Influence of MnO₂ on the photocatalytic activity of P-25 TiO₂ in the degradation of methyl orange. *Science in China Series B: Chemistry*, 51(2), 179–185. <https://doi.org/10.1007/s11426-007-0100-2>
- Li, X., Yu, J., Jaroniec, M., & Chen, X. (2019). Cocatalysts for Selective Photoreduction of CO₂ into Solar Fuels. *Chemical Reviews*, 119(6), 3962–4179. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400>
- Liu, L., Chen, Z., Zhang, J., Shan, D., Wu, Y., Bai, L., & Wang, B. (2021). Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102122. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102122>
- Liu, Y., Chen, Z., Shek, C.-H., Wu, C. M. L., & Lai, J. K. L. (2014). Hierarchical Mesoporous MnO₂ Superstructures Synthesized by Soft-Interface Method and Their Catalytic Performances. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(12), 9776–9784. <https://doi.org/10.1021/am502191k>
- Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. (2017). Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, 29(20), 1601694. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
- Lu, Y., Liu, Y., Wang, C., Wu, S., Zhou, K., & Wei, W. (2019). Enzymatic determination of D-alanine using a cationic poly(fluorenylenephylene) as the fluorescent probe and MnO₂ nanosheets as quenchers. *Microchimica Acta*, 186. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3592-5>
- Ma, Q., Wang, H., Zhang, H., Cheng, X., Xie, M., & Cheng, Q. (2017). Fabrication of MnO₂/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photoelectrocatalytic performance and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 189, 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.007>
- Makufa, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>

- Medina-Rodriguez, B. X., & Alvarado, V. (2021). Use of Gas Adsorption and Inversion Methods for Shale Pore Structure Characterization. *Energies*, 14(10), Article 10. <https://doi.org/10.3390/en14102880>
- Meng, A., Zhang, L., Cheng, B., & Yu, J. (2019). Dual Cocatalysts in TiO₂ Photocatalysis. *Advanced Materials*, 1807660. <https://doi.org/10.1002/adma.201807660>
- Mohammadzadeh, S., Olya, M. E., Arabi, A. M., Shariati, A., & Khosravi Nikou, M. R. (2015). Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study. *Journal of Environmental Sciences*, 35, 194–207. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.03.030>
- Mortazavian, S., Saber, A., & James, D. E. (2019). Optimization of Photocatalytic Degradation of Acid Blue 113 and Acid Red 88 Textile Dyes in a UV-C/TiO₂ Suspension System: Application of Response Surface Methodology (RSM). *Catalysts*, 9(4), 360. <https://doi.org/10.3390/catal9040360>
- Nevárez-Martínez, M., Kobylański, M. P., Mazierski, P., Wólkiewicz, J., Trykowski, G., Malankowska, A., Kozak, M., Espinoza-Montero, P., & Zaleska-Medynska, A. (2017). Self-Organized TiO₂-MnO₂ Nanotube Arrays for Efficient Photocatalytic Degradation of Toluene. *Molecules*, 22. <https://doi.org/10.3390/molecules22040564>
- Ogorzały, K., Węgrzyn, A., Korzeniowska, A., Sławek, A., Kowalczyk, A., Gil, B., Roth, W. J., & Makowski, W. (2021). Structure-Catalytic Properties Relationship in Friedel Crafts Alkylation Reaction for MCM-36-Type Zeolites Obtained by Isopropanol-Assisted Pillaring. *Catalysts*, 11(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/catal11030299>
- Ostroumova, V. A., & Maksimov, A. L. (2019). MWW-Type Zeolites: MCM-22, MCM-36, MCM-49, and MCM-56 (A Review). *Petroleum Chemistry*, 59(8), 788–801. <https://doi.org/10.1134/S0965544119080140>
- Pandit, A., Pawar, R. A., & Shinde, D. (2013). Colloidal MnO₂ catalysed degradation of two azo dyes methyl red and methyl orange from aqueous medium. *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 4, 1119–1122.
- Peiris, S., Silva, H. B., Ranasinghe, K. N., Bandara, S. V., & Perera, I. R. (2021). Recent development and future prospects of TiO₂ photocatalysis. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 68(5), 738–769. <https://doi.org/10.1002/jccs.202000465>
- Piccolo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2019). UV-Vis spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*, 4(4). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>
- Pithadia, D., Hegde, V., Brahmkhatri, V. P., & Patel, A. (2021). New catalyst comprising Silicotungstic acid and MCM-22 for degradation of some organic dyes. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(9), 10633–10641. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11340-8>
- Qutub, N., Singh, P., Sabir, S., Sagadevan, S., & Oh, W.-C. (2022). Enhanced photocatalytic degradation of Acid Blue dye using CdS/TiO₂ nanocomposite. *Scientific Reports*, 12(1), 5759. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09479-0>
- Schulman, E., Wu, W., & Liu, D. (2020). Two-Dimensional Zeolite Materials: Structural and Acidity Properties. *Materials*, 13(8), 1822. <https://doi.org/10.3390/ma13081822>

- Schwanke, A. J., Balzer, R., Lopes, C. W., Meira, D. M., Díaz, U., Pergher, S., & Bernardo-Gusmão, K. (2021). Structure and reactive properties of Nb-impregnated two-dimensional pillared MWW zeolites for total oxidation of volatile organic compounds. *Microporous and Mesoporous Materials*, 327, 111425. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111425>
- Schwanke, A. J., Balzer, R., Wittee Lopes, C., Motta Meira, D., Díaz, U., Corma, A., & Pergher, S. (2020). A Lamellar MWW Zeolite With Silicon and Niobium Oxide Pillars: A Catalyst for the Oxidation of Volatile Organic Compounds. *Chemistry – A European Journal*, 26(46), 10459–10470. <https://doi.org/10.1002/chem.202000862>
- Schwanke, A. J., Maffi, G. M., Sachse, A., Radtke, C., Bernardo-Gusmão, K., & Balzer, R. (2022). Total oxidation of benzene over cerium oxide-impregnated two-dimensional MWW zeolites obtained by environmental synthesis using Brazilian rice husk silica agro-industrial waste. *Molecular Catalysis*, 529, 112529. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112529>
- Schwanke, A. J., Pergher, S., Díaz, U., & Corma, A. (2017). The influence of swelling agents molecular dimensions on lamellar morphology of MWW-type zeolites active for fructose conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.11.007>
- Schwanke, A., & Pergher, S. (2018). Lamellar MWW-Type Zeolites: Toward Elegant Nanoporous Materials. *Applied Sciences*, 8(9), 1636. <https://doi.org/10.3390/app8091636>
- Selvaraj, V., Swarna Karthika, T., Mansiya, C., & Alagar, M. (2021). An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *Journal of Molecular Structure*, 1224, 129195. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129195>
- Thabit, M., Liu, H., Zhang, J., & Wang, B. (2017). Pd-MnO₂ nanoparticles/TiO₂ nanotube arrays (NTAs) photo-electrodes photo-catalytic properties and their ability of degrading Rhodamine B under visible light. *Journal of Environmental Sciences*, 60, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.06.042>
- Turan, A. Z., & Turan, M. (2022). Recent Advances in Textile Wastewater Treatment Using Nanoporous Zeolites. En H. Ünlü & N. J. M. Horing (Eds.), *Progress in Nanoscale and Low-Dimensional Materials and Devices: Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications* (pp. 859–906). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-93460-6_30
- Ural, N. (2021). The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay: An overview. *Open Geosciences*, 13(1), 197–218. <https://doi.org/10.1515/geo-2020-0145>
- Velempini, T., Prabakaran, E., & Pillay, K. (2021). Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water—A review. *Materials Today Chemistry*, 19, 100380. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100380>
- Vogt, C., Wondergem, C. S., & Weckhuysen, B. M. (2023). Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy. En I. E. Wachs & M. A. Bañares (Eds.), *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization* (pp. 237–264). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_11

- Wahyuniati, R. E., Hindryawati, N., Wirawan, T., Subagyo, D. J. N., & Panggabean, A. S. (2019). A review on photocatalytic: Modification of material and the application to removal of dye in wastewater. *Journal of Physics: Conference Series*, 1277(1), 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1277/1/012006>
- Wang, H., Li, X., Zhao, X., Li, C., Song, X., Zhang, P., Huo, P., & Li, X. (2022). A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. *Chinese Journal of Catalysis*, 43(2), 178–214. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4)
- Wang, M., Zhao, Q., Yang, H., Shi, D., & Qian, J. (2020). Photocatalytic antibacterial properties of copper doped TiO₂ prepared by high-energy ball milling. *Ceramics International*, 46(10), 16716–16724. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.246>
- Wang, T., Jin, F., Yi, X., Wu, G., & Zheng, A. (2021). Atom-planting synthesis of MCM-36 catalyst to investigate the influence of pore structure and titanium coordination state on epoxidation activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310, 110645. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110645>
- Warwick, T. (2022, abril 6). The 2 Main Electron Microscopy Techniques Explained. BiteSizeBio. <https://bitesizebio.com/29197/electron-microscopy-techniques/>
- Wei, L., Song, K., Wu, W., Holdren, S., Zhu, G., Shulman, E., Shang, W., Chen, H., Zachariah, M. R., & Liu, D. (2019). Vapor-Phase Strategy to Pillaring of Two-Dimensional Zeolite. *Journal of the American Chemical Society*, 141(22), 8712–8716. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03479>
- Xu, G., Lu, M., & Sun, G. (2012). Preparation and characterization of N–Ti–MCM-22 mesoporous molecular sieve and investigation of its photocatalytic properties. *Transition Metal Chemistry*, 37(3), 235–240. <https://doi.org/10.1007/s11243-011-9566-z>
- Yan, M., Jin, F., Ding, Y., Wu, G., Chen, R., Wang, L., & Yan, Y. (2019). Synthesis of Titanium-Incorporated MWW Zeolite by Sequential Deboronation and Atom-Planting Treatment of ERB-1 as an Epoxidation Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(12), 4764–4773. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05836>
- Yang, H. (2021). A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, 142, 111406. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111406>
- Yang, R., Fan, Y., Ye, R., Tang, Y., Cao, X., Yin, Z., & Zeng, Z. (2021). MnO₂-Based Materials for Environmental Applications. *Advanced Materials*, 33(9), 2004862. <https://doi.org/10.1002/adma.202004862>
- Yang, Y., Li, X., Zhou, C., Xiong, W., Zeng, G., Huang, D., Zhang, C., Wang, W., Song, B., Tang, X., Li, X., & Guo, H. (2020). Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review. *Water Research*, 184, 116200. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116200>
- Yocupicio-Gaxiola, R. I., Petranovskii, V., Antúnez-García, J., & Fuentes Moyado, S. (2019). One-pot synthesis of lamellar mordenite and ZSM-5 zeolites and subsequent pillaring by amorphous SiO₂. *Applied Nanoscience*, 9(4), 557–565. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0935-1>

- Zhang, J., Lu, Z., Wu, W., Tran, D. T., Shang, W., Chen, H., Lei, Y., Li, Z., Wang, M., Woehl, T. J., & Liu, D. (2019). Mesopore differences between pillared lamellar MFI and MWW zeolites probed by atomic layer deposition of titania and consequences on photocatalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 276, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.009>
- Zhang, X., Wang, J., Dong, X.-X., & Lv, Y.-K. (2020). Functionalized metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of organic pollutants in environment. *Chemosphere*, 242, 125144. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125144>

Anexos

Anexo A. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de prueba no destructiva que se puede emplear para examinar una amplia variedad de materiales, incluidos minerales, polímeros, plásticos, metales y semiconductores. Existen diferentes aplicaciones importantes de la difracción de rayos x que incluyen la identificación de fases, el tamaño del cristal y la estructura cristalina.

Cuando un haz de rayos X monocromático incide sobre la superficie de un material, los átomos interactúan con la radiación para transmitirla, refractarla, dispersarla y absorberla. Cada sólido cristalino tiene un patrón de difracción de rayos X único o un conjunto de espacios interplanares e intensidades relativas que sirven como huella digital. Por lo tanto, se determinan las posiciones de los picos (que pueden caracterizarse mediante el índice de Miller) y las intensidades de la difracción de una muestra y se calculan los espaciamientos interplanares correspondientes a partir de la ley de Bragg (Ecuación 1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Donde n es un número entero, λ longitud de onda de los rayos X incidentes, d el espacio interplanar generando la difracción y θ es el ángulo del haz de rayos x con respecto a la normal del plano.

Esta ley establece la conexión fundamental entre la longitud de onda de los rayos X que inciden, el ángulo de incidencia del haz y la distancia entre los planos atómicos en la estructura. La interferencia constructiva tiene lugar cuando las diferencias en las trayectorias de los rayos X incidentes son equivalentes a un múltiplo completo de la longitud de onda (Ali et al., 2022; H. Khan et al., 2020).

En la figura 19 se muestra un esquema del funcionamiento de la difracción de rayos X. Al analizar la muestra, normalmente el funcionamiento del equipo es el siguiente: el ánodo de Cu en un tubo sellado emite Cu $K\alpha_1$, Cu $K\alpha_2$ y Cu $K\beta$, un monocromador sólo deja pasar el $K\alpha_1$, posteriormente las rendijas de Soller producen una banda estrecha de longitudes de onda de rayos X y la dirigen a la muestra, la radiación difracta en el espacio y un detector registra los reflejos a medida que la fuente de rayos X completa un arco sobre la muestra.

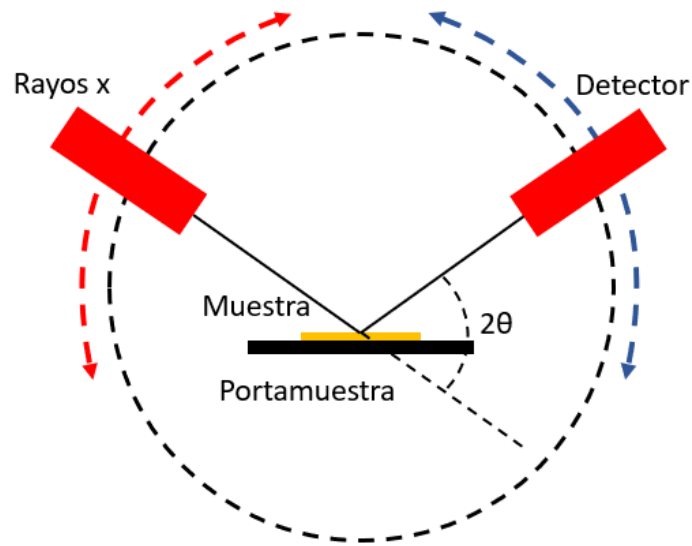


Figura 19. Esquema del funcionamiento de un equipo de difracción de rayos X.

En la difracción de rayos X en polvo, un gran número de cristalitas individuales interceptan los rayos X incidentes y los haces individuales de intensidad se convierten en conos; Los puntos individuales del detector generan anillos de intensidad variable. Se comparan las intensidades máximas y el espacio interplanar con la biblioteca JCPDS para identificar cristales (Khan et al., 2020; Kiani, 2023).

Anexo B. Adsorción/desorción de N_2

La caracterización de las propiedades texturales de los materiales porosos es esencial para una interpretación precisa y la deducción del mecanismo de adsorción de gases en adsorbentes sólidos porosos. La característica morfológica más relevante de los sólidos utilizados en aplicaciones relacionadas con estructuras porosas, como adsorbentes industriales, catalizadores, cemento y polímeros, indiscutiblemente es el área superficial específica (SSA por sus siglas en inglés). La medición del SSA y la distribución de tamaño de poros, junto con el diámetro y volumen promedio de los poros, se basa en las isothermas de equilibrio de fisisorción de gas de adsorbatos como nitrógeno, argón o dióxido de carbono. A temperaturas por debajo de 100 K, las fuerzas de Van der Waals son responsables de la interacción entre las moléculas de gas y las superficies sólidas. Estas fuerzas permiten la adsorción reversible de moléculas de gas en la superficie del material en múltiples capas.

Para realizar el análisis, usualmente se enfría la muestra, al vacío, hasta una temperatura criogénica (77 K). Se dosifica un adsorbente (por ejemplo, nitrógeno) al sólido en incrementos controlados. Después de cada dosis de adsorbente, se deja que la presión se equilibre y se calcula la cantidad adsorbida. La cantidad adsorbida a cada presión (y temperatura) define una isoterma de adsorción, a partir de la cual se determina la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa sobre la superficie externa del sólido. Conociendo el área cubierta por cada molécula de gas adsorbida, se puede calcular el área superficial. (Bardestani et al., 2019; Condon, 2020). El proceso de fisisorción se ejemplifica en la Figura 20.

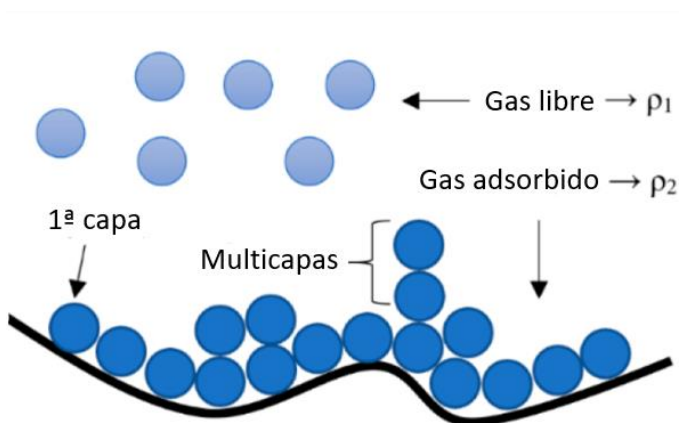


Figura 20. Proceso de fisisorción en superficie sólida. Adaptado de Medina-Rodriguez y Alvarado, 2021.

Otros aspectos importantes por considerar es la desgasificación de la muestra, que es un proceso fundamental para eliminar el agua físicamente adsorbida y los compuestos volátiles que se acumulan durante el almacenamiento, por otra parte, el nitrógeno se prefiere como gas adsorbato debido a su inercia, disponibilidad en alta pureza y costo económico, además de su capacidad para interactuar con la mayoría de los sólidos.

Brunauer y otros ampliaron la teoría de Langmuir de adsorción monocapa para incluir múltiples capas, donde solo interactúan capas adyacentes de moléculas de gas para calcular el área de superficie (S_{BET}). Barrett y sus colaboradores introdujeron la ecuación de Kelvin como el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para determinar la distribución del tamaño de los poros. El método BJH, permite estimar la distribución del tamaño de poro, con base en las isothermas de equilibrio de fisisorción. La evaluación de las ramas de adsorción y desorción de estas isothermas y el lazo de histéresis entre ambas revela información sobre el tamaño y volumen de poro (Bardestani et al., 2019).

Anexo C. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

La espectroscopia UV-Vis hace uso de radiación en las regiones del espectro electromagnético que abarcan desde la radiación ultravioleta (UV) hasta la visible (Vis), con longitudes de onda que van aproximadamente de 200 a 800 nm, es extremadamente sensible a las concentraciones y también es una técnica no invasiva.

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es un método de análisis altamente versátil y potente que permite la investigación de una amplia gama de catalizadores, tanto en fase líquida como en estado sólido. Cuando se trata de catalizadores en estado sólido, es posible estudiarlos en forma de polvos utilizando la técnica de reflectancia difusa. La aplicación de esta técnica en el campo de la catálisis es especialmente relevante para investigar diversas entidades, como los iones de metales de transición, así como los materiales que sirven de soporte a los catalizadores. Estos soportes pueden ser óxidos metálicos amorfos con una alta área superficial o materiales cristalinos porosos, como zeolitas o materiales mesoporosos.

La técnica de medición de reflectancia difusa utiliza esferas de integración (Figura 21), las cuales incorporan espejos convergentes para capturar la radiación que se refleja de manera difusa desde el catalizador en polvo que se encuentra dentro de la celda del reactor. El propósito del accesorio de reflectancia difusa consiste en dirigir la radiación desde la fuente hacia la muestra y luego recoger, en la mayor medida posible, la radiación difusa reflejada, encaminando esta radiación de vuelta hacia el detector (Picollo et al., 2019; Vogt et al., 2023).

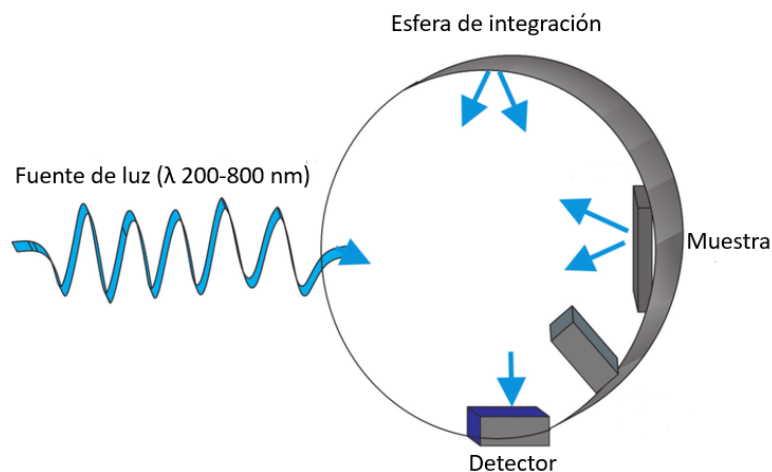


Figura 21. Esquema de la esfera integradora utilizada en el espectrómetro UV-Vis. Modificado de Cordero et al., 2016.

La mayoría de la información espectral utilizada para la identificación de materiales se encuentra en los espectros de reflectancia del volumen. Sin embargo, los espectros de reflectancia medidos se pueden transformar en los espectros de absorción correspondientes aplicando la función de Kubelka-Munk (Ecuación (2)).

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (2)$$

Donde R_{∞} es la reflectancia de un material homogéneo con grosor infinito, K y S son los coeficientes de absorción y dispersión.

Tauc propuso un método para la estimación de la banda prohibida de un semiconductor, donde se asume que el coeficiente de absorción α , dependiente de la energía, se puede expresar mediante la siguiente manera (Ecuación (3)).

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Donde γ depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a 1/2 o 2 para la transición directa e indirecta. Sustituyendo R_{∞} en lugar de α la Ecuación 3 toma la forma de:

$$(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Donde al graficar la ecuación de Tauc, el punto de intersección del eje x de la regresión lineal proporciona una estimación de la energía de la banda prohibida (Makuła et al., 2018; Picollo et al., 2019).

Anexo D. Microscopías electrónicas

La microscopía electrónica es una herramienta que permite capturar imágenes de muestras con una alta resolución, algunos tipos de microscopios electrónicos son el microscopio electrónico de transmisión y el microscopio electrónico de barrido, y cada uno de ellos puede proporcionar información diferente sobre su muestra.

En el ámbito de las ciencias de materiales y de superficies, los microscopios aumentan significativamente la magnificación para visualizar las estructuras superficiales y detectar diferencias en ellas, permite examinar el material bajo estudio utilizando un haz de electrones generado en un entorno de vacío y enfocado mediante lentes para obtener imágenes de alta resolución que producen imágenes ampliadas que revelan detalles sobre el tamaño, forma, composición, estructura cristalina y otras propiedades físicas y químicas de una muestra.

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es quizás la técnica más sencilla en términos de facilidad de uso y donde la información se puede interpretar de forma intuitiva. El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido es el siguiente: las muestras se colocan en el microscopio y una vez que se ha logrado el vacío en la cámara de muestra, se ajusta la posición del cañón de electrones que emite un haz de electrones de alta energía, atravesando una serie de lentes electromagnéticas y aperturas antes de impactar finalmente en la muestra. Mientras el cañón de electrones sigue emitiendo electrones de manera precisa en una ubicación específica de la muestra, se generan electrones secundarios que rebotan en la superficie de la muestra. Un detector identifica estos electrones secundarios, y la señal resultante se amplifica y se envía al monitor, lo que da como resultado la creación de una imagen tridimensional. Estas imágenes se generan al contar los electrones reflejados por la interacción del haz de electrones con la muestra (Datye y DeLaRiva, 2023; Ural, 2021).

Ahora, la microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es un método también es un método ampliamente utilizado para investigar la estructura de los materiales y comprender el origen de sus propiedades físicas y químicas. En este método, a presiones muy bajas, se genera un haz de electrones de alto voltaje a partir de una fuente catódica y se controla mediante lentes magnéticas. Luego, este haz de electrones atraviesa parcialmente una muestra delgada que los electrones pueden atravesarla sin problemas. La muestra, a su vez, difracta los electrones, y lentes electromagnéticas vuelven a enfocar el haz, creando una imagen transformada de Fourier del patrón de difracción correspondiente al área de interés. Las lentes condensadoras regulan la cantidad de luz que llega a la muestra y controlan la intensidad

o el brillo del haz. La lente objetivo se encarga de enfocar el haz de electrones en la muestra y aplicar un pequeño aumento. Las lentes intermedia y del proyector, a su vez, amplían aún más el haz y lo proyectan en el detector para formar la imagen final (Foucher y Stach, 2023). En la Figura 22 se muestra un esquema básico de los microscopios electrónicos.

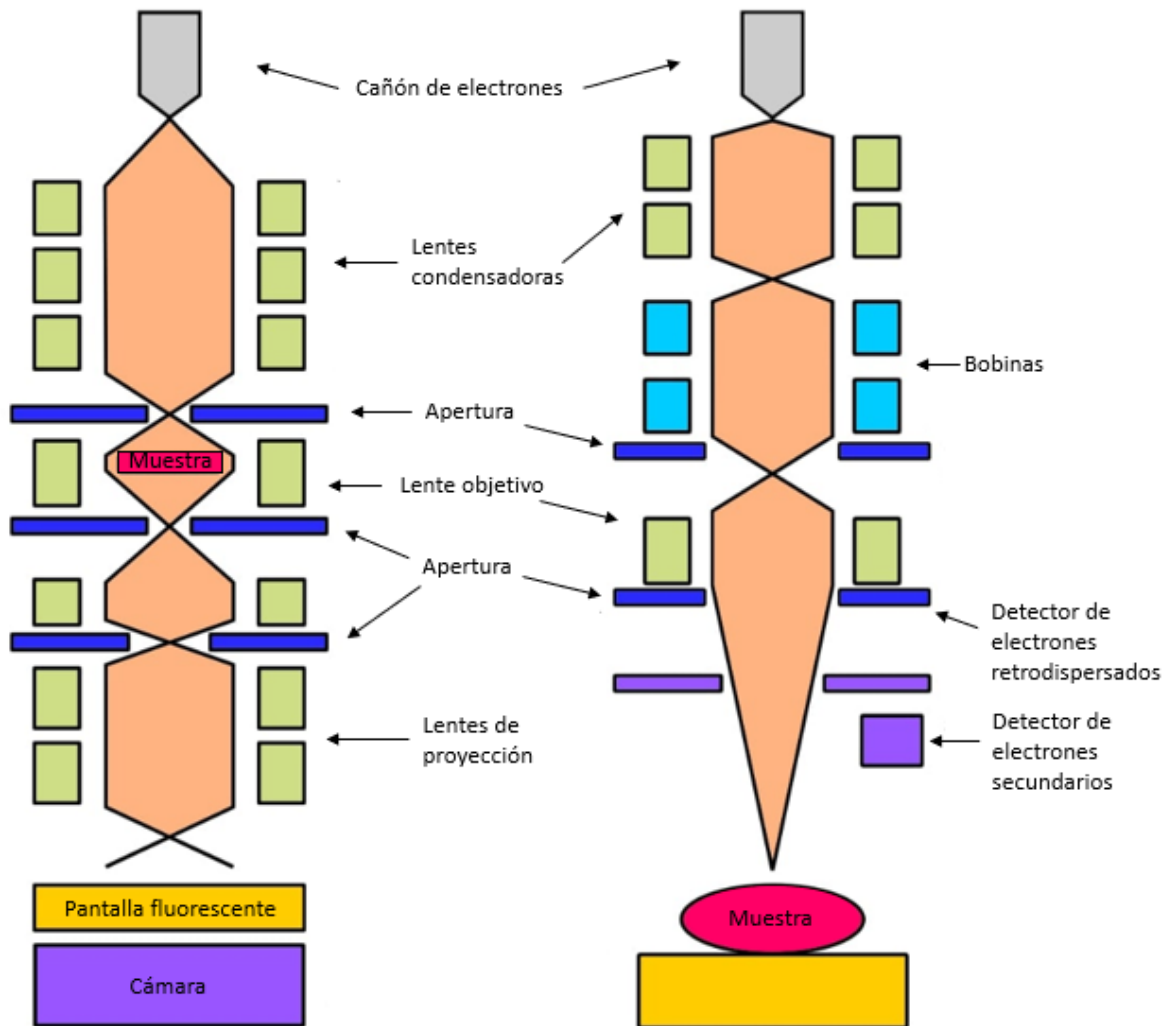


Figura 22. Esquema básico de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y un microscopio electrónico de barrido básico (SEM). Adaptado de (Warwick, 2022).

Anexo E. Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplamiento inductivo

La espectrometría de emisión óptica de plasma acoplamiento inductivo (ICP-OES por sus siglas en inglés) es una técnica analítica potente, versátil y avanzada con excelentes propiedades de detección. Debido a sus propiedades excepcionales, se ha convertido en el método preferido para el análisis elemental debido a su habilidad para medir simultáneamente varios elementos. Esta técnica permite llevar a cabo análisis elemental rápido y múltiple con una sensibilidad significativamente alta, detectando concentraciones desde partes por mil millones (ppb) hasta partes por millón (ppm) con mínima interferencia. Su funcionamiento se basa en la generación de átomos e iones excitados mediante plasma acoplado inductivamente, los cuales emiten radiación electromagnética característica.

En primer lugar, las muestras líquidas se convierten en un aerosol mediante un proceso llamado nebulización de aerosol (las muestras sólidas previamente requieren la extracción de la muestra o una digestión ácida), posteriormente se introducen en plasma acoplado inductivamente (argón por ejemplo) a temperaturas elevadas (8000-10000 K) para secar y vaporizar rápidamente el aerosol, esto a través de un sistema de inyección de muestras en el que las moléculas se atomizan e ionizan en el plasma y finalmente se excitan. Cuando los electrones regresan de niveles de energía excitados a niveles más bajos, los iones y átomos emiten fotones que se denominan emisión iónica o atómica, y esta luego se recoge en un detector que utiliza una lente óptica circular separando diferentes longitudes de onda de emisión de una de otra. Posteriormente, el detector mide las intensidades de la señal de emisión de las respectivas longitudes de onda y esta longitud de onda de emisión corresponde a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental del electrón y la intensidad de la señal de emisión es proporcional a la abundancia del elemento presente en el plasma (Douvris et al., 2023; Khan et al., 2022).

Anexo F. Actividad fotocatalítica

Se obtuvieron los perfiles de fotodegradación del desempeño de los catalizadores en la degradación de AB113. Esto se realizó utilizando las absorbancias máximas (565 nm) de los espectros UV-Vis obtenidos de las alícuotas realizadas a diferentes tiempos, se graficó el cambio en la concentración (C_t / C_0) de AB113 con el tiempo de degradación de los catalizadores obtenidos.

Los datos obtenidos de las pruebas de adsorción se utilizaron luego para calcular la eficiencia de degradación del AB113 utilizando la ecuación:

$$\% \text{ de remoción} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (5)$$

Donde C_0 y C_t son las concentraciones de AB113 en solución en el tiempo $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Es importante señalar que la adsorción registrada de AB113 sobre la zeolita pilareada se incluyó en la degradación del AB113.

La mayoría de los colorantes experimentan un proceso de decoloración fotocatalítica de acuerdo con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Este modelo se aplica a la fotocatalisis heterogénea y puede explicarse mediante la generación de electrones y huecos a través de la fotoexcitación del catalizador. Posteriormente, el hueco queda atrapado por la molécula de tinte adsorbida en la superficie del catalizador, formando un estado radical reactivo que puede descomponerse debido a la recombinación con un electrón. Como resultado, el catalizador se regenera.

La cinética de Langmuir-Hinshelwood (LH) representa la formulación cinética más empleada para describir la cinética de los procesos catalíticos heterogéneos. La expresión que describe la cinética de sistemas catalíticos heterogéneos según Langmuir-Hinshelwood es la siguiente:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k KC}{(1 + KC)} \quad (6)$$

En la ecuación, k denota la constante de velocidad de reacción, K representa el coeficiente de adsorción del reactivo y C representa la concentración del reactivo. Cuando la concentración C es muy baja, KC es

mínimo en comparación con la unidad, lo que permite simplificar la Ecuación 6 a una cinética aparente de pseudoprimer orden: $dC/dt = kKC = k_{app}C$

$$\frac{dC}{dt} = kKC = k_{app}C \quad (7)$$

La constante de velocidad de reacción k se obtuvo para cada degradación trazando el ritmo logarítmico natural de la concentración de colorante en función del tiempo de irradiación. La Ecuación 7 toma la forma de:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app}t \quad (8)$$

Donde C_0 representa la concentración inicial del reactivo, C representa la concentración del reactivo en el tiempo t y k_{app} representa la constante de velocidad aparente de pseudoprimer orden. Una gráfica de $\ln C_0/C$ versus el tiempo representa una línea recta, cuya pendiente en la regresión lineal es igual a la constante de velocidad aparente de primer orden k_{app} (Mohammadzadeh et al., 2015; Qutub et al., 2022).