



VNiVERSiDAD D SALAMANCA

GRADO EN QUÍMICA

Curso 2018-2019

TRABAJO DE FIN DE GRADO

*Fotodegradación de 4-nitrofenol catalizada por birnesitas
potásicas.*

*Photodegradation of 4-nitrophenol catalyzed by potassium
birnessites.*

SARA GONZÁLEZ MORÁN

DEPARTAMENTO DE INORGÁNICA

Índice

1. Objetivo.....	1
2. Introducción.....	1
2.1. Antecedentes históricos.....	1
2.2. Estructura de la birnesita.....	1
2.3. Propiedades y aplicaciones.....	4
2.4. Catálisis y fotocatálisis.....	5
2.5. 4-nitrofenol.....	7
3. Metodología.....	8
3.1. Materiales.....	8
3.2. Preparación de los catalizadores.....	9
3.2.1. Método sol-gel.....	9
3.2.2. Método de oxidación con H ₂ O ₂ en medio básico.....	9
3.3. Técnicas de caracterización.....	10
3.3.1. Análisis Químico Elemental.....	10
3.3.2. Difracción de Rayos X.....	10
3.3.3. Análisis Térmicos.....	11
3.3.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.....	12
3.3.5. Isotermas de Adsorción-Desorción de N ₂	14
3.3.6. Degradación Fotocatalítica.....	15
3.3.7. Espectrometría de Masas.....	16
4. Resultados.....	17
4.1. Análisis Químico Elemental.....	17
4.2. Difracción de Rayos X.....	17
4.3. Análisis Térmicos.....	18
4.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.....	20
4.5. Superficie específica y porosidad.....	21
4.6. Fotodegradación del 4-nitrofenol.....	23
4.7. Espectrometría de Masas.....	25
5. Conclusiones.....	33
6. Bibliografía.....	34

1. Objetivo

La finalidad de este trabajo consiste en la eliminación de contaminantes en aguas mediante el uso de birnesitas como fotocatalizadores para su degradación. En el presente trabajo se procede a la eliminación de la molécula 4-nitrofenol.

Se han sintetizado birnesitas potásicas mediante dos procedimientos distintos: Sol-Gel y Oxidación. De esta manera, es posible la comparación posterior de su composición, propiedades y efectividad de degradación, para lo cual ha sido necesario el empleo de diversas técnicas.

2. Introducción

2.1. Antecedentes históricos

La birnesita fue identificada por L.H.P. Jones y Angela A. Milne en el año 1956. En el terreno de un depósito fluvioglacial localizado en la región de Birness, Aberdeenshire, Escocia, hallaron un óxido de manganeso que registraron como un nuevo mineral. Le dieron el nombre de birnesita, inspirado por el lugar del descubrimiento.

La fórmula que encontraron para la birnesita natural fue $(\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{Mn}_7\text{O}_{14.2}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. A partir de diversos análisis de Rayos-X dedujeron que la birnesita era el mineral natural correspondiente a la estructura $\delta\text{-MnO}_2$ que había sintetizado McMurdie en el año 1944 [1].

2.2. Estructura de la birnesita

La birnesita es un mineral perteneciente a la familia de los filomanganatos (óxidos de manganeso laminares) que se encuentra en suelos, depósitos minerales y nódulos marinos de manganeso, además de poder producirse sintéticamente. Es un sólido laminar formado por capas de octaedros $[\text{MnO}_6]$ compartiendo aristas, en la región interlaminar están alojadas moléculas de agua y cationes alcalinos [2]. La estructura de la birnesita se encuentra propuesta en la *Figura 2.1*.

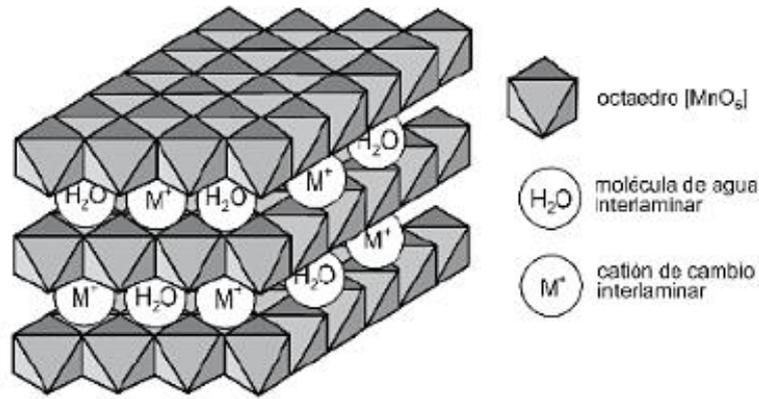


Figura 2.1. Estructura de la birnesita [3].

Se ha hallado una similitud entre la estructura de la birnesita y la estructura de la calcofanita, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$. En las capas de calcofanita hay una vacante por cada siete posiciones ocupadas por Mn^{4+} del centro de cada octaedro $[MnO_6]$. Los cationes Zn^{2+} están localizados por encima y por debajo de la vacante de Mn^{4+} , tal y como muestra la **Figura 2.2**. Forma una superestructura con los parámetros de la celda unidad de: $a=b=7,54 \text{ \AA}$ y $\gamma=120^\circ$ [4].

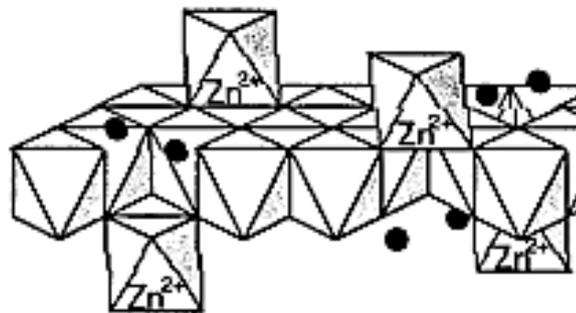


Figura 2.2. Estructura de la calcofanita [5].

La fórmula de las birnesitas depende de la naturaleza de los cationes interlaminares y de las condiciones de preparación; generalmente, la estequiometría es descrita como $A_xMnO_{2-y} \cdot zH_2O$; donde A es el catión interlaminares (puede ser H^+), y las variables corresponden a los siguientes valores: $x=0,2-0,7$; $y=0,16$; $z=0,4-0,8$. Como se ha dicho anteriormente, en este trabajo el catión A incorporado se trata de K^+ . Para conseguir la electroneutralidad, el estado de oxidación del MnO_2 , $Mn(IV)$, se reduce en algunos puntos de la birnesita a $Mn(III)$, incluso se ha postulado la existencia de $Mn(II)$ o vacantes, al igual que en la calcofanita. Dependiendo de los parámetros anteriores, el promedio del número de oxidación del manganeso normalmente se encuentra entre 3,6 y 3,8 [6].

La distancia entre las capas de $[\text{MnO}_6]$ depende del grado de hidratación y de la naturaleza del catión. Las birnesitas naturales y las sintetizadas en el laboratorio tienen una distancia interlaminar típica de unos 7Å , que se determina mediante difracción de Rayos X, y corresponde al plano (001). También presentan un pico a $3,5\text{Å}$, distancia entre los planos de reflexión (002) [7]. Cuando las birnesitas se deshidratan, la distancia interlaminar disminuye hasta unos $5,5\text{Å}$ y, por el contrario, cuando se humedecen la distancia entre los planos (001) llega hasta alrededor de unos 10Å , esta birnesita con exceso de agua recibe el nombre de buserita. En la **Figura 2.3** se muestran las tres fases de la birnesita.

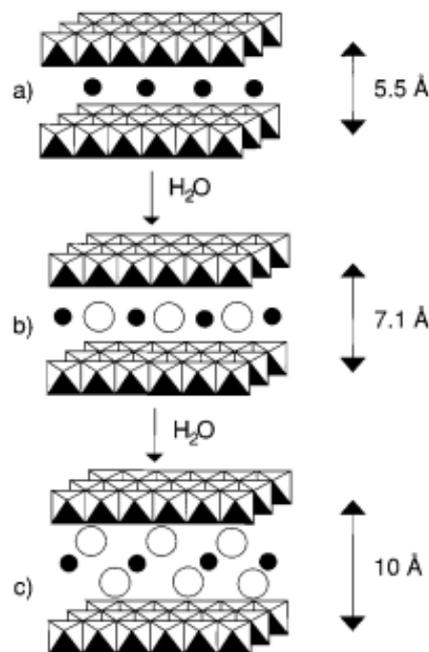


Figura 2.3. Las tres fases de birnesita: a) *Birnesita deshidratada*, b) *Birnesita*, c) *Buserita* [6].

La mayoría de los autores coinciden en que su celda unidad es monoclinica, la forma y los valores de las medidas varían con los cationes interlaminares. La celda monoclinica permite el cálculo de todos los patrones de difracción de rayos X con tan solo ligeras modificaciones en las posiciones ideales de los cationes de la interlámina [4]. Sin embargo, la información sobre algunos detalles de las características de difracción, las propiedades fisicoquímicas y el mecanismo de su formación y transformación para las diferentes especies de birnesitas es todavía limitada; esta situación conlleva que se postulen diferentes alternativas para la celda unidad de las birnesitas. Es posible que la estructura de las birnesitas varíe si se trata de una muestra natural o sintética, y de los diferentes métodos de preparación. Más recientemente se han propuesto la estructura triclinica [8] y la conversión de una estructura monoclinica a una hexagonal mediante una reducción de pH [5].

2.3. Propiedades y aplicaciones

Debido a los diversos métodos de preparación, existe una amplia variedad de birnesitas con distintas propiedades (distancia interlaminar, cantidad de cationes en la interlámina, estado de oxidación del Mn...), lo que permite una gran diversidad de aplicaciones. Poseen una gran superficie específica, porosidad y disposición laminar, que favorece que los cationes metálicos entren o salgan fácilmente de la región interlaminar, posibilitando los intercambios de electrolitos. Todo esto hace que tenga una significativa influencia en la composición química de diversas sustancias [9].

Entre otras diversas utilidades, se ha comprobado que la birnesita con litio, principalmente, como catión interlaminar puede actuar como cátodo para baterías recargables mediante el estudio de la cinética del transporte de este metal [10]. Asimismo, se ha registrado el uso de birnesitas de sodio dopadas con magnesio como materiales para electrodos de supercapacitores, que involucran la intercalación y desintercalación de los cationes entre las láminas de octaedros $[\text{MnO}_6]$ durante la reacción de reducción/oxidación, respectivamente [11]. En este trabajo se evaluará su eficiencia como fotocatalizadores, por lo que se tratará con más detalle su función como catalizadores y fotocatalizadores en el siguiente **Apartado 3.4**.

Por último, cabe mencionar que las birnesitas son una de las principales vías de síntesis para estructuras tipo túnel de óxido de manganeso, que son utilizadas para fines similares a los anteriormente mencionados para la birnesita (catálisis, intercambio de iones, tamices moleculares...). Una de las familias de estructuras túnel más estudiada es la de la todorokita. El túnel de la todorokita es un túnel $[3 \times 3]$, donde 3 es el número de octaedros, y uno de los más largos de este tipo de estructuras. Puede absorber iones inorgánicos o moléculas pequeñas en su interior. Es sintetizada a partir de birnesitas sódicas como precursoras [12]. Su estructura se muestra en la **Figura 2.4**. Algunas de las estructuras túnel que se han sintetizado mediante un proceso hidrotermal son hollanditas (túnel de $[2 \times 2]$) y romanechitas (túnel de $[2 \times 3]$) a partir de birnesitas de potasio y bario, respectivamente [13].

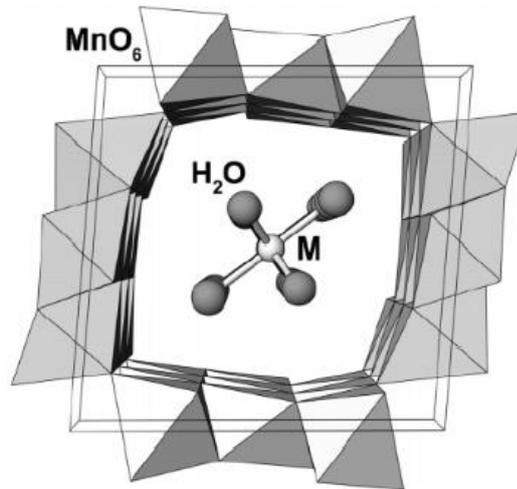


Figura 2.4. Estructura de la todorokita $M_xMn_6O_{12}$. y H_2O con un túnel $[3 \times 3]$ [14].

2.4. Catálisis y fotocatálisis

La birnesita es un óxido de manganeso con una extensa superficie específica que, como óxido de metal de transición, manifiesta poderes catalíticos en reacciones de catálisis heterogénea. La abundancia, la estabilidad en distintas condiciones de reacción y la síntesis económica, simple y variada de birnesitas son algunas de las ventajas que presenta para la investigación y el desarrollo de esta capacidad.

El proceso fotocatalítico es iniciado por la iluminación de un catalizador semiconductor con energía mayor que su band gap. Esta radiación genera electrones (e^-) en la banda de valencia y huecos (h^+) en la banda de conducción. Estos electrones y huecos favorecen reacciones redox como se muestra en la *Figura 2.5* con el ejemplo de la descomposición del agua.

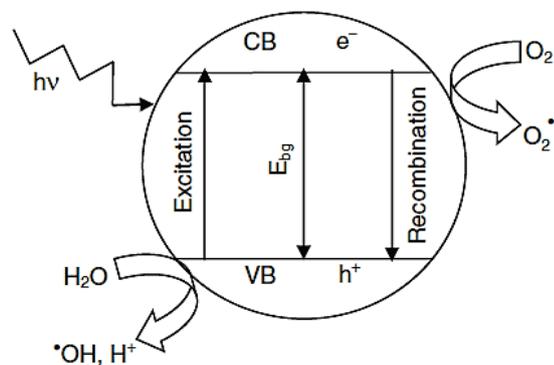


Figura 2.5. Mecanismo de la fotodegradación de un semiconductor [15].

La actividad como fotocatalizadores de los óxidos de manganeso ha sido probada en diversas ocasiones, una de ellas mediante la oxidación de la molécula 2-propanol donde actúa como intermediario en el traspaso de electrones. Sin embargo, no todos los óxidos de manganeso son apropiados para este tipo de reacciones, ya sea por su baja actividad o porque no tienen una fotoestabilidad adecuada. Los óxidos de manganeso con defectos y estructuras distorsionadas permiten una flexibilidad estructural y debilidad de los enlaces Mn-O que los hacen adecuados para catalizar reacciones de fotodegradación [16].

En el caso de la birnesita, su capacidad fotocatalítica viene dada a través de los cationes de manganeso que se encuentran en la capa de octaedros $[\text{MnO}_6]$. Estos cationes, como ya se ha comentado anteriormente, poseen una gran facilidad para cambiar sus estados de oxidación, estando presentes en el mismo cristal, Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} . El catión Mn^{3+} tiene una configuración $3d^4$, con lo que sufre una distorsión Jahn-Teller. Esto provoca la debilidad de los enlaces con el oxígeno y una mayor longitud Mn³⁺-O. Aspectos como la elongación, flexibilidad y fortaleza de estos enlaces tienen trascendencia en la capacidad catalítica. Por otra parte, ya se ha hablado de la posibilidad de vacantes en la estructura, lo que supondría una mayor posibilidad de que en esta estructura se manifiesten sitios activos. En definitiva, la inestabilidad de la estructura, los oxígenos insaturados y las vacantes catiónicas actúan como promotores de la catálisis. Adicionalmente, las birnesitas contienen iones intercambiables, lo que puede aumentar su capacidad catalítica en procesos heterogéneos [17].

La transición entre las bandas consiste en una excitación de un electrón desde la banda de valencia O 2p, generando así un hueco, hasta la banda de conducción Mn 3d, que posteriormente puede donar dicho electrón, además de transiciones entre la banda Mn 3d. Se ha calculado el band gap de la birnesita de sodio resultando un valor de 1,8 eV y la birnesita con protones como cationes de intercambio dio un valor de band gap de 2,23 eV, por lo que absorben radiación desde los 688 nm y 556 nm, respectivamente. Esto significa que las birnesitas tienen un poder fotocatalítico en gran parte de la región del espectro UV-VIS [18].

Es posible aumentar la superficie específica de las birnesitas, y con ello su actividad catalizadora por medio de un proceso de pilareado. Es posible la incorporación de iones Keggin, cuya fórmula es $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, entre otras especies, al espacio entre las capas octaédricas. Así se permite el acceso de moléculas más grandes, como el benceno, a la región interlamina para ser catalizadas.

Es una estructura inestable en una atmósfera de H₂, lo que limita su uso en las reacciones donde este gas es necesario [19].

2.5. 4-Nitrofenol

El 4-nitrofenol es un sólido de un color amarillo claro, prácticamente inodoro, no volátil y moderadamente soluble en agua fría. Es un producto que no existe en la naturaleza, sino que es producido sintéticamente. Es un compuesto fenólico con un grupo nitro en la posición *para*, su estructura está representada en la **Figura 2.5**. Tiene una masa molecular de 139,11 g/mol, densidad de 1,27 g/cc y temperaturas de fusión y ebullición de 113-114°C y 297°C, respectivamente.

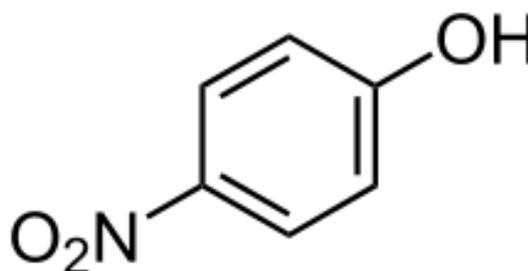


Figura 2.5. *Fórmula estructural y molecular del 4-nitrofenol.*

Es utilizado para síntesis en medicina, como colorante y tintes, en explosivos, y se forma en la degradación de algunos pesticidas y fungicidas, como el denominado Parathion, actualmente prohibido. Esto último significa que puede contaminar el agua utilizada en sistemas de riego en agricultura, y por tanto, ríos y suelos. Su degradación en agua y en capas externas del suelo ocurre naturalmente, pero implica una gran cantidad de tiempo, y a mayores profundidades del terreno su desaparición se ralentiza. La EPA (Environmental Protection Agency, USA) ha designado esta molécula como uno de los contaminantes orgánicos prioritarios.

El tratamiento de aguas contaminadas con la molécula *para*-nitrofenol ha estado enfocado a su degradación. Los métodos biológicos son ineficaces, especialmente en altas concentraciones. Los procesos físicos como la adsorción, extracción con disolvente y separación por membrana pueden ser utilizados para la descontaminación de una determinada masa de agua, pero no proporcionan

una eliminación real del 4-nitrofenol, sino que se sigue necesitando un tratamiento posterior de degradación [15].

El uso de ciertos pesticidas en la agricultura conlleva el riesgo de ingesta de pequeñas cantidades con los alimentos; posteriormente, estos pesticidas pueden degradarse a 4-nitrofenol. Se han hallado pequeñas dosis de este contaminante en el cuerpo humano bajo dichas circunstancias. También puede implicar un riesgo de intoxicación tomar agua proveniente de regiones cercanas a campos utilizados para la agricultura.

Aunque no se han estudiado completamente los efectos de la exposición al *para*-nitrofenol, experimentos en animales han predicho algunas de las consecuencias que podría tener para la salud humana. La inhalación de este contaminante provoca una dificultad en la sangre para transportar oxígeno a órganos y tejidos, si bien los efectos desaparecen con la interrupción de la exposición. En contacto con la piel y ojos provoca irritación, y la ingesta de grandes dosis podría ser mortal [20].

3. Metodología

3.1. Materiales

Para la preparación de la birnesita se han utilizado los siguientes reactivos suministrados por la empresa Panreac:

- Glucosa D (+) anhidra, $C_6H_{12}O_6$
- Permanganato potásico, $KMnO_4$
- Nitrato de manganeso, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 33 % (P/V)
- Hidróxido potásico, KOH 85 %

La molécula contaminante 4-nitrofenol, $C_6H_5NO_3$ que se usó en la fotodegradación, fue proporcionada por Sigma-Aldrich, >99%.

Los reactivos de la máxima pureza que fueron empleados en las técnicas de caracterización fueron proporcionados por Sigma-Aldrich. De igual manera, los gases utilizados para la

determinación de las isothermas presentaban la máxima pureza y fueron suministrados por L'Air Liquide.

3.2. Preparación de los catalizadores

Se han elaborado dos muestras de birnesitas con cationes K^+ entre las láminas mediante los siguientes procedimientos:

3.2.1. Método sol-gel

A una disolución de 70 ml de glucosa (+) (0,4 M) se le añadieron 100 ml de una disolución de $KMnO_4$ (0,27 M), obteniendo así una relación Glucosa/K de 1,04. La glucosa actúa como formadora del sol-gel y como reductora del manganeso. Con agitación durante unos 20 segundos apareció una suspensión de color pardo que posteriormente se dejó reposar. Se formó un gel, reacción con carácter exotérmico, del que se eliminó agua a medida que exudaba. A continuación, se secó en estufa hasta la formación de un xerogel y se calcinó durante 2 horas a $400^\circ C$ para eliminar la materia orgánica. Esta calcinación es responsable de la eliminación de CO_2 produciendo un efecto 'soufflé' en la muestra. Se lavó mediante centrifugación y se dejó secar en estufa. A esta muestra se le denominará muestra SG.

3.2.2. Método de oxidación con H_2O_2 en medio básico

Se elabora una disolución de 100 ml de H_2O_2 al 3% en volumen y KOH (0,6 M) y se vierte sobre 50 mL de una disolución de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ (0,3 M). La relación K/Mn de la disolución final es de 4. Se agita y se deja reposar la suspensión de color negro durante una hora. Se lava mediante centrifugación y se deja secar en estufa. El H_2O_2 produce la oxidación del manganeso y los cationes K^+ son incorporados en la interlámina, resultando así la muestra que recibe el nombre de OH.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1.- Análisis químico elemental

Para conocer la abundancia de los elementos en las dos muestras de birnesita preparadas (SG y OH) se efectúa un análisis químico elemental en el Servicio General de Análisis Químico Aplicado de la Universidad de Salamanca. De esta manera se logra obtener las fórmulas de ambos sólidos.

Para el análisis de las muestras sólidas, éstas deben pasar por un proceso de disgregación mediante el empleo de ácido clorhídrico y su digestión en un Horno Microondas Milestone Ethos-Plus. El empleo del horno microondas permite una mayor velocidad del proceso, una menor pérdida por evaporación y una disminución de problemas de interferencias.

A continuación, se analizan los elementos mediante espectrofotometría de emisión óptica con el equipo Yobin Iyon ULTIMA II. Consiste en excitar los átomos de los analitos con energía externa, en este caso proveniente de un plasma (ICP-OES). Los átomos pasan desde el estado fundamental de energía a un estado excitado, y al relajarse pierden su energía en forma de radiación VIS-UV, de distinta longitud de onda (λ) según el tipo de elemento [21].

3.3.2.- Difracción de rayos X

Cuando un átomo es excitado por la sustracción de un electrón perteneciente a un nivel energético interno podrá regresar a su estado normal transfiriendo otro electrón de un nivel más externo hasta el nivel energético interno vacante. La energía de esta transición puede aparecer como rayos X. De esta manera, se logra utilizar los métodos de emisión de rayos X para realizar determinaciones cualitativas y cuantitativas. La difracción de rayos X es uno de los métodos de análisis por rayos X. Este método depende del carácter de onda de los rayos X y del espaciamiento regular que exista entre los planos de un cristal [22].

El difractor de rayos X utilizado en este trabajo es un equipo Siemens D5000. Los rayos X generados los controla un microprocesador KRISTALLOFLEX 710 H y el software DIFFRAC PLUS XRD COMMANDER (*Fotografías 3.1*). El tubo posee un cátodo de cobre para obtener la radiación, y un filtro de níquel. Además, para la colimación de los rayos se emplea un sistema de

rendijas consecutivas. Como resultado, en los análisis se emplea radiación $K\alpha$ del de Cu filtrada, que puede ser considerada monocromática ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$).

Este instrumento utiliza esta radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada, y registra la información correspondiente a las reflexiones. La muestra para el análisis difractométrico se prepara reduciéndola a polvo fino, que se extiende uniformemente sobre la superficie de un portamuestras de vidrio.



Fotografías 3.1. Difractómetro de rayos X.

3.3.3.- Análisis Térmicos

Los análisis térmicos incluyen un grupo de técnicas en las cuales se miden propiedades físicas de un material en función de la temperatura. A partir del análisis de datos térmicos es posible obtener información respecto a la composición y la estructura detallada de las diferentes fases de una muestra dada.

La termogravimetría (TG) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de masa asociado a transiciones térmicamente inducidas, como deshidratación, descomposición u oxidación. Los cambios de masa resultan de la formación y de la ruptura de enlaces a temperaturas elevadas. La masa de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura.

La termogravimetría se complementa con los estudios realizados por análisis térmico diferencial (ATD), debido a que no todos los procesos que implican cambios de temperatura implican un cambio de masa.

En las curvas ATD cuando ocurre un cambio endotérmico o exotérmico, la temperatura de la muestra se rezaga o sobrepasa, respectivamente, a la temperatura de una referencia debido al cambio energético de la muestra. El punto de inicio del cambio de fase o de la reacción química es el punto en el que la curva comienza a desviarse respecto a la línea base. Cuando la transición se completa, la difusión térmica permite un regreso rápido de la muestra al equilibrio. La temperatura del pico o del mínimo indica la temperatura a la cual la reacción se realiza cuantitativamente [23].

Estas técnicas han sido utilizadas para analizar las dos muestras de birnesita. Se han realizado simultáneamente ambas técnicas en el equipo de análisis térmicos SDT Q600 (*Fotografía 3.2*). Se llevaron a cabo con 10 mg de muestra bajo un flujo continuo de oxígeno de 20 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar los 900°C.



Fotografía 3.2. Equipo de análisis térmicos.

3.3.4.- Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La espectroscopía de infrarrojo (IR) involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula o sólido. En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas; la

multiplicidad de las vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción característico de los grupos funcionales que están presentes en la muestra y la configuración global de la misma.

Los instrumentos IR de transformada de Fourier (IR-TF) permiten detectar y medir todas las longitudes de onda simultáneamente. Tienen una mayor velocidad y sensibilidad, mayor poder de concentración de luz, mayor exactitud en la calibración de la longitud de onda, diseño mecánico más sencillo y la eliminación de los problemas de dispersión de luz y emisión de IR.

Se han medido los espectros de las muestras en la región del infrarrojo intermedio, entre 4000 y 450 cm^{-1} , utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum One equipado con una fuente de radiación láser He/Ne con la longitud de onda (λ) de 632,8 nm (*Fotografía 3.3*). Este equipo está conectado a un ordenador que utiliza el software Spectrum para registrar el espectro. Se registraron 12 barridos para mejorar la relación señal/ruido con una resolución nominal de 4 cm^{-1} . Se efectúa un registro del espectro de fondo que elimina las interferencias con la atmósfera.

Para la medida de las muestras ha sido utilizada la técnica de la pastilla de KBr. Esta técnica implica mezclar las muestras finamente molidas con polvo de bromuro de potasio (KBr) y comprimir la mezcla a suficiente presión para producir un disco transparente. El KBr se vuelve muy plástico a altas presiones y fluye hasta formar un disco claro [23].



Fotografía 3.3. Espectrómetro FT-IR.



Fotografía 3.4. Prensa de preparación de las muestras.

La molienda y el mezclado se realizaron en un mortero de ágata, con una relación de masa muestra:KBr de 1:300, aproximadamente. A continuación, en una prensa se aplicó una presión de 8 T/cm², formando unas pastillas aptas para su medición en el espectrofotómetro (*Fotografía 3.4*).

3.3.5.- Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción son gráficas del equilibrio entre la cantidad de sustancia adsorbida frente a la presión del gas de la sustancia sin adsorber, medida a temperatura constante. Las isotermas de adsorción-desorción con nitrógeno a -196°C proporcionan información sobre la superficie específica y la porosidad de las muestras.

Inicialmente, las muestras son sometidas a una desgasificación haciendo pasar durante dos horas una corriente de nitrógeno a una temperatura de 110°C en el equipo Micromeritics FlowPrep 060 Sample Degass System (*Fotografía 3.5*).

Seguidamente, las isotermas se registraron en el equipo Micromeritics Gemini VII 2390T (*Fotografía 3.6*). El equipo registra la isoterma haciendo uso del software Micromeritics Gemini VII Windows[®] Software.



Fotografía 3.5. Desgasificador



Fotografía 3.6. Equipo de Adsorción-Desorción

3.3.6.- Degradación Fotocatalítica

Se estudió la efectividad de la fotocatalisis de las birnesitas OH y SG siguiendo la degradación del 4-nitrofenol a medida que avanza el tiempo. Asimismo, se hizo un seguimiento sobre la degradación de la molécula mediante la aplicación únicamente de radiación UV, comprobando así la eficacia de las dos muestras.

Para ello, se introduce en el fotorreactor una disolución de 4-nitrofenol de una concentración de 25 ppm en 750 ml de agua y, en el caso del estudio de la efectividad de los fotocatalizadores, 500 mg de muestra de birnesitas. Se toman muestras en diferentes intervalos de tiempo hasta que la reacción tiene lugar durante un total de cuatro horas.

El equipo utilizado para la reacción fue un fotorreactor MPDS photonCABINET de Peschl Ultraviolet (*Fotografía 3.7*). Sus componentes son:

- Cabina de pared doble de acero inoxidable con interruptor principal, puerta, cubierta con una bisagra autobloqueante, toma de aire y llave para conexión a la unidad de extracción in situ.
- Lámpara de luz UV.



Fotografía 3.7. Fotorreactor



Fotografía 3.8. Espectrofotómetro UV-Vis.

Mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) se sigue la concentración de 4-nitrofenol a medida que avanza el tiempo y la reacción tiene lugar. Se realiza un barrido de 200-400 nm en un

espectrómetro Thermo Electron Helios Gamma (*Fotografía 3.8*), donde la molécula tiene su pico máximo de absorción. Mediante la Ley de Lambert-Beer se relacionan los datos de absorbancia de la molécula con su concentración.

3.3.7.- Espectrometría de Masas

El espectrómetro de masas es un equipo que produce partículas cargadas eléctricamente, constituidas por iones completos e iones fragmentarios procedentes de una molécula original, capaz de separarlos de acuerdo a su relación de masa/carga (m/z).

El espectro de masas es único para cada compuesto, con lo que se puede utilizar con fines de caracterización e identificación. Haciendo uso de esto, es posible analizar el mecanismo de degradación del 4-nitrofenol y sus posibles subproductos [24].

Estos análisis se realizaron en el Servicio Análisis Elemental, Cromatografía y Masas de la Universidad de Salamanca con el equipo HPLC Agilent 1100 acoplado a un detector de ultravioleta y a un espectrómetro de masas Agilent Trap XCT.

4. Resultados

4.1.- Análisis Químico Elemental

El resultado del análisis químico elemental está recogido en la **Tabla.4.1**. La fórmula de las birnesitas ha sido calculada a partir de los porcentajes en masa y está referida a una estequiometría MnO_2 . La cantidad de agua se ha calculado a partir de los análisis termogravimétricos, que están recogidos en el **Apartado 4.3**.

Tabla 4.1. Resultado del análisis químico elemental y cálculo de las fórmulas para las dos birnesitas preparadas.

Muestra	K*	Mn*	Fórmula**
SG	21,64	31,87	$\text{K}_{0,954}\text{MnO}_2 \cdot 0,36 \text{H}_2\text{O}$
OH	11,65	50,22	$\text{K}_{0,326}\text{MnO}_2 \cdot 0,98 \text{H}_2\text{O}$

**% en masa, ** referida a MnO_2*

Se observa una mayor relación K/Mn en la síntesis del método sol-gel. El método de preparación es el responsable de esta diferencia, ya que mediante esta síntesis se parte de Mn(VII) que se reduce a un estado de oxidación de +3,046; mientras que por el método de oxidación, se lleva el Mn(II) a un estado de oxidación +3,674, influyendo así en la fijación del catión K^+ . La síntesis sol-gel también presenta una menor hidratación que el método de oxidación, propio del proceso de calcinación al que ha sido sometida, donde se elimina más agua adsorbida que mediante el secado de la birnesita OH.

4.2.-Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X de las muestras de birnesita sintetizadas por ambos métodos se recogen en la **Figura 4.1**.

Como se ha comentado anteriormente, la birnesita presenta una difracción basal en torno a 7 \AA , apareciendo la reflexión 002 a $3,5 \text{ \AA}$. La reflexión basal aparece en la muestra SG a $7,0 \text{ \AA}$ y en la muestra OH a $7,2 \text{ \AA}$, lo que verifica que ambas muestras se corresponden con la estructura de las birnesitas. Se puede observar una ligera variación entre estos picos, debida a un diferente grado de

hidratación, relacionada con la cantidad de K en cada muestra (**Tabla 4.1**). En ambas muestras, la reflexión (002) aparece a 3,6 Å. Las muestras SG y OH también tienen un máximo a 2,5 Å y 2,4 Å, respectivamente.

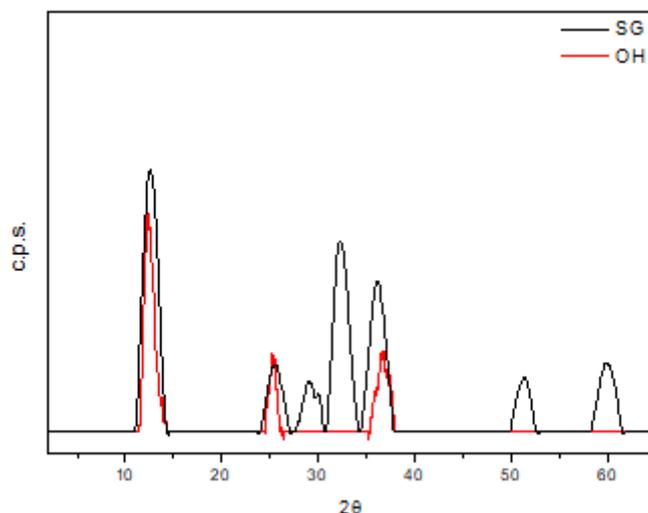


Figura 4.1. Diffractograma de rayos X de las muestras SG y OH.

En la birnesita SG se observan varios picos adicionales, de lo que se deduce la presencia de impurezas debido a la preparación por el método sol-gel, en particular por la etapa de calcinación, que produce otros óxidos de manganeso. El tamaño de los picos y el número de reflexiones indican la poca cristalinidad que presentan las muestras, siendo la muestra SG más cristalina.

4.3.- Análisis Térmicos

En las **Figuras 4.2 y 4.3** se incluyen los diagramas de análisis térmicos, termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD), de las muestras SG y OH. Se pueden observar en cada caso varias pérdidas de masa asociadas a reacciones endotérmicas y exotérmicas.

En la **Figura 4.2** hay dos pérdidas de masa endotérmicas consecutivas, aproximadamente desde 25°C hasta 100°C y desde 100°C hasta 150°C, con pérdidas totales de 2% y un 3%, respectivamente. Ambos procesos se asignan a la pérdida del agua adsorbida a la superficie y en la interlámina de las birnesitas. A continuación, se produce una pérdida del 4%, entre 300°C y 450°C, en una reacción exotérmica, que debe corresponder a la eliminación de restos de glucosa ocluidos en la estructura del sólido, a pesar de la calcinación a la que la muestra había sido previamente sometida.

Posteriormente, en el intervalo de temperatura 425°C-675°C, la masa disminuye lentamente un 2%, y lo mismo sucede en los últimos 200°C, con una pérdida de nuevo cercana al 2%. Estas etapas se deben a la deshidroxilación final de la estructura, destacando un leve efecto endotérmico a los 700°C. El proceso de deshidroxilación conlleva transformaciones de fase, pudiéndose formar estructuras intermedias metaestables, lo que puede resultar en estructuras tipo túnel de óxido de manganeso.

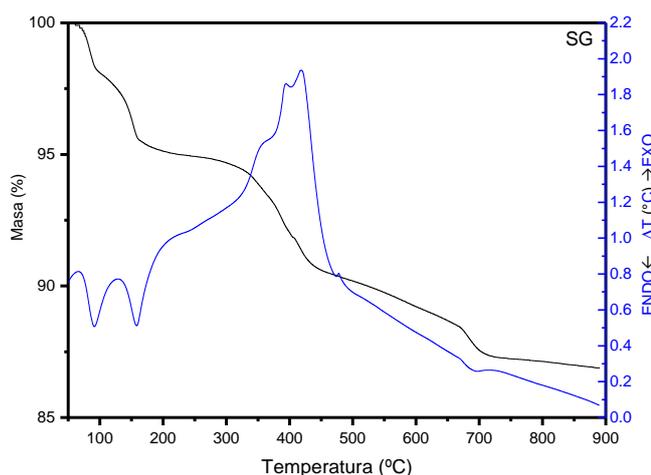


Figura 4.2. Análisis térmicos de la muestra SG.

Los análisis térmicos de la muestra OH se ofrecen en la **Figura 4.3**. Se observa un menor número de pérdidas de masa que en el caso anterior, aunque el porcentaje de pérdida es considerablemente mayor. La primera pérdida de masa tiene lugar hasta los 200°C, indicando el ATD que se corresponde con una reacción endotérmica, con un pequeño hombro. Esta primera pérdida de masa supone un 15% aproximadamente respecto a la masa inicial del sólido, y debe corresponder a la eliminación del agua adsorbida, el hombro hacia mayores temperaturas indica la presencia de moléculas de agua unidas con más fuerza.

Por último, desde 200°C hasta 900°C se percibe una lenta pérdida de masa que corresponde al 3%, con un leve efecto exotérmico a 510°C. Al igual que en el caso anterior, la pérdida de masa es asignable a la deshidroxilación de la estructura, mientras que el efecto exotérmico puede ser debido a una oxidación parcial del Mn, con la formación de las fases intermedias metaestables y de las estructuras tipo túnel antes comentadas [25].

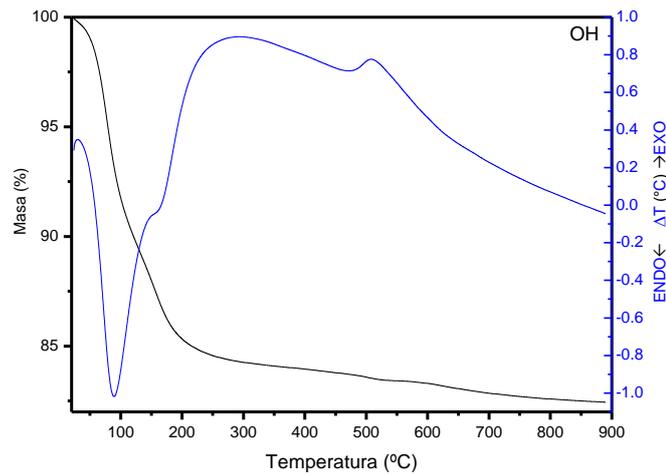


Figura 4.3. Análisis térmicos de la muestra OH.

En la **Tabla 4.4** se resumen los resultados expuestos anteriormente sobre los análisis térmicos de las muestras SG y OH.

Tabla 4.2. Resultados de análisis térmicos

Muestra	T	T*	Δm^{**}
SG	25-100	100 (mín.)	2
	100-150		3
	300-425	175(mín.)	4
	425-675	425(máx.)	2
	675-700		1
	700-900	700(mín.)	1
OH	0-200	90(mín.)	15
	200-900	510(máx.)	3

**Temperatura de los mínimos o máximos en las curvas DTA **Porcentaje de pérdida de masa.*

4.4.-Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Los gráficos resultantes de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de ambas muestras están representados en la **Figura 4.4**. En ellos son apreciables las mismas bandas, prácticamente sin variación respecto a su posición.

La banda más intensa en los dos casos es la que se sitúa a 3440 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión O-H de las moléculas de agua interlaminares y adsorbidas. La banda de menor intensidad a 1630 cm^{-1} también es debida a la presencia de moléculas de agua, en este caso se atribuye a su deformación angular H-O-H.

Alrededor de los 510 cm^{-1} se localiza un conjunto de bandas prominentes que se vinculan con las vibraciones Mn-O de los octaedros que forman las láminas. El pico estrecho situado aproximadamente a 425 cm^{-1} identifica a la birnesita respecto al resto de estructuras formadas por óxidos de manganeso.

Por último, hay que mencionar las pequeñas bandas en torno a los 2800 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones C-H pertenecientes a materia orgánica [26]. Son más intensas en la muestra SG, que como se ha visto en los análisis térmicos puede contener pequeñas cantidades de glucosa ocluidas en su estructura. En el caso de la muestra OH, las pequeñas bandas observadas pueden ser debidas a la contaminación de la muestra durante su manipulación.

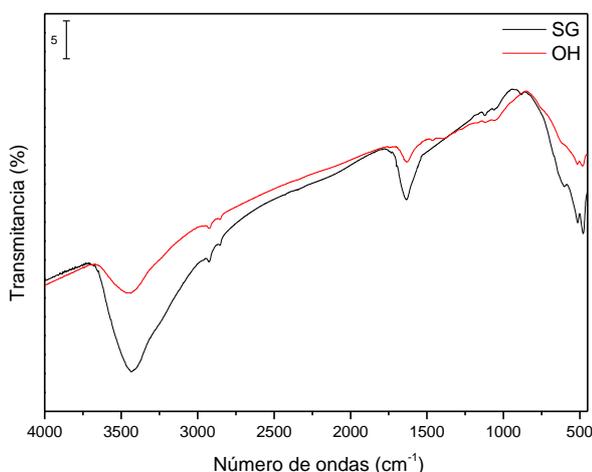


Figura 4.4. Espectro FT-IR de las muestras de birnesita SG y OH.

4.5.- Superficie Específica y Porosidad

Se han caracterizado las propiedades texturales de las birnesitas preparadas por medio de sus isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C . Las isotermas obtenidas están representadas en la **Figura 4.5** y los resultados derivados de ellas están recogidos en la **Tabla 4.4**.

Ambas isothermas se clasifican como Tipo II según la IUPAC. Es el tipo representativo de un adsorbente no poroso o macroporoso, donde puede producirse una adsorción sin restricciones en monocapa-multicapa. Por tanto, se asume que la adsorción sucede en las caras externas de las láminas y que el gas no tiene acceso a la región interlaminar, ocupada por cationes K^+ . El punto de inflexión de la curva indica la etapa en la cual la monocapa se completa y comienza la adsorción de la multicapa, situado aproximadamente a una presión relativa (p/p^0) de 0,5.

Las dos muestras presentan un bucle de histéresis de tipo H3, siguiendo también la clasificación de la IUPAC. Sin embargo, se puede apreciar una gran diferencia en estos bucles según el método con el que han sido sintetizadas las muestras: La birnesita SG presenta un pequeño bucle, mientras que en la birnesita OH este es más ancho y engloba una región más amplia de presión relativa. Este tipo de histéresis se observa en agregados no rígidos en forma de láminas, dando lugar a poros con forma de lámina [27,28]. En la muestra SG la isoterma es reversible a presión relativa inferior a 0,5, mientras que en el caso de la muestra OH, la bajísima cantidad de nitrógeno adsorbido lleva a un error importante en la determinación de los últimos puntos de desorción, llevando a una isoterma “absurda” en su tramo final.

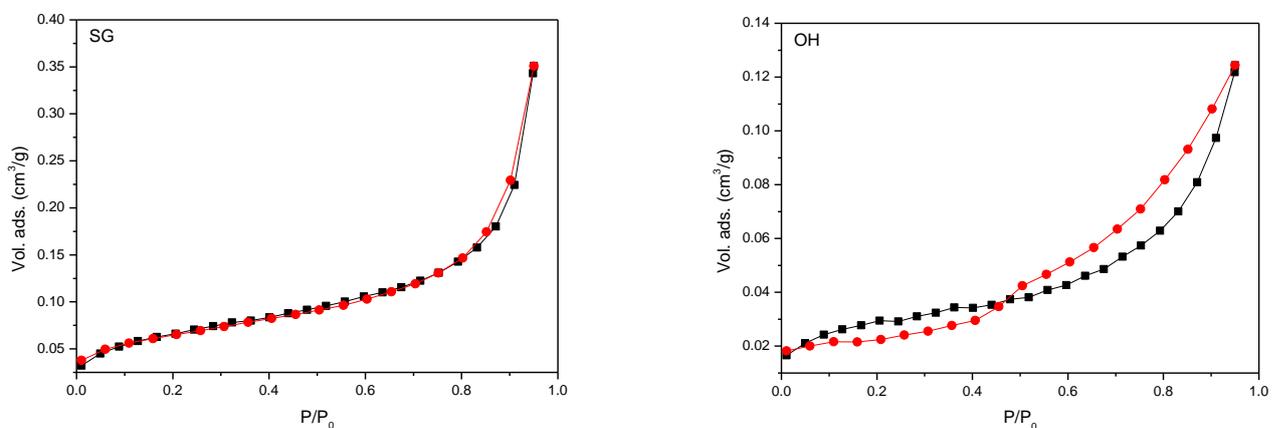


Figura 4.5. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ de las muestras SG y OH.

Mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) se ha calculado la superficie específica de las muestras. Esta superficie específica es escasa en ambas muestras, como se muestra en la **Tabla 4.3**. Estos datos concuerdan con que el nitrógeno no pueda acceder a la región interlaminar, así como con la sinterización de las partículas en la calcinación necesaria para la obtención de la muestra SG y probablemente también durante el proceso de desgasificación en ambas muestras.

Tabla 4.3. Superficie específica de las muestras preparadas.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)
SG	5	5
OH	2	2

4.6.-Fotodegradación de 4-nitrofenol

El estudio de la actividad fotocatalítica frente al contaminante 4-nitrofenol se ha abordado mediante tres tipos de experimentos:

- Fotólisis (degradación efectuada por la luz UV únicamente, sin presencia de catalizador).
- Actividad de las birnesitas SG y OH en la oscuridad (en ausencia de luz).
- Fotocatálisis (aplicando luz UV y en presencia de las birnesitas SG y OH).

De esta manera, se ha podido comprobar si efectivamente las birnesitas favorecen la reacción de fotodegradación de la molécula contaminante y cuál sería el método más adecuado para la preparación de la birnesita.

En la **Figura 4.6** están representadas la fotólisis del 4-nitrofenol, la acción de las birnesitas en la oscuridad y la fotocatalisis mediante el empleo de luz UV y las muestras de birnesita. La fotólisis produce la eliminación del contaminante de manera exponencial, siendo capaz de eliminar alrededor de un 60% de la cantidad inicial de la molécula en la primera media hora y un total de un 90% tras 240 minutos.

En la oscuridad (**Figura 4.6 (a)**), las birnesitas eliminan rápidamente un alto porcentaje del contaminante, en torno al 50% la muestra SG y hasta un 85% la OH, pero tras los primeros minutos de contacto la concentración del contaminante se mantiene estable. No es esperable la fotodegradación del 4-nitrofenol en condiciones de oscuridad, por lo que su eliminación será debida a su adsorción por los sólidos, ya que este proceso retira al contaminante de la disolución acuosa, por lo cual no es detectado por espectrofotometría. Resulta llamativo que la adsorción sea tan elevada teniendo en cuenta los bajos valores de superficie específica de ambas birnesitas, por lo que la adsorción puede estar controlada por la interacción entre el grupo –OH de la molécula y los

caciones de las birnesitas. También debe tenerse en cuenta que la concentración del contaminante en la disoluciones es siempre baja.

La **Figura 4.6 (b)** muestra la reacción que se produce cuando se agregan los catalizadores a la disolución y se aplica luz UV. En el caso de la birnesita SG, se observa que apenas hay variación en la actividad respecto al experimento en la oscuridad, presentando prácticamente el mismo comportamiento respecto a la eliminación de 4-nitrofenol, por lo que la actividad catalítica de esta muestra es muy baja. Por el contrario, la muestra OH presenta una mejoría de la eliminación en todo el intervalo de tiempo considerado. En particular, la eliminación del contaminante es total a partir de 150 minutos de reacción. Lógicamente, la mayor eliminación respecto a los experimentos antes realizados será debida a la fotodegradación catalizada por la birnesita.

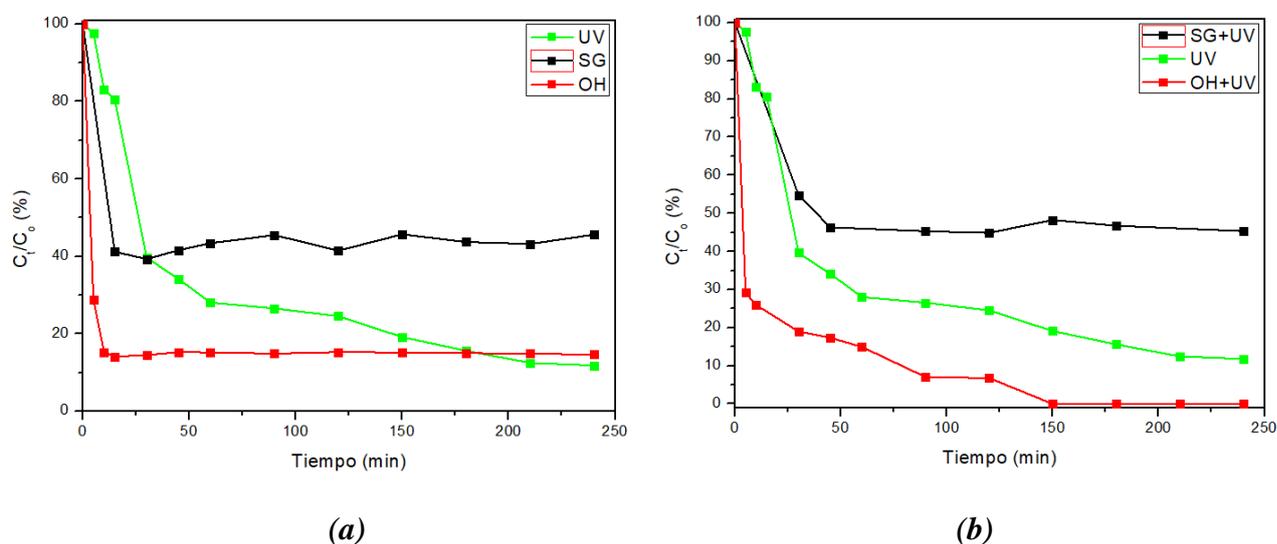


Figura 4.6. Eliminación del 4-nitrofenol por las birnesitas SG y OH en la oscuridad(a) y en presencia de luz UV (b). Los resultados de la fotólisis se ofrecen a efectos comparativos en ambas gráficas.

En consecuencia, se puede indicar que la birnesita preparada por el método de oxidación con H_2O_2 en medio básico actúa como fotocatalizador en la reacción de degradación de la molécula contaminante 4-nitrofenol. El comportamiento de la muestra SG es considerablemente peor, probablemente por la etapa de calcinación que conlleva la preparación de dicha muestra, que originó la presencia de una importante cantidad de impurezas de otros óxidos de manganeso, que parecen ser menos activos en fotocatalisis que la birnesita. El comportamiento no parece estar afectado por la mayor cantidad de Mn(III) que debe existir en la muestra SG.

4.7.- Espectrometría de Masas

Se ha investigado la evolución de la reacción y la naturaleza de los productos originados haciendo uso de la espectrometría de masas. Se tomaron varias muestras a diferentes tiempos de reacción de las disoluciones sometidas a fotocatalisis en presencia de SG y OH. Igualmente, se analizó el espectro de la disolución de p-nitrofenol sin degradar, además de la disolución resultante tras fotólisis durante cuatro horas.

En el espectro de la disolución original de p-nitrofenol (*Figura 4.7*) aparece el pico molecular a una relación masa/carga de 140,1 correspondiente a la molécula protonada. Se observan dos picos relativamente intensos a m/z 162 y 225, que sugieren, respectivamente, la adición de algún grupo a la molécula o su dimerización, aunque justificar estas masas resulta complicado.

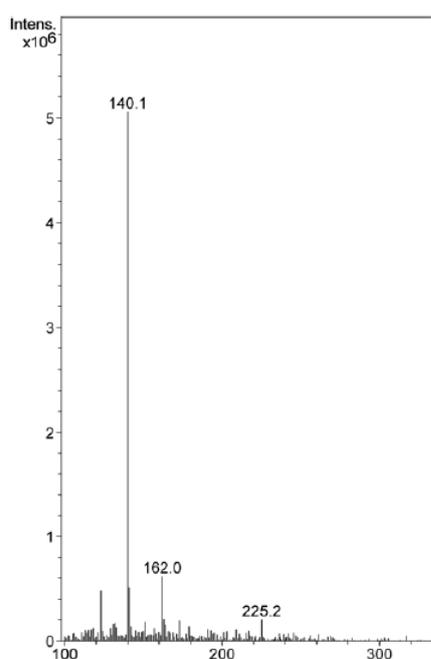


Figura 4.7. Espectro de masas del 4-nitrofenol

Después del proceso de fotólisis durante 4 horas (*Figura 4.8*) el pico molecular aparece con pequeña intensidad, en este caso, centrado a 140,9. El pico más intenso aparece a 153,9, cercano al esperado para la hidroxilación del nitrofenol para formar nitrocatecol, aunque este compuesto tiene una masa molecular de 155,1, y por tanto su ion aparecería a m/z 156, con dos unidades de diferencia respecto al valor observado. Esto sugiere que una vez formado el difenol, se oxide a la

correspondiente diquinona, en el presente compuesto tendría que ser en las posiciones 1,2, las únicas que permitirían que los dobles enlaces de las quinonas estuvieran conjugados. El pico bastante intenso a 138,0 parece deberse a una deshidroxilación del compuesto con pico a 153,9, y el proceso contrario justificaría el siguiente pico en intensidad, que aparece a 169,8. De igual modo, se pueden observar otras señales achacables a las fragmentaciones de la molécula y a la formación de moléculas más grandes por combinación de los fragmentos producidos con los fragmentos aromáticos que queden en disolución, o productos de degradación de los posibles dímeros y polímeros. En estudios sobre la fotólisis de esta molécula se han identificado iones de tetrahidrobenceno o ácido 2-nitro-butanodioico, que podrían corresponderse con los picos a 166,7 y 189,9 [29].

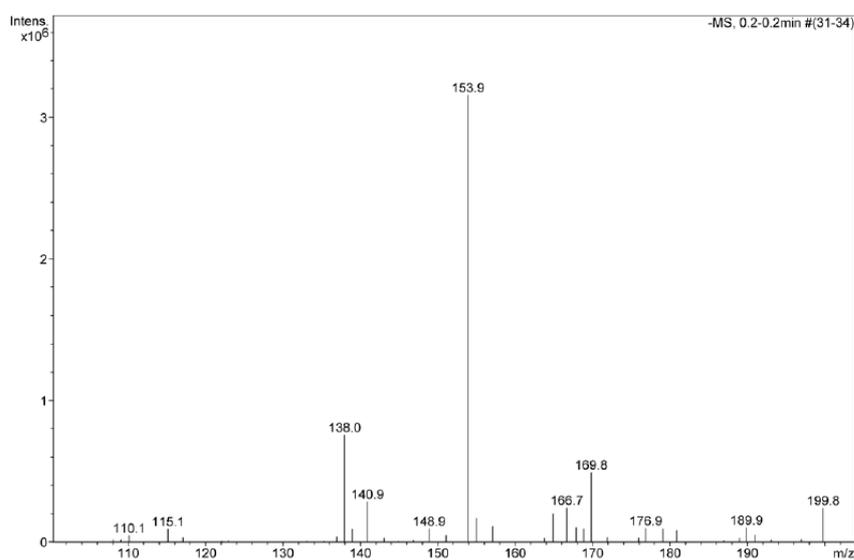
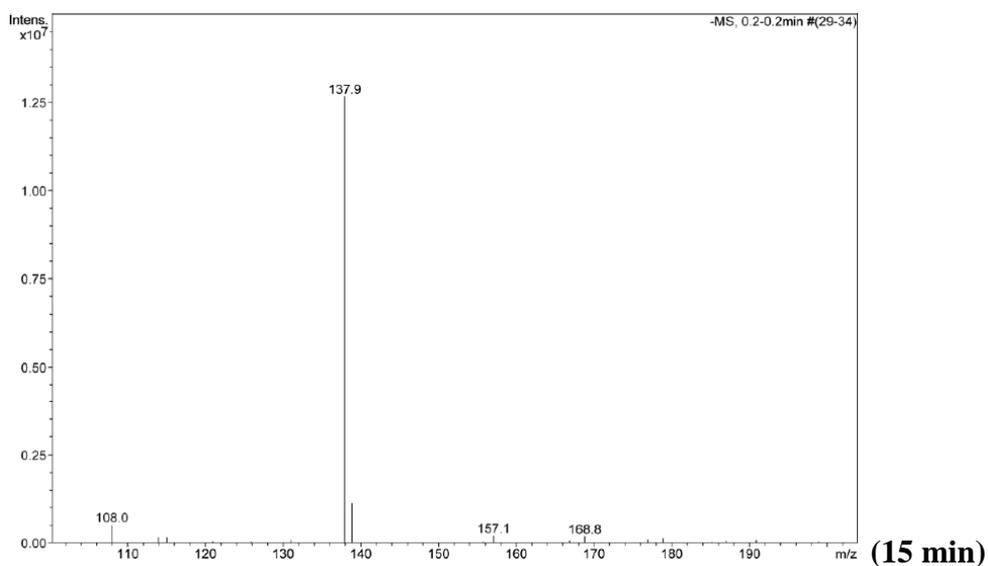
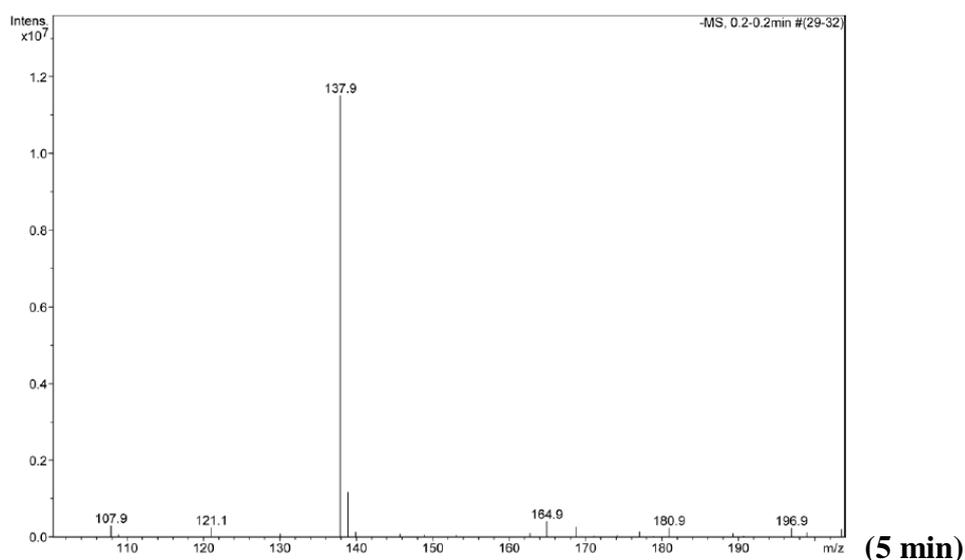
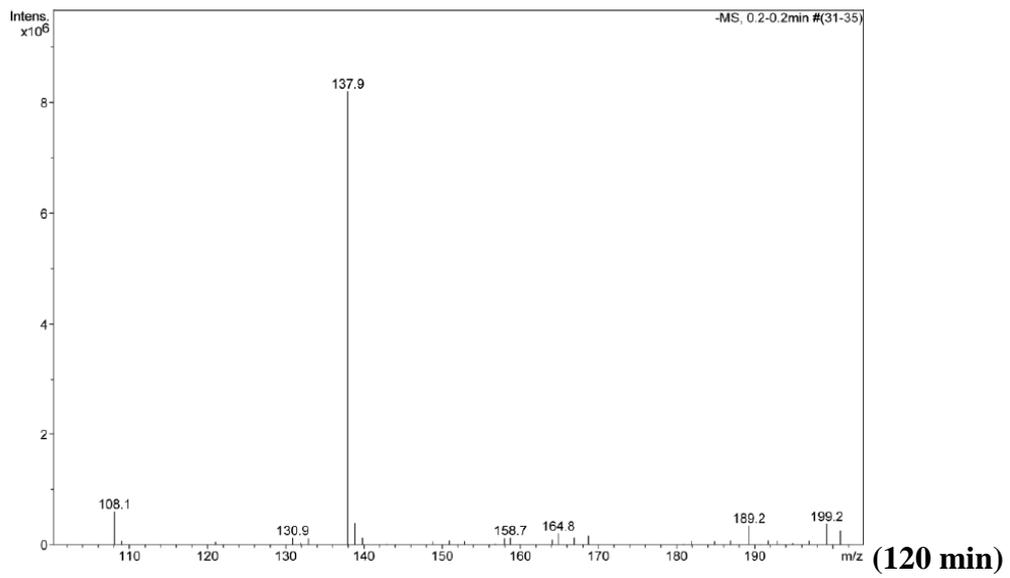
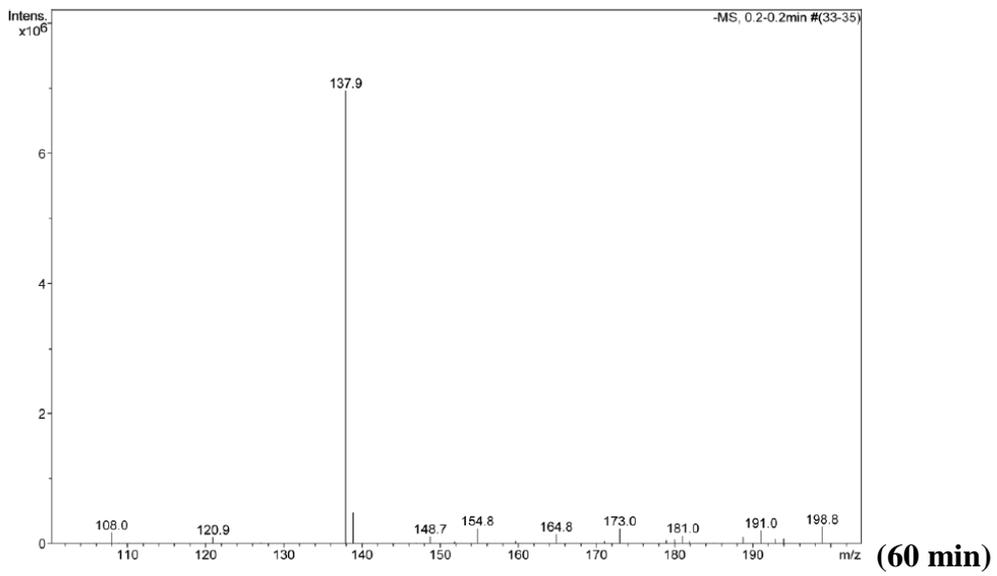
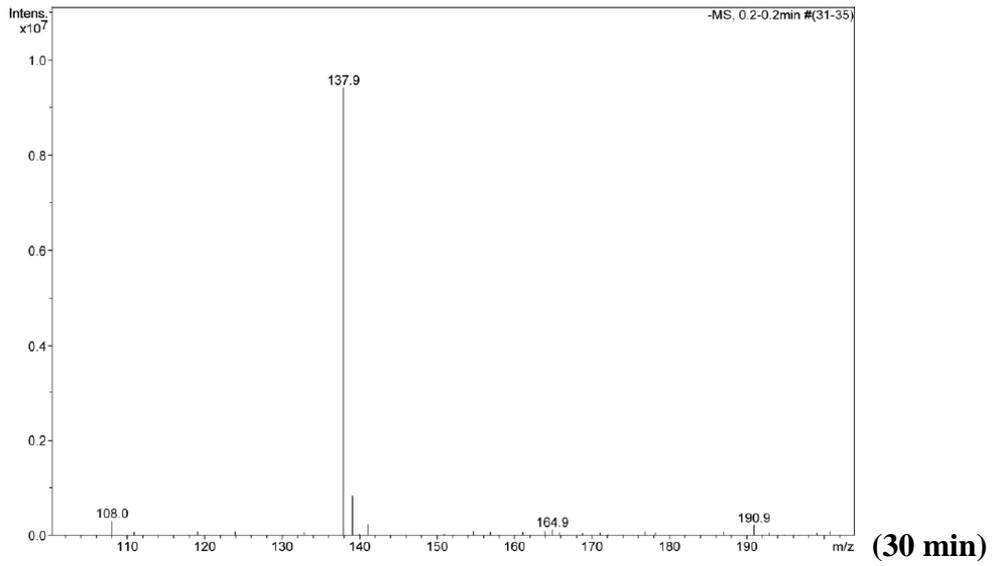


Figura 4.8. Espectro de masas de la disolución resultante tras fotólisis durante 240 min.

En cuanto a la fotocatalisis utilizando la birnesita SG (**Figura 4.9**), las disoluciones obtenidas a distintos tiempos de tratamiento muestran espectros muy similares. En todos ellos se observa como principal el pico situado a $m/z=137,9$. Su intensidad disminuye de forma notable a partir de 30 minutos de tratamiento, hasta que se estabiliza a partir del minuto 180. La degradación del nitrofenol se sucede en dos pasos, una rápida ruptura del grupo aromático a través de la adición de un radical $\bullet\text{OH}$ y la oxidación de las cadenas alifáticas, que transcurre con mayor lentitud. La primera etapa comienza con la formación de nitrocatecol y su oxidación formando derivados tales como la benzoquinona con una $m/z=108$ que aparece en el espectro hasta el minuto 180. Aparecen diferentes picos debidos a productos de degradación, cuyo comportamiento es opuesto al del pico

molecular, como ocurre con el pico a $m/z=121$, probablemente asociado a la eliminación de un oxígeno, o a $m/z=181$, posiblemente originado a una captación de un fragmento NO_2^+ [15,30]. Esto resulta coherente con el avance de la reacción y la eliminación progresiva de la molécula contaminante. Existe una correlación entre estos espectros y la desaparición de nitrofenol observada en la *Figura 4.6*.





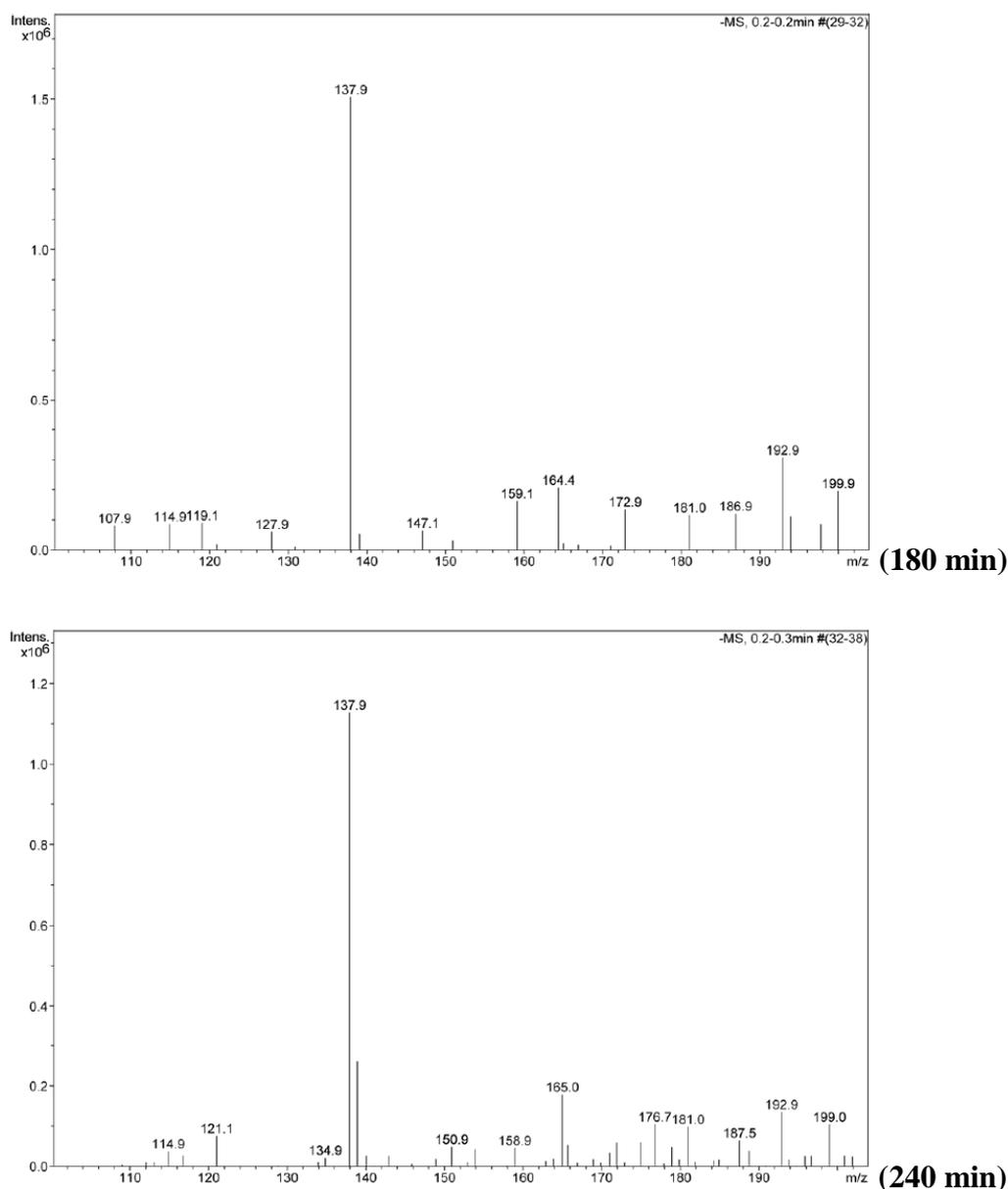
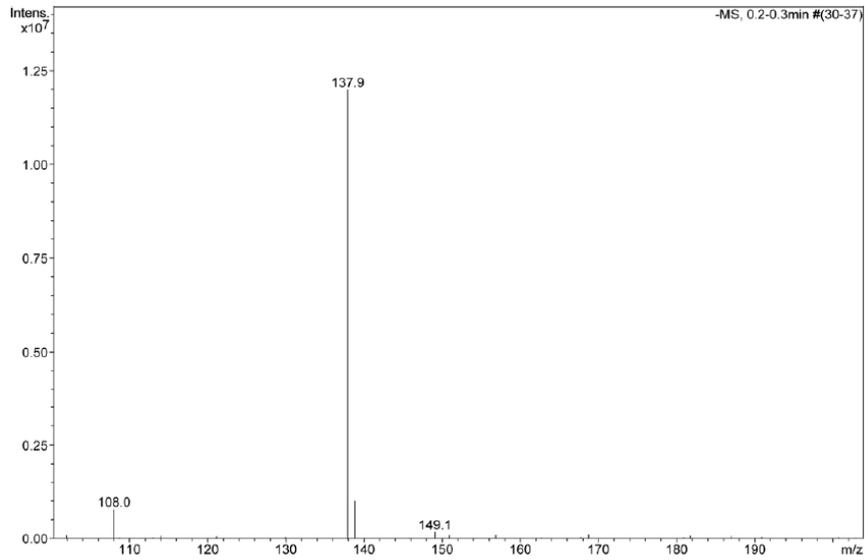


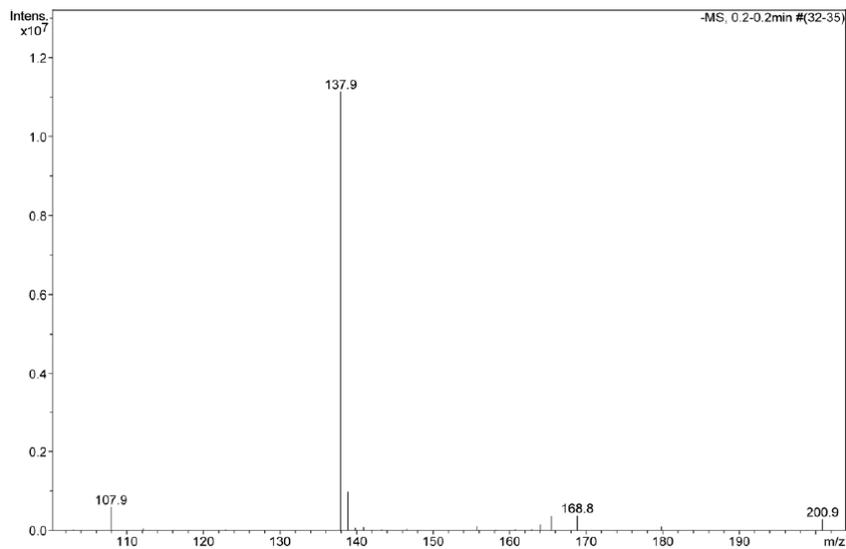
Figura 4.9. Espectros de masas de las disoluciones resultantes tras fotocatalisis con birnesita SG durante los tiempos indicados.

El progreso de la reacción se observa más claramente al usar como catalizador la birnesita OH (Figura 4.10). De nuevo, el pico a m/z 137,9 es el más intenso tras tiempos cortos de reacción. Posteriormente, la intensidad de este pico disminuye notablemente, habiendo otros picos que alcanzan mayor intensidad. En todos los casos son varias las señales que aparecen, con intensidades similares, y variando en función del tiempo. Todo esto confirma la degradación del nitrofenol y la progresiva desaparición de la molécula inicial, pero confirma también que la molécula inicial no se mineraliza de forma rápida, sino que se transforma en diferentes intermedios, como se ha comentado anteriormente, con masa menor o mayor que la molécula inicial. Aunque estos

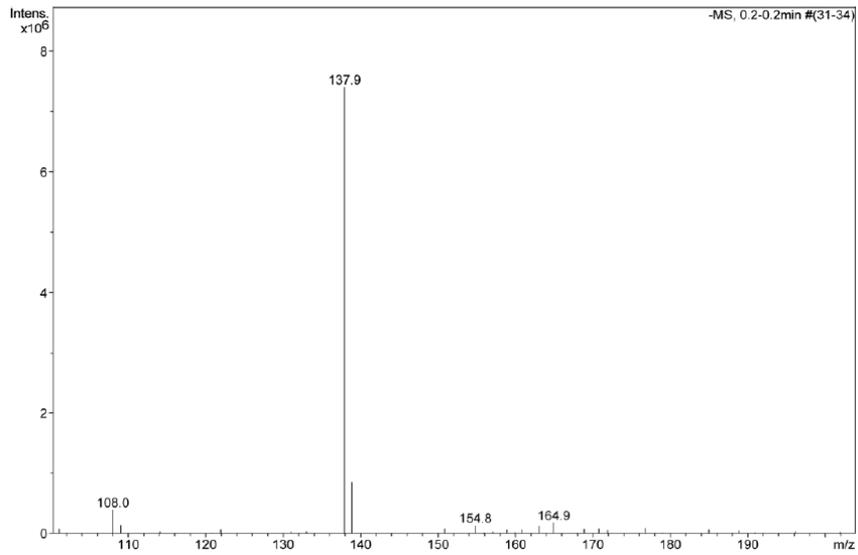
intermedios no produzcan señal en el espectro UV de las disoluciones, están presentes en las mismas, y su degradación es bastante lenta, pudiendo en algunos casos ser también intermedios contaminantes.



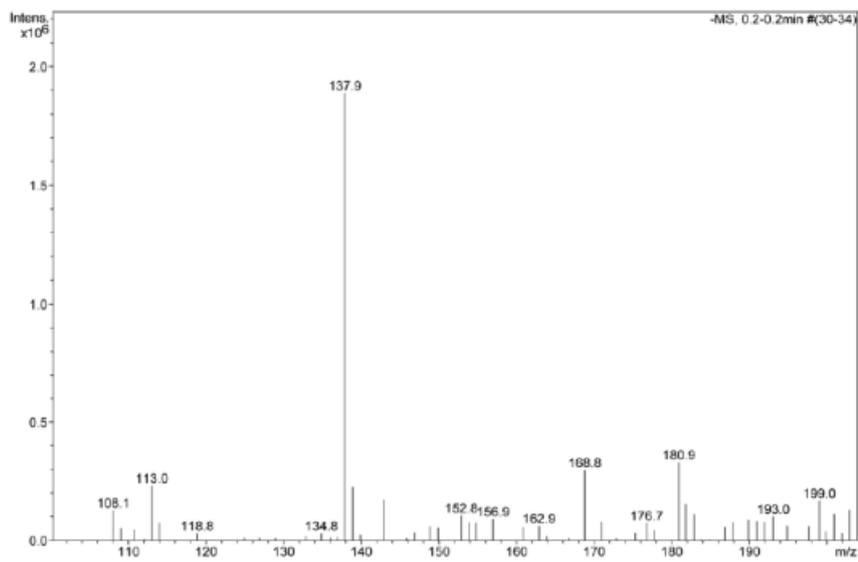
(5 min)



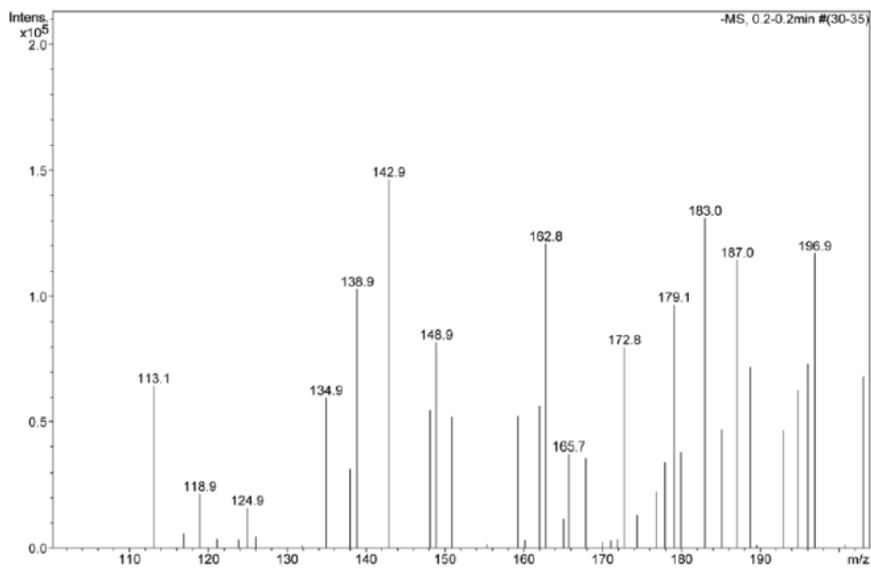
(15 min)



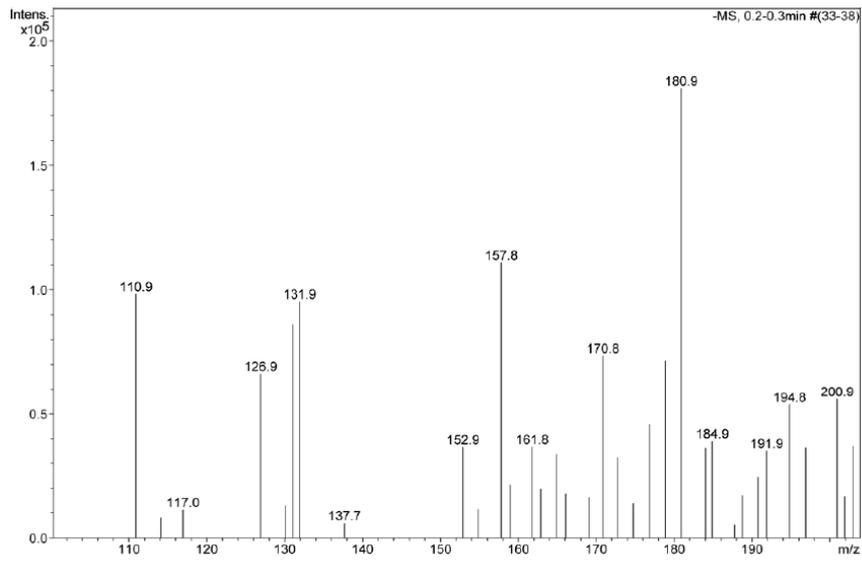
(30 min)



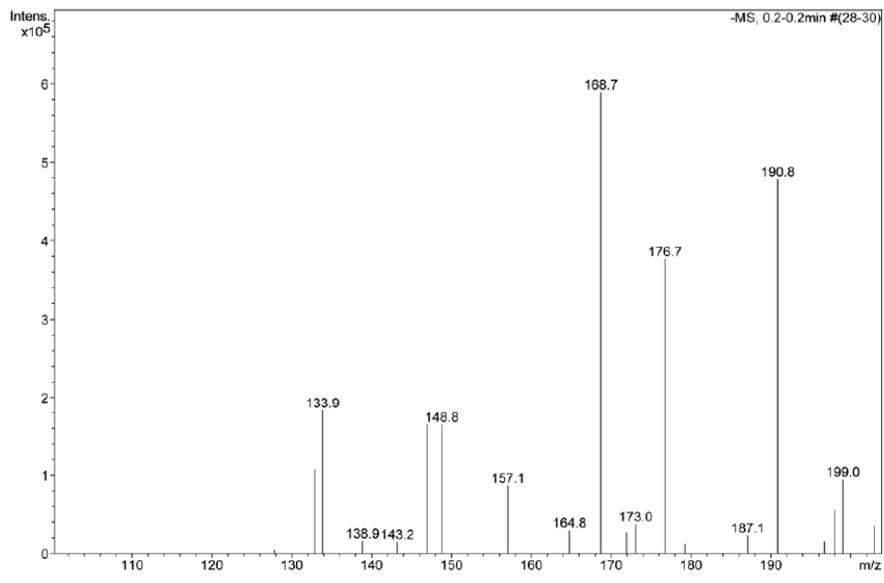
(60 min)



(120 min)



(180 min)



(240 min)

Figura 4.10. Espectros de masas de las disoluciones resultantes tras fotocatalisis con birnesita OH durante los tiempos indicados.

5. Conclusiones

Como resultado de la realización de este Trabajo de Fin de Grado se pueden señalar una serie de conclusiones finales:

1. Se han preparado óxidos de manganeso con estructura birnesita con K^+ interlaminar mediante los métodos de síntesis sol-gel y oxidación de H_2O_2 en medio básico.
2. Se ha confirmado la estructura tipo birnesita y se han estudiado sus propiedades mediante diversas técnicas de caracterización.
3. Las birnesitas han mostrado su eficacia como fotocatalizadores en la degradación de la molécula de 4-nitrofenol.
4. La birnesita sintetizada mediante el método de oxidación de H_2O_2 en medio básico ha demostrado una eficacia superior a la sintetizada mediante el método sol-gel, respaldada por los datos obtenidos mediante la medida de la concentración de 4-nitrofenol tras la fotocatalisis y los análisis de masas.
5. La molécula contaminante de 4-nitrofenol se degrada formando diferentes fragmentos, cuya toxicidad deberá ser estudiada.

6. Bibliografía.

- [1] L.H.P. Jones y A.A. Milne. Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshir, Scotland. *Mineral. Mag.*, **31** (1956) 283-288.
- [2] S. Ching, D.J. Petrovay, M.L. Jorgensen y S.L. Suib. Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 883-890.
- [3] O. Prieto, V. Rives. Preparación y caracterización de óxidos de manganeso no estequiométricos. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **39** (2000) 233-238.
- [4] V.A. Drits, E. Silvester, A.I. Gorshkov y A. Manceau. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *Am. Mineral.*, **82** (1997) 946-961.
- [5] E. Silvester, A. Manceau y V.A. Drits. Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: II. Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. *Am. Mineral.*, **82** (1997) 962-978.
- [6] B.J. Aronson, A.K. Kinser, S. Passerini, W.H. Smyrl y A. Stein. Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties of Magnesium Birnessite and Zinc Chalcophanite Prepared by a Low-Temperature Route. *Chem. Mater.*, **11** (1999) 949-957.
- [7] N.-H. Wang y S.-L. Lo. Preparation, characterization and adsorption performance of cetyltrimethylammonium modified birnessite. *Appl. Surf. Sci.*, **299** (2014) 123–130.
- [8] B. Lanson, V.A. Drits, Q. Feng y A. Manceau. Structure of synthetic Na-birnessite: Evidence for a triclinic one-layer unit cell. *Am. Mineral.*, **87** (2002) 1662-1671.
- [9] C. L. Lopano, P. J. Heaney, J. E. Post, J. Hanson y S. Komarneni. Time-resolved structural analysis of K- and Ba-exchange reactions with synthetic Na-birnessite using synchrotron X-ray diffraction. *Am. Mineral.*, **92** (2007) 380-387.

- [10] S. Franger, S. Bach, J.Farcy, J.-P. Pereira-Ramos y N. Baffier. Synthesis, structural and electrochemical characterizations of the sol-gel birnessite $\text{MnO}_{1.84} \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$. *J. Power Sources*, **109** (2002) 262-27.
- [11] L. Athouël, F. Moser, R. Dugas, O. Crosnier, D. Bélanger y T. Brousse. Variation of the MnO_2 Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na_2SO_4 Electrolyte. *J. Phys. Chem.*, **112** (2008) 7270–7277.
- [12] Z.-H. Liu, L. Kang, K. Ooi, Y. Makita y Q. Feng. Studies on the formation of todorokite-type manganese oxide with different crystalline birnessites by Mg^{2+} -templating reaction. *J. Colloid Interf. Sci.*, **285** (2005) 239-246.
- [13] Q. Feng, K. Yanagisawa y N. Yamasaki. Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures. *J. Porous Mater.*, **5** (1998) 153-162.
- [14] A.M. Abakumov, J. Haderman, G. Van Tendeloo, M.L. Kovba, Y.Y. Skolis, S.N. Mudretsova, E.V. Antipov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, N. Tristan, R. Klingeler y B. Büchner. $[\text{SrF}_{0.8}(\text{OH})_{0.2}]_{2.526} [\text{Mn}_6\text{O}_{12}]$: Columnar Rock-Salt Fragments Inside the Todorokite-Type Tunnel Structure. *Chem. Mater.*, **19** (2007) 1181-1189.
- [15] D. Rajamanickam y M. Shanthi. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process. *Arab. J. Chem.*, **9** (2016) 1858–1868.
- [16] H. Cao y S. L. Suib. Highly Efficient Heterogeneous Photooxidation of 2-Propanol to Acetone with Amorphous Manganese Oxide Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 5334-5342.
- [17] B.J. Deibert, J. Zhang, P.F. Smith, K.W. Chapman, S. Rangan, D. Banerjee, K. Tan, H. Wang, N. Pasquale, F. Chen, K.B. Lee, G.C. Dismukes, Y.J. Chabal y J. Li. Surface and Structural Investigation of a MnO_x Birnessite-Type Water Oxidation Catalyst Formed under Photocatalytic Conditions. *Chem. Eur. J.*, **21** (2015) 14218–14228.
- [18] B.A. Pinaud, Z. Chen, D.N. Abram y T.F. Jaramillo. Thin Films of Sodium Birnessite-Type MnO_2 : Optical Properties, Electronic Band Structure, and Solar Photoelectrochemistry. *J. Phys. Chem.*, **115** (2011) 11830–11838.

- [19] S. T. Wong y S. Cheng. Synthesis and characterization of pillared buserite. *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 1165-1172.
- [20] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service. Toxicological Profile for Nitrophenols: 2-Nitrophenol, 4- Nitrophenol. (1992).
- [21] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch. Fundamentos de Química Analítica. Thomson (2005).
- [22] C. Klein, C. S. Hurlbut, Jr., Manual de Mineralogía, basado en la obra de J. D. Dana. Reverté S.A. (1996).
- [23] H.H. Willard, L.L. Merritt, Jr., J.A. Dean, F.A. Settle, Jr. Métodos Instrumentales de análisis. Grupo Editorial Iberoamérica (1991).
- [24] W.L. Jolly. The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds. Waveland Press, Inc. (1991).
- [25] P. Le Goff, N. Baffier, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos y R. Messina. Structural and electrochemical characteristics of a lamellar sodium manganese oxide synthesized via sol-gel process. *Solid State Ionics*, **61** (1993) 309-315.
- [26] R.M. Potter y G.R. Rossman. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.*, **64** (1979) 1199-1218.
- [27] S. Lowell y J.E. Shields. Powder Surface Area and Porosity. Chapman y Hall, Londres (1984).
- [28] Elaine M. McCash. Surface Chemistry. Oxford (2001).
- [29] L. Wei, H. Zhu, X. Mao y F. Gan. Electrochemical oxidation process combined with UV photolysis for the mineralization of nitrophenol in saline wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, **77** (2011) 18-25.
- [30] A. Di Paola, V. Augugliaro, L. Palmisano, G. Pantaleo y E. Savinov. Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols. *J. Photochem. Photobiol. A*, **155** (2003) 207–214.

ABSTRACT

The purpose of this work is to eliminate the pollutant 4-nitrophenol presented in the water through the use of birnessites as photocatalysts for its degradation. Potassium birnessites have been synthesized by two different procedures: Sol-Gel and Oxidation. In this way, the comparison of its composition, properties and degradation activities is possible, for which the use of several techniques has been necessary.

Introduction

Birnessite was discovered by L.H.P. Jones and A. A. Milne in 1956 in Birness, Aberdeenshire, Scotland. X-Ray diffractometry revealed that natural birnessite, which showed the composition $(\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Mn}_7\text{O}_{14}\cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$, matched with $\delta\text{-MnO}_2$ structure synthesized by McMurdie in 1944.

Birnessite can be found in soils, mineral deposits and marine nodules, as well as be produced artificially. It is formed by layers of $[\text{MnO}_6]$ octahedra sharing edges and in its interlayer regions water molecules and alkaline cations are accommodated, just as *Figure 1* shows. Its stoichiometry is described as $\text{A}_x\text{MnO}_{2-y}\cdot z\text{H}_2\text{O}$; where A is the interlayer cation (may be H^+), and the variable values are: $x=0.2\text{-}0.7$; $y=0.16$; $z=0.4\text{-}0.8$. However, this stoichiometry could change according to the different interlayer cations. To get a neutral charge, oxidation state in Mn (IV) is reduced to Mn(III), even to Mn (II). Depending on all of this, Mn oxidation state is between 3.6 and 3.8. Most authors believe its unit cell is monoclinic.

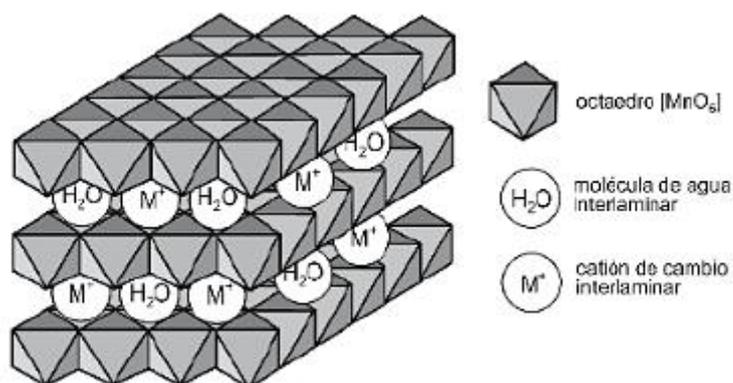


Figure 1. Birnessite structure.

The interlayer distance between $[\text{MnO}_6]$ octahedral layers is conditioned by the hydration and the type of interlayer cation. The typical distance is 7\AA , although it can be 10\AA in samples too much hydrated, which are called buserites, and $5.5\text{--}5.6\text{\AA}$ in dehydrated birnessites. In **Figure 2** all that structures are collected.

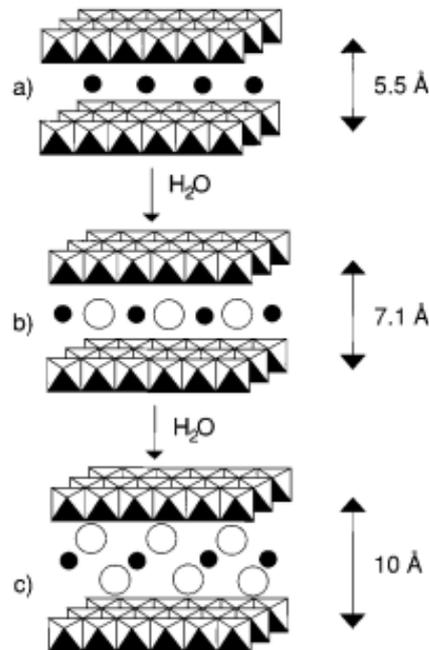


Figure 2. Birnessite phases: a) Dehydrated birnessite, b) Birnessite, c) Buserite.

Due to the wide variety of birnessite types and their different properties there are multiple possible applications, such as in rechargeable batteries, supercapacitors and as catalysts and photocatalysts in red-ox reactions.

Photocatalysis is launched by lighting a catalyst semiconductor with a higher energy than its band gap. The radiation generates electrons (e^-) in valence band and holes (h^+) in conduction band, which allow red-ox reactions. Manganese cations from $[\text{MnO}_6]$ octahedral layers give rise to their photocatalytic properties in birnessite-type solids. Manganese can change its oxidation state easily, and Jahn-Teller distortion in Mn^{3+} makes weaker and longer bonds in Mn-O. The instability in structure, the unsaturated oxygen and the octahedral cations act as catalysis promoters. Interchangeable ions increase its catalytic capacity in heterogeneous process.

Experimental section

Sol-Gel synthesis: A solution containing KMnO_4 (0.27M) in 100ml of water was poured over 70 ml of water containing glucose (+) (0.4M), getting a relation Glucose/K of 1.04. Shaking by 20 seconds a brown suspension of birnessite was formed. The exothermic reaction produced a sol, which became a brown gel. While the gel was forming, the excess of water must be eliminated. It was dried in an oven until a xerogel formed and then it was calcined for 2 hours at 400°C to retire the organic matter. CO_2 is eliminated by making a soufflé effect in the sample. It has been washed by centrifugation and it was left to dry in the oven. This sample is called SG.

Oxidation by H_2O_2 in alkali medium synthesis: A solution of H_2O_2 3% in volume and KOH (0.6 M) in 100 ml of water was poured into a solution containing $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0,3 M) in 50 ml of water. The relation K/Mn in the final solution is 4. It was shaken and afterwards a black suspension rested for an hour. The sample was washed by centrifuging it and dried in an oven. H_2O_2 produced manganese oxidation and K^+ cations were incorporated in the interlayer space, synthetizing the OH sample.

Characterization techniques:

For the characterization of birnessite samples SG and OH the next techniques have been employed:

- **Elemental Chemical Analysis:** It provided the amount of manganese and oxygen elements in both samples in order to determine their stoichiometry.
- **X-ray diffraction:** It allowed to confirm the birnessite structure in the samples and to determine their basal spaces.
- **Thermal Analyses:** Thermogravimetric (TG) and differential thermal analyses (DTA) were used to establish the physics properties of the birnessite structure depending on temperature, such as dehydrations or phase changes.

- Infrared Spectrometry: By means of examining which wavelength's infrared radiation is absorbed by the solids, the modes of vibration can be studied, thus functional groups in the solids and their configuration can be identified.
- N₂ Adsorption-Desorption: Adsorption-Desorption isotherms of nitrogen at 77 K (-196°C) are graphics showing the amount of adsorbed gas depending on pressure of non-adsorbed N₂. In that way specific surface area and porosity can be determined.
- Ultraviolet photoreactor: The photodegradation of the organic pollutant 4-nitrophenol using SG and OH birnessites as a function of time, until 4 hours, was studied by using the photoreactor. Moreover, concentrations of the organic compound were followed by ultraviolet-visible spectrometry.
- Mass spectroscopy: Employing this technique 4-nitrophenol and its degraded fragments can be analysed by generating different ions and separating them by their mass/charge ratios. It has been used to identify the degradation mechanism and possible 4-nitrophenol subproducts.

Results and conclusions

Birnessites samples and their efficiency as photocatalysts as well as the degradation of 4-nitrophenol were studied by the techniques previously explained. These studies lead to the following conclusions:

1. Manganese oxides with birnessite-type structure have been successfully synthesized by sol-gel method and oxidation by H₂O₂ in alkali medium. Potassium cations along with water molecules are situated in the interlayer region.
2. Characterization techniques have confirmed birnessite structure in both samples, with basal spaces around 7Å. The properties of the samples were also studied.
3. Birnessites samples were effective to photocatalyse 4-nitrophenol degradation and cause a better degradation than by using only ultraviolet light.

4. Sample synthesized by H_2O_2 oxidation under basic conditions method has proved a superior efficacy than sol-gel sample. Data recorded by ultraviolet photoreactor and mass spectrometry have shown that there is any trace of 4-nitrophenol after 150 minutes.
5. 4-nitrophenol is degraded to different fragments, some of them identified in the mass spectra. Those fragments could be also pollutant and hazardous, so it is necessary to study their toxicity.