



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“DEGRADACIÓN DE FENOL Y 2,4-DICLOROFENOL UTILIZANDO UN
COMPOSITO HIDROTALCITA-TIO₂”**

**OPCIÓN I:
TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:
ECHEVERRÍA CAJERO JOSUE
No. CONTROL:
09280988**

**ASESOR:
DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS**

**CO ASESOR:
DR. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DE 2019



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, 12/ abril / 2019.

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
D.I.Q.B-340-398/2019

ING. MIGUEL ÁNGEL TERRAZAS MAGAÑA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
PRESENTE

Por medio de la presente, le comunico que la Comisión Revisora designada para analizar el Trabajo Profesional, Opción I: **TESIS PROFESIONAL**, denominado: "DEGRADACIÓN DE FENOL Y 2,4-DICLOROFENOL UTILIZANDO UN COMPOSITO HIDROTALCITA-TIO₂", que presenta el C. JOSUÉ ECHEVERRÍA CAJERO, con No. de Control 09280988, pasante de la carrera de INGENIERÍA QUÍMICA, para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesarias para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE
"Educación, Integridad y Ciencia"

Maria Sonia Mireya Martínez
DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ
GALLEGOS
Asesor

Julio César González Juárez
DR. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ
Co-Asesor

Esthela Mejía Zarate
M. en C. ESTHELA MEJÍA ZARATE
Revisora

Nicolás Flores Álamo
DR. NICOLÁS FLORES ÁLAMO
Revisor

MFMQ/stt

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
RECIBIDO
30 MAY 2019
OFICINA DE APOYO A LA TITULACIÓN



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, 30 / mayo / 2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TRABAJO PROFESIONAL

C. JOSUÉ ECHEVERRÍA CAJERO
PASANTE DE LA CARRERA DE
INGENIERÍA QUÍMICA

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica, dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó, con respecto a su trabajo profesional en la OPCIÓN I: TESIS PROFESIONAL, con el tema denominado: "DEGRADACIÓN DE FENOL Y 2,4-DICLOROFENOL UTILIZANDO UN COMPOSITO HIDROTALCITA-TIO₂". La División de Estudios Profesionales concede su autorización para que proceda la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"


ING. MIGUEL ÁNGEL TERRAZAS MAGAÑA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
PROFESIONALES



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE
ESTUDIOS PROFESIONALES

MATM*mppd*



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

Esta tesis está dedicada a:

Dios por permitirme llegar hasta esta etapa de mi carrera profesional, por bendecirme y darme las fuerzas para culminar este proyecto, por guiarme por el buen camino y haberme rodeado de personas tan especiales.

Un especial agradecimiento a la Dra. María Sonia Mireya Martinez Gallegos por todo el soporte y apoyo brindado durante este proyecto, por el conocimiento, enseñanza y tiempo que se tomó para que esta investigación culminara, al Tecnológico Nacional de Mexico por ser mi alma máter.

A mi padre Alfredo Echeverria Salazar quien con su esfuerzo, dedicación y trabajo, me ha permitido cumplir una meta más en la vida, por inculcarme todos esos valores y enseñarme a no rendirme a pesar de las adversidades que se presenten.

A mi esposa Sandra Aimeé Montes de Oca Velazquez por su apoyo incondicional y por ser un pilar importante durante mi vida, gracias por todos los consejos y por el amor tan sincero que has demostrado durante todos estos años que hemos estado juntos, te agradezco infinitamente todo lo que has hecho por mí y en especial por el hijo tan hermoso que me diste Mateo Echeverria Montes de Oca, ustedes son el motor e inspiración para seguir adelante.

RESUMEN

La contaminación del agua superficial y subterránea generalmente proviene de las actividades antropogénicas, por lo que las investigaciones enfocadas a mitigar estos problemas medioambientales se han incrementado. El fenol y sus derivados son compuestos identificados como algunos de los contaminantes más persistentes en el agua, aun en muy bajas concentraciones son altamente tóxicos para los organismos vivos que habitan en ella. La fotocatálisis es una técnica que se han probado para reducir las concentraciones de fenol en muestras acuosas, a través de la degradación del mismo. Esta técnica requiere del uso de un fotocatalizador como el TiO_2 , el cual promueve la generación de pares electrónicos y presenta una buena actividad fotocatalítica, pero es difícil separarlo en una solución acuosa. Las aguas residuales industriales contienen muchos contaminantes orgánicos e inorgánicos, tales como compuestos fenólicos, metales pesados y colorantes. Los compuestos fenólicos son considerados fuente fundamental de contaminación ya que son perjudiciales para la salud humana. Su presencia incluso en concentraciones muy bajas, en efluentes industriales, supone graves peligros para el medio ambiente por el riesgo de su posible inclusión a los ciclos naturales; por tanto se hace necesaria su eliminación o reducción hasta concentraciones tolerables.

En este trabajo se propone el uso de la fotocatálisis para reducir la concentración de fenol y 2,4-diclorofenol en solución, utilizando un material compuesto hidrotalcita y TiO_2 . La hidrotalcita es un material utilizado como adsorbente, se separa con facilidad en solución acuosa y tendría la función de ser un soporte para el TiO_2 permitiendo su separación de soluciones acuosas.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua	4
1.2 Fenol.....	5
1.2.1.1 Obtención	6
1.2.1.2 Clorofenoles.....	7
1.2.1.3 Aplicaciones industriales.....	7
1.2.1.4 Impacto ambiental.....	8
1.2.1.5 Métodos actuales de tratamiento de fenol.....	10
1.3 Óxido de titanio (TiO ₂).....	10
1.3.1 Isopropóxido de titanio	12
1.3.2 Materiales compuestos	12
1.3.3 Arcillas	13
1.3.4 Clasificación.....	14
1.4 Hidrotalcita.....	14
1.4.1 Síntesis de hidrotalcitas por el método de sol-gel	17

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Diagrama de flujo del método	18
2.2.1 Preparación o síntesis.....	19
2.2.2 Tratamiento térmico de las hidrotalcitas.....	20
2.2.3 Impregnación de la hidrotalcita con isopropóxido de titanio IV	20
2.3 Caracterización de los materiales	20

2.3.1 Espectrofotometría infrarroja.....	20
2.3.2 Análisis termogravimétrico.....	21
2.4 Pruebas de degradación con fenol.....	21
2.4.1 Determinación de fenol	21
2.4.2 Experimentos de fotodegradación con fenol	22

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los materiales sintetizados.....	24
3.1.1 Análisis termogravimétrico	24
3.1.2 Análisis infrarrojo FTIR.....	28
3.2 Pruebas de fotodegradación de fenol.....	29
3.2.1 Cuantificación de fenol.....	29
3.2.2 Fotodegradación del fenol.....	29
3.2.2.3 Fotodegradación con hidrotalcita	31
Conclusiones	35
Referencias	36

Índice de Figuras

Figura 1.4.1 Estructura de la hidrotalcita	15
Figura 1.4.2 Secuencias de apilamiento ABCABC o ABAB en la hidrotalcita.....	17
Figura 3.1 Diagramas TGA y DTA DE (a) hidrotalcita (HS) y (b) hidrotalcita calcinada (HSC).....	25
Figura 3.2 Diagramas TGA y DTA de (a) hidrotalcita impregnada con TiO_2 y (b) TiO_2 a partir de isopropóxido de titanio	26
Figura 3.3 Diagrama TGA y DTA del TiO_2 P25 Evonik Degussa.....	27
Figura 3.4 Espectro FTIR para HS, HSC y HSC- TTiO_2	28
Figura 3.5 Curva de calibración para la determinación de la concentración de fenol	29
Figura 3.6 Fase oscura sin material, con lámpara y sin aire.....	30
Figura 3.7 Fase oscura sin material, sin lámpara con aire.....	31
Figura 3.8 Con HSC- TTiO_2 sin lámpara con aire.....	32
Figura 3.9 Con HSC- TTiO_2 sin lámpara y sin aire.....	33
Figura 3.10 Con HSC- TTiO_2 con lámpara y con aire.....	34

INTRODUCCIÓN

Actualmente existe un creciente interés mundial por encontrar métodos eficientes para el tratamiento de los contaminantes presentes en el agua, entre los que se encuentran el fenol y sus derivados, que son considerados como algunas de las sustancias más tóxicas para todos los seres vivos, además de ser altamente persistentes. El fenol está presente en el agua como resultado del escurrimiento de plaguicidas u otros compuestos que han sido aplicados intencionalmente al suelo, también debido a emisiones relacionadas con procesos de manufactura como la “preparación de resinas sintéticas, colorantes, medicamentos, plaguicidas, curtientes sintéticos, sustancias aromáticas, aceites lubricantes y solventes o la producción de energía y el tratamiento de aguas”. Por otro lado, compuestos fenólicos clorados producen complejos con olor y sabor desagradables. La cloración de fenoles no sólo acentúa sus propiedades organolépticas, sino también sus efectos tóxicos. En México, la descarga a los ríos de aguas residuales tanto de origen residencial como industriales es un problema histórico; esta situación se agrava debido a la permisividad gubernamental a nivel federal, estatal y municipal, así como a la falta de cumplimiento de las normas vigentes de descarga (NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996) que toman en cuenta pocos criterios de contaminación y los criterios internacionales que no identifican sustancias específicas en el agua. El Estado de México, y en específico el Valle de Toluca, es una zona donde el no cumplimiento de la norma es muy frecuente en términos de saneamiento, las estadísticas de dicho cumplimiento son engañosas ya que, cuando se habla de aumentar el porcentaje de agua residual tratada, los planes gubernamentales solo se refieren al agua colectada en los sistemas formales de alcantarillado municipal y que reciben tratamiento, pero no consideran las descargas industriales (CONAGUA, 2013). En el caso de las aguas residuales de origen industrial solo el 19.3% recibe tratamiento dentro de las industrias que las generan, según datos oficiales, pero muy pocas de las plantas en las que se llevan a cabo estos tratamientos, cuentan con un proceso terciario porque implican un diseño específico adecuado a las características de cada descarga. El TiO_2 es un fotocatalizador muy sensible a la luz y también es un semiconductor ampliamente utilizado en los procesos de fotodegradación, se sintetiza en laboratorio y su rendimiento es alto, además resulta inofensivo a la salud y tiene la ventaja de no interactuar con todos los compuestos presentes en el agua, convirtiéndolo en un material muy eficiente en la degradación de compuestos orgánicos como lo es el fenol.

En este trabajo se desarrolla un material híbrido tanto con las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 y las adsorbentes de la hidrotalcita. La hidrotalcita es una arcilla aniónica con estructura laminar que presenta una alta área superficial y una estructura mesoporosa lo que la ha convertido en un material ampliamente utilizado para la remoción de contaminantes presentes en el agua. Aprovechando las características estructurales y morfológicas de la hidrotalcita, se pretende sintetizar un nuevo material con propiedades fotocatalíticas para la degradación del compuesto orgánico fenol.

En el capítulo 1 se describen los problemas que ocasiona la calidad del agua en la humanidad, cuáles han sido los principales factores que lo ocasionan y su clasificación; se habla principalmente del fenol como contaminante en el agua, sus características y propiedades físico-químicas, así como el proceso con el cual se obtiene, se menciona cuáles son las aplicaciones industriales de este compuesto y en donde se encuentran principalmente, el impacto ambiental que genera y los métodos actuales del tratamiento del fenol.

En el capítulo 2 se describe la síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita por el método de sol-gel, el tratamiento que se le da al compuesto hidrotalcita previamente impregnado con TiO_2 , los diferentes análisis que se realizan para evaluar la fotodegradación del fenol, esto con el fin de saber que material resulta mejor para la degradación fotocatalítica de fenol.

En el capítulo 3 se presentan los resultados que muestran los diferentes comportamientos que tuvo el material, las diferentes pruebas que se realizaron en el laboratorio incluyendo gráficas para visualizar mejor el comportamiento de la fotodegradación del fenol, se muestran los valores obtenidos de acuerdo a las diferentes condiciones en los cuales estuvo presente el compuesto.

En las conclusiones se cierra la discusión de los resultados de caracterización obtenidos, acerca de la formación de estructuras tipo hidrotalcita en materiales sintetizados y la formación del composito hidrotalcita-TiO₂, además también se concluye acerca de cómo influyen las diferentes condiciones en el comportamiento de la degradación del composito y la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Al final se encuentran las referencias utilizadas para el desarrollo de este trabajo de tesis.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua

A lo largo de la historia, la calidad del agua ha sido un factor determinante del bienestar humano. Las enfermedades propagadas por agua contaminada con materia fecal diezmaron a la población de ciudades enteras. Actualmente, el agua insalubre contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando grandes problemas a las personas que se ven obligadas a utilizarlas para actividades antropogénicas. Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua la comparte ahora la presencia potencial de contaminantes químicos. Estos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de la actividad humana *“Manahan, 2003”*.

Desde la segunda guerra mundial se ha registrado un crecimiento continuo en la fabricación y el uso de productos químicos sintéticos. Muchos de estos productos han contaminado el agua superficial y también las aguas subterráneas. En la actualidad existen muchos esfuerzos científicos encaminados a resolver el problema de la contaminación del agua, así mismo se ha incrementado la información acerca del peligro que los contaminantes acuáticos representan para la salud humana, ya sea por exposiciones prolongadas en bajas concentraciones o por ingestión *“Manahan, 2004”*.

Los contaminantes se clasifican como físicos, químicos o biológicos. De entre estos los del tipo químico pueden dividirse en tres grupos; compuestos tóxicos que destruyen o inhiben la actividad biológica en el agua (originados por descargas industriales y agrícolas que incluyen metales pesados, productos biocidas y plaguicidas), materiales que afectan el balance de oxígeno en las aguas (sustancias que consumen y/o impiden el transporte de oxígeno y la contaminación térmica), y los sólidos suspendidos o disueltos en alta concentración que impiden el paso de luz *“Tebbutt , 2008”*.

1.2 Fenol

El fenol es un contaminante de tipo químico en el agua, es un alcohol aromático cuya fórmula molecular es C_6H_5OH o C_6H_6O (Puentes, 2015). Siendo un alcohol, el fenol se deriva de compuestos como el hidroperóxido de cumeno, ácido benzoico y clorobenceno. Este compuesto visualmente tiene un aspecto cristalino, de color amarillo o ligeramente rosado, presenta un olor característico dulce y alquitranado. La reactividad química del fenol es atribuida a su grupo fenilo, que reacciona con bases y ligeramente con algunos ácidos. Con bases, el fenol forma sales como los fenolatos, es sensible a agentes oxidantes generando productos como la hidroquinona, además de sufrir reacciones de sustitución electrofílica como halogenación y sulfonación. Estas propiedades hacen que el fenol en el ambiente reaccione con otros compuestos y de esta manera su estructura sea fácilmente alterada, convirtiéndole en un compuesto sumamente complejo y de difícil degradación “*Gholamreza et al., 2010*”. Los fenoles presentan una solubilidad moderada en agua debido que los grupos OH del fenol forman enlaces fuertes con los átomos de hidrogeno del agua, disminuyendo su solubilidad por la dificultad de romper y formar enlaces. “*Valera, 2006*”.

En la siguiente tabla 1 se resumen algunas características y propiedades físicas del fenol:

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de fenol “*Merck, 2013*”.

Propiedad	Parámetro
Masa molar	94,11 g/mol
Punto de Ebullición	181,1 °C
Punto de fusión	40,8 °C
Valor de pH	4,8 – 6,0
Densidad Relativa (agua = 1)	1,06
Solubilidad en agua, g/100 mL	7 (moderada)
Presión de vapor	0,2 hPa a 20°C
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	3,2
Punto de inflamación	79 °C
Temperatura de ignición	595 °C
Límite de explosión	1,3 - 9,5 %

Sus propiedades químicas están fuertemente influenciadas por la presencia del grupo hidroxilo junto al anillo aromático. La electronegatividad del grupo fenilo provoca una ligera acidez al grupo hidroxilo; el pKa a 25°C es 1.3×10^{-10} . El grupo hidroxilo en la molécula dota de una alta reactividad al grupo fenilo. Los átomos de hidrógeno en posiciones orto y para con respecto al grupo hidroxilo son altamente reactivos (orienta las sustituciones hacia esas posiciones); o sea, los hidrógenos en 2- y 4- son los primeros en ser sustituidos para formar el monoderivado para formar el monoderivado inicial, después el 2- 4- o el 2- 6- derivado, y finalmente el 2- 4- 6- triderivado, esto si las condiciones lo permiten. “*Caballero et al., 2000*”.

1.2.1.1 Obtención

El fenol fue aislado del alquitrán de hulla en 1834. Después de la primera guerra mundial adquirió mucha importancia y su producción natural fue remplazada por su síntesis. El fenol se forma en la descomposición de muchos compuestos oxigenados. Se encuentra entre los productos de la descomposición natural de las proteínas y entre los productos de la descomposición térmica de la hulla, la madera y los esquistos bituminosos. Muchos aceites del cracking del petróleo contienen fenol, y en la producción de aceites por hidrogenación de la hulla se forma fenol en cantidad considerable.

La descomposición de las cadenas laterales de un fenol sustituido bajo la influencia del hidrógeno da origen al fenol. La acción de la mayoría de las sustancias oxidantes sobre el benceno puede dirigirse para formar fenol. Algunos hidroperóxidos se deterioran casi cuantitativamente con formación del fenol y un compuesto de carbonilo. En la actualidad casi todo el fenol producido se obtiene por descomposición térmica de sustancias orgánicas más complejas (oxidación directa, sulfonación, cloración, procedimiento regenerativo y procedimiento del cumeno) o por hidroxilación del benceno “*Procesos industriales para la obtención del fenol, (s.f.)*”.

1.2.1.2 Clorofenoles

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas que se forman al agregar átomos de cloro (entre uno y cinco) al fenol, este es un compuesto aromático derivado del benceno, el hidrocarburo aromático más simple, que se forma al agregar un grupo hidróxido a un carbono para reemplazar un hidrógeno. Hay cinco tipos básicos de clorofenoles: mono[uno]clorofenoles; di[dos]clorofenoles; tri[tres]clorofenoles; tetra[cuatro]clorofenoles y penta[cinco]clorofenoles. En total, existen 19 clorofenoles diferentes. En este documento se explican ocho: 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,5-triclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,3,4,5-tetraclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol y 2,3,5,6-tetraclorofenol. A excepción del 2-clorofenol, que es un líquido a temperatura ambiente, todos los clorofenoles son sólidos. Los clorofenoles tienen un fuerte olor y sabor a medicina; su sabor se puede percibir en el agua aún a pequeñas concentraciones de partes por mil millones (ppb, por sus siglas en inglés) a partes por millón (ppm). Cantidades también muy pequeñas de clorofenoles pueden dar un sabor desagradable al pescado. Todos los componentes que se explican aquí son o fueron producidos para su venta comercial. Los clorofenoles de por lo menos 2 cloros han sido utilizados ya sea directamente como pesticidas o han sido convertidos en pesticidas. Asimismo, los clorofenoles, especialmente el 4-clorofenol, han sido usados como antisépticos. Además de su producción comercial, se pueden formar cantidades pequeñas de clorofenoles, especialmente los mono-y los diclorofenoles, cuando se desinfecta con cloro el agua residual o el agua para beber y están presentes ciertos contaminantes en el agua que va a ser tratada. También se producen durante la cloración de la pulpa de madera, en los procesos para la elaboración del papel. *“Agencia para sustancia tóxicas y el registro de enfermedades, 1999”.*

1.2.1.3 Aplicaciones industriales

Como sustancia pura se utiliza como desinfectante, también es utilizado para la preparación de numerosas cremas y jabón de afeitar debido a sus propiedades anestésicas. En medicina veterinaria se incluye como antiséptico, se emplea como agente de peptinación en pegamentos, como disolvente de extracción en la refinería y la producción de lubricante, y como agente de bloqueo para los monómeros de isocianato.

Como reactivo, el fenol se emplea en análisis químicos y en la petroquímica primaria intermedia. Su uso más grande es la producción de resinas fenólicas como resinas de fenol-formaldehído (baquelita) que son de bajo costo, resinas termoendurecibles aplicadas como adhesivo de madera empleado en construcción. Por reacción con acetona también se puede transformar en un bisfenol, un monómero utilizado para la fabricación de resinas epóxicas. El fenol se usa también para producir polímeros como el poliéster resistente a la corrosión y polioles de poliéster.

El fenol se puede convertir en alquifenoles, clorofenoles, anilina entre otros productos intermedios secundarios en la producción de tensoactivos, fertilizantes, explosivos, pinturas, textiles, caucho, antioxidantes y así sucesivamente. El fenol también es empleado para la síntesis de productos farmacéuticos, tales como la aspirina *“Arrighi, 2008”*.

1.2.1.4 Impacto ambiental

Los fenoles y sus derivados (clorofenoles) existen comúnmente en el medio ambiente, debido a las descargas industriales. Estos compuestos están presentes en colorantes, polímeros, medicamentos y otras sustancias orgánicas. La presencia de fenoles en los ecosistemas está relacionada con la producción y degradación de numerosos pesticidas; la generación de residuos industriales que son distribuidos a los desagües municipales; algunos fenoles también se forman como desechos durante el desarrollo de los procesos naturales.

Estos compuestos pueden estar sustituidos por átomos de cloro, pueden estar nitrados, metilados o alquilados. Tanto fenoles como catecoles son extremadamente dañinos para el ecosistema. Su acción toxica se debe a que son hidrófobos y tienen la capacidad de generar radicales libres y especies reactivas de oxígeno *“Michalowicz y Duda, 2007”*.

Naturalmente el fenol también se forma por la descomposición de materia orgánica. Sin embargo, la mayor cantidad de fenol es liberado al ambiente a causa de la actividad industrial y la comercialización de productos que lo contienen. El fenol es producto de la combustión de la gasolina, el cual pasa al agua y suelos desde el aire por deposición húmeda. Una vez en el suelo, se puede mover por lixiviación con ayuda de la lluvia, llegando a las aguas subterráneas. El fenol al ser descargado en cuerpos de agua representa riesgo frente a organismos acuáticos. En concentraciones de 5 a 25 mg/L puede ser tóxico y/o letal para los peces. En concentraciones bajas, el fenol no permanece ni en el aire, ni en el suelo o el agua superficial, esto se debe a que reacciona fotoquímicamente *"Montenegro, 2010"*.

La vida media de un contaminante es la cantidad de tiempo que tarde la mitad de la sustancia en degradarse. El fenol es ligeramente persistente en el agua, con una vida media de entre 2 a 20 días. Cerca de 26,3% de fenol termina en el aire, un 73,3% en aguas y aproximadamente el 0,2% en suelos y sedimentos acuáticos. Diversos fenoles se oxidan fácilmente a quinonas, los cuales pueden estar parcialmente reducidos de nuevo a fenoles dependiendo de la naturaleza redox del ambiente. A largo plazo, la exposición de estos contaminantes puede contribuir a la falta de biota en el lugar de la deposición. Con el fin de proteger el medio ambiente contra los efectos adversos del fenol, las aguas residuales que contienen este compuesto tóxico deben ser tratadas en un proceso eficaz que a su vez, sea benigno para el ecosistema *"Junglaus et al., 2008"*.

En México, la descarga a los ríos de aguas residuales tanto residenciales como industriales sin análisis ni tratamiento previo, es un problema histórico. Esta situación se agrava debido a la permisividad gubernamental a nivel federal, estatal y municipal, así como a la falta de cumplimiento de la normatividad en materia de agua, ya que las normas de descarga NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996 regulan de acuerdo con pocos criterios de contaminación como la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), criterios internacionales que no identifican sustancias específicas en el agua. *"Gholamreza et al., 2010"*.

1.2.1.5 Métodos actuales de tratamiento de fenol

Existen tecnologías para la eliminación de los contaminantes fenólicos en aguas residuales tales como extracción, incineración, tratamiento biológico, oxidación química, oxidación húmeda, la oxidación fotocatalítica y adsorción catalítica. Sin embargo hay pocos procesos adecuados para hacer frente a altas concentraciones del efluente producido. Una alternativa para la remoción de estos contaminantes es la adsorción “*Hongzhu et al., 2009*”.

Una gran variedad de adsorbentes tanto naturales como sintéticos han sido evaluados para la eliminación de sustancias orgánicas a partir de soluciones acuosas, la mayoría de ellos presenta algunas limitaciones como la capacidad de retención y un alto costo de preparación. Hoy en día son carbones activados considerados como los más eficaces adsorbentes orgánicos ya que poseen buenas áreas superficiales “*Bahdoda et al., 2009*”.

1.3 Óxido de Titanio (TiO₂)

El óxido de titanio es un compuesto cuya fórmula es TiO₂, es utilizado en los procesos de oxidación avanzada fotocatalizada para la eliminación de contaminantes orgánicos en el agua. En la naturaleza, el TiO₂ se presenta de distintas formas; rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). En general se ha encontrado que la tasa de degradación de la fase anatasa es mayor que la de rutilo “*Sivalingam et al., 2003; Medina et al., 2005; Ahmed et al., 2010*”.

El TiO₂ es un material adecuado para la fotocatalización heterogénea debido a su estabilidad química, es seguro biológicamente y su bajo costo, lo anterior aunado a un gran rendimiento fotocatalítico. Además es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV y presenta la ventaja de que no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos “*Hurum et al., 2003; Chong et al., 2009*”.

El TiO_2 suele aprovechar los rayos ultravioletas naturales (regiones cercanas a los 390 nm). La parte del espectro solar que se aprovecha en el proceso de fotocátalisis con TiO_2 es pequeño; al contrario que otras partículas semiconductoras que hacen uso de fracciones más grandes del espectro solar, además no se degradan en los ciclos catalíticos repetidos de los que constan la fotocátalisis heterogénea. Por estas razones, las suspensiones irradiadas con este fotocatalizador son el proceso más prometedor que existe para llevar a cabo la degradación de los contaminantes orgánicos para el tratamiento de aguas residuales “*Fernández et al., 2008*”.

Por ejemplo se ha estudiado la radiación fotocatalítica del TiO_2 para la degradación del nitrofenol y 2-propanol en solución acuosa encontrándose resultados favorables en la degradación de dichos complejos e incluso la remoción de los metales en la solución “*Carriazo et al., 2009*”.

La degradación fotocatalítica de fenol en las diferentes fases de anatasa, rutilo, y mixta de las partículas de TiO_2 se ha probado a diferentes condiciones de irradiación UV, demostrando que el TiO_2 en su fase anatasa pura mostró mayor actividad fotocatalítica que la fase mixta anatasa-rutilo. Sin embargo, la partícula de TiO_2 con una fracción específica de las fases mixtas de anatasa y de rutilo, tuvo mejor desempeño que el TiO_2 como anatasa pura “*Lin S et al., 2011*”.

En la actualidad la aplicación del TiO_2 está restringida a dos factores: coagulación y altos costos de filtración. Una alternativa para resolver estos problemas es cargar el TiO_2 sobre algunos soportes tales como se ha hecho con el carbón activado, el cual es, reconocido por ser eficiente, muy estable, además de poseer resistencia mecánica, alta área superficial y una óptima porosidad “*Matos y Corma, 2011*”.

1.3.1 Isopropóxido de titanio

El isopropóxido de titanio, también es conocido como tetraisopropóxido de titanio o TTIP, es un compuesto químico con la fórmula $\text{Ti}((\text{OCH}_3)_2)_4$. El compuesto se utiliza como un catalizador, se prepara por tratamiento de tetracloruro de titanio con isopropanol. Para la formación de TiO_2 , se toma como precursor el TTIP el cual se hace reaccionar con agua, el isopropóxido de titanio tiene la facilidad de oxidarse fácilmente a TiO_2 al reaccionar con la molécula de agua “*Hanour et al., 2012*”.

La obtención de dióxido de titanio a partir del proceso sol-gel se realiza de manera sencilla empleando el isopropóxido de titanio como precursor que se añade sobre una disolución de agua y alcohol, obteniéndose un óxido de titanio amorfo. Posteriormente, para transformar el TiO_2 amorfo en la fase cristalina anatasa es necesario usar tratamientos térmicos o hidrotermales. El tratamiento térmico conduce a la formación de cristales de mayor tamaño “*Wang y Ying, 1999*”.

1.3.2 Materiales compuestos

Existe una gran cantidad de materiales que pueden formar nanocompósitos (un material con dos fases, donde una de ellas está dispersa en la segunda a nivel nanométrico). Durante los últimos años ha crecido el interés, tanto a nivel industrial como académico sobre los nanocompósitos. Este interés se debe principalmente a su potencial, mejora en las propiedades físicas, térmicas, mecánicas frente a los nanocompósitos tradicionales “*Nguyen y Baird, 2006*”. Los materiales de estructura laminar han demostrado ser uno de los mejores materiales para obtener nanocompósitos. El gran desarrollo que han experimentado se ha debido a que la incorporación de una pequeña cantidad se consiguen mejoras en las propiedades del nanocompósito, sin modificar la manejabilidad de este tipo de materiales “*Reddy., 2012*”.

Algunas investigaciones referidas a materiales de estructura laminar se han realizado empleando montmorillonita, que es un tipo de silicato natural cuyas láminas tienen una baja densidad de carga, por lo que es relativamente fácil retirarlas en la matriz polimérica. Sin embargo, la composición variable, el contenido en Fe y otras impurezas de esta arcilla natural, hacen difícil controlar y reproducir las propiedades finales del nanocompósito obtenido a diferencia de las propiedades que presentan las arcillas tipo hidrotalcita *“Dou et al., 2011”*.

El carbón activado ha sido empleado como soporte para el TiO_2 para la degradación del fenol y 2-propanol. El incremento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 se atribuye a la alta área superficial del material compuesto y también a la baja fuerza de adsorción, que permite la difusión de los contaminantes del adsorbente, en este caso el carbón activado, a la fase de TiO_2 . Dicho estudio se realizó en un rango de longitud de onda de 250 a 800 nm. El compuesto TiO_2 -carbón activado ha demostrado ser un soporte adecuado de un metal activo como el Pd para catalizar la hidrogenación del fenol a ciclohexanona. Además mediante la variación de las propiedades superficiales del soporte, (cambiando la polaridad de dicha superficie) puede ser posible adsorber el fenol por los grupos hidroxilos evitando de esta manera la formación de ciclohexanol, dependiendo de las propiedades superficiales del soporte es posible alcanzar rendimientos cercanos al 100% en la formación de ciclohexanona o ciclohexanol *“Matos y Corma, 2011”*.

1.3.3 Arcillas

Los minerales más comunes en la superficie terrestre son las arcillas, en los suelos se suelen encontrar grandes cantidades de este material que se aprovecha para fabricar cerámica y porcelanas. Se han desarrollado nuevas aplicaciones aprovechando sus propiedades como material adsorbente, alta capacidad de retención de agua y su estructura laminar para producir adsorbentes, catalizadores, intercambiadores iónicos, soportes para catalizadores por ellos mismos o en estructuras formando composites *“Han et al., 2008”*.

Las arcillas son materiales terrosos, de baja granulometría y que presentan plasticidad cuando son mezcladas con cierta cantidad de agua. Están constituidas por partículas cristalinas extremadamente pequeñas ($<2\mu\text{m}$) denominadas minerales de arcillas. De naturaleza inorgánica, compuesta principalmente por Silicio (Si^{4+}), Aluminio (Al^{3+}), Agua (H_2O) y frecuentemente Hierro (Fe); y materiales alcalinos y alcalino-térreos en pocas cantidades, así como materia orgánica y otros compuestos amorfos “Rodríguez *et al.*, 2009”.

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1 o bilaminares; de una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1 o trilaminares; y si son dos de cada uno, tipo 2:2.

1.3.4 Clasificación

Las arcillas se clasifican en dos grandes grupos: arcillas laminares o filosilicatos y fibrosas. Los grupos dan lugar a subgrupos según el tipo de “capa” y finalmente a especies divididas según la composición química, la geometría, o la superposición de las capas individuales.

1.4 Hidrotalcita

La hidrotalcita cuya fórmula química es $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, o bien cuando son sintéticos, o bien se les llama hidróxidos dobles laminares. Las hidrotalcitas se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio a costos relativamente bajos.

Existen compuestos naturales y artificiales de composición química y estructuras parecidas a la hidrotalcita cuya fórmula general es $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]_x(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} es el metal divalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc.), M^{3+} es el metal trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.), A^{n-} es el anión de carga negativa (CO_3^{2-} principalmente aunque otros aniones pueden ser introducidos si el aire es excluido durante el proceso de síntesis como SO_4^{2-} , Cl^- , etc.) y x varía en valores de 0.2 a 0.33 “Bergaya et al., 2006; Manzi-Nshuti et al., 2008; Rivera et al. 2006; Yapar et al., 2004”.

Las hidrotalcitas naturales presentan simetría hexagonal y la hidrotalcita sintética cristaliza con una simetría romboédrica 3R. La simetría hexagonal está formada por una secuencia de apilamiento ABCABC utilizando tres láminas en su celda unidad, mientras que la simetría romboédrica presenta una secuencia de apilamiento ABAB, con dos láminas en la celda unidad. La primera lámina está formada por las esferas con centros A, encima de ella se sitúa una segunda lámina idéntica a la anterior, por encima y paralela al plano del dibujo, con los centros de las esferas B.

Existen dos posibilidades para la tercera lámina, las esferas pueden estar en posición A o C, sobre C la secuencia de apilamiento es B y la estructura ABABA es hexagonal, si la tercera lámina incide sobre C, la secuencia es ABCABC y la estructura es romboédrica “Ocaña M. A., 2005”.

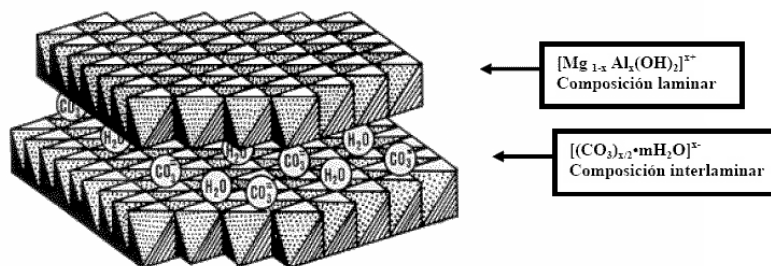


Figura 1.4.1 Estructura de la hidrotalcita “Rivera, et al., 2006”.

Entre las propiedades más importantes que hacen a las hidrotalcitas materiales atractivos en muchos campos de aplicación están las de cambio aniónico y la de rehidratación, de acuerdo con estas propiedades estos materiales pueden actuar como adsorbentes de contaminantes orgánicos aniónicos por cambio iónico o por rehidratación de sus productos calcinados, o bien como adsorbentes de contaminantes orgánicos de carácter polar que entrarían en el espacio interlaminar sustituyendo a las moléculas de agua de forma semejante a las arcillas naturales *“Han et al., 2008, Roy, et al., 2001”*.

La síntesis y caracterización de los hidróxidos dobles laminares (LDHs) o arcillas anionicas ha tenido un gran auge en los últimos años debido a las ventajas que presentan respecto a las arcillas catiónicas. La preparación de las fases sintéticas de las hidrotalcitas está basada generalmente en la precipitación controlada de disoluciones acuosas que contienen los cationes metálicos, aunque pueden prepararse empleando diferentes métodos de síntesis, pudiendo utilizarse un método u otro en función de la composición requerida. En los últimos años han ido desarrollándose nuevos procesos para la obtención de estos materiales. En esta investigación la síntesis de hidrotalcitas se llevó a cabo mediante el proceso de sol – gel, se estudió la factibilidad de este material para actuar como soporte del TiO_2 por su buena área superficial *“Zhao y Nagy, 2004; Roy, et al., 2001”*.

Las hidrotalcitas naturales presentan simetría hexagonal y la hidrotalcita sintética cristaliza con una simetría romboédrica 3R. La simetría hexagonal está formada por una secuencia de apilamiento ABCABC utilizando tres láminas en su celda unidad, mientras que la simetría romboédrica presenta una secuencia de apilamiento ABAB, con dos láminas en la celda unidad.

La primera lámina está formada por las esferas con centro A, encima de ella se sitúa una segunda lámina idéntica a la anterior, por encima y paralela, con los centros de las esferas marcados con la letra B. Existen dos posibilidades para la tercera lámina, las esferas pueden estar en posición A o C, si están en posición A la secuencia de apilamiento es AB y la estructura ABAB es hexagonal, si la tercera lámina incide sobre C, la secuencia es ABCABC y la estructura es romboédrica “Ocaña M. A., 2005”.

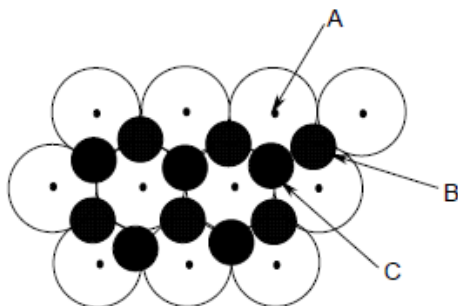


Figura 1.4.2 Secuencias de apilamiento ABCABC o ABAB en la hidrotalcita “Ocaña, 2005”.

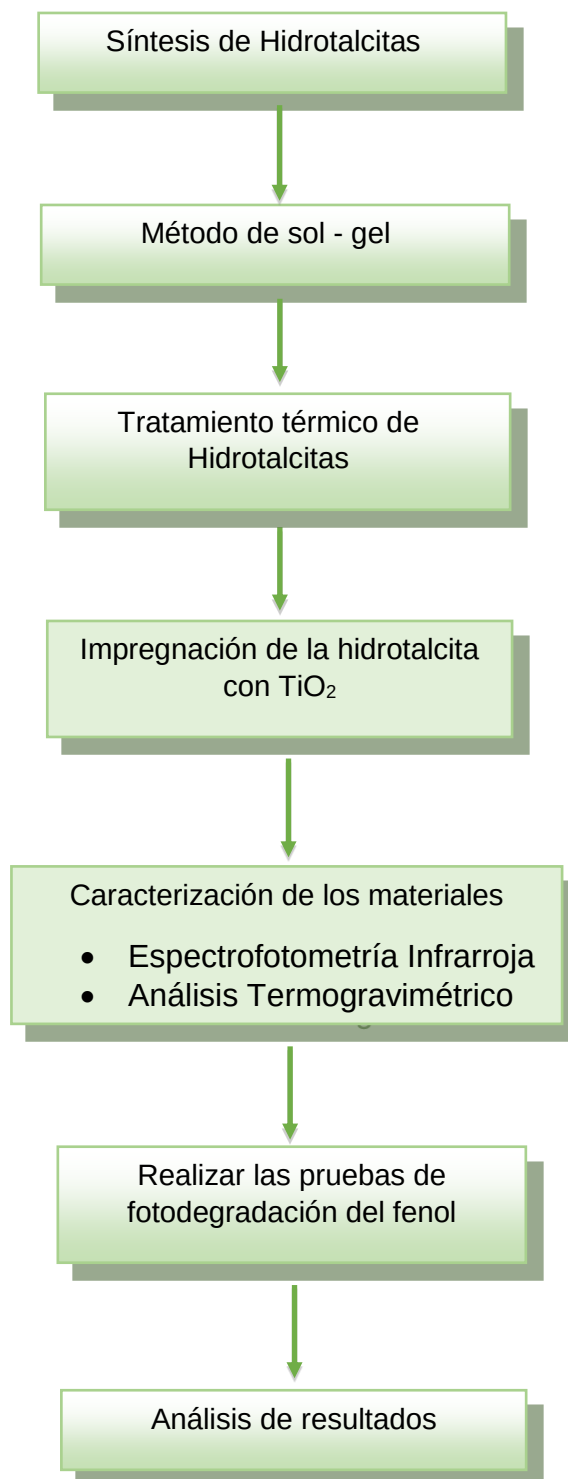
1.4.1 Síntesis de hidrotalcitas por el método de sol-gel

Este método se basa en la preparación de una solución, la gelación del soluto y la eliminación del solvente. Se utilizan precursores orgánicos como nitratos o alcoholóxidos para obtener el sol, que es la formación de clúster poliméricos (agrupación de polímeros) o de partículas densas o pesadas de óxidos. La preparación del sol (suspensión coloidal de partículas de tamaño entre 1-100 nm de diámetro) pueden llevarse a cabo por dispersión de un sólido, óxido o hidróxido metálico precursor, que reaccione con el disolvente formándose una suspensión coloidal. El sol es luego envejecido para la formación del gel (sólido semirrígido en cuya matriz, coloidal o polimérica, está embebido el disolvente).

El producto final se obtiene por calentamiento del gel, pudiéndose controlar la morfología y la superficie específica del producto en función de las condiciones de cristalización, que generalmente se mejoran mediante un tratamiento hidrotérmico “Smart y Moore, 2005”.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL MÉTODO



2.2 Síntesis hidrotalcita por el método de sol-gel

2.2.1 Preparación o síntesis

Se prepararon cuatro lotes de hidrotalcita (HS) para las diferentes pruebas de fotodegradación y caracterización, según se describe a continuación:

Solución A: se disolvieron 5.72 g de etóxido de magnesio [$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{MgO}_2$] (Sigma-Aldrich) en 100 mL de etanol [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$] (Sigma-Aldrich) y se agregaron poco a poco 8.8 mL de HCl, la mezcla se mantuvo a 80° C a reflujo con agitación continua hasta la disolución total de $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{MgO}_2$.

Solución B: se disolvieron 5.4 g de acetyl acetato de aluminio [$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$] (Sigma-Aldrich) en 80 mL de etanol [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$]. Esta disolución se calentó (40° C), durante 40 min para incorporar de manera homogénea todo el alcohol, manteniéndose a agitación continua.

La disolución B se agregó a la disolución A gota a gota cuidando que el acetyl acetato de aluminio [$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$] no se enfrie para evitar su cristalización, el pH de la disolución total se mantuvo en un valor de 10 utilizando una disolución de hidróxido amónico [NH_4OH] (Sigma-Aldrich) 3:1 en agua.

Al terminar la adición de la solución B se le agregó 1 mL de agua para favorecer el proceso de hidrólisis de los reactivos. El uso de etanol como disolvente permite una mayor homogeneidad.

La disolución total se dejó en reflujo durante 20 horas para la formación de gel.

Una vez terminada la agitación del gel se lavó dos veces con etanol utilizando un centrifugador a 3000 rpm durante 3 minutos en cada lavado.

Para incrementar la cristalinidad de la hidrotalcita se colocó a 100° C durante 24 horas como mínimo.

2.2.2 Tratamiento térmico de las hidrotalcitas

El producto obtenido se calcinó a 550° C durante 3.5 h para estudiar el efecto del tratamiento térmico en las pruebas de fotodegradación, la muestra se identifica como HSC.

2.2.3 Impregnación de la hidrotalcita con isopropóxido de titanio IV

Las hidrotalcitas HS, HSC se ponen en contacto con isopropóxido de titanio IV [$C_{12}H_{28}O_4Ti$] (Sigma - Aldrich) en las siguientes proporciones: 0.5 g de hidrotalcita (HS) con 8 mL de $C_{12}H_{28}O_4Ti$ y 2.5 g de hidrotalcita (HSC) con 40 mL de $C_{12}H_{28}O_4Ti$, la mezcla se agitó durante 30 minutos, al final la muestra obtenida se calcinó a 550° C durante 3.5 horas. Los productos resultantes se identifican como HS-TTiO₂ y HSC-TTiO₂.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

2.3.1 Espectrofotometría infrarroja

Para identificar las vibraciones características de los materiales sintetizados se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, marca Varian 640 con ATR de diamante usando 32 barridos para generar los espectros correspondientes en el intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹.

2.3.2. Análisis termogravimétrico

Para analizar la estabilidad térmica de los materiales sintetizados se utilizó un analizador termogravimétrico marca Linseis STA modelo 1600, operado en modo estándar con una rampa de 10°C/min. El rango de calentamiento fue de temperatura ambiente a 800°C en aire.

2.4 PRUEBAS DE DEGRADACIÓN CON FENOL

2.4.1 Determinación de fenol

La concentración de fenol se determinó a partir de la curva de calibración obtenida por espectrofotometría UV-Vis, utilizando la técnica de la amino-4-antipirina descrita en la NMX-AA-050-SCFI-2001 (SEMARNAT, 2001). De acuerdo al análisis descrito en la norma mencionada, la amino-4-antipirina reacciona con compuestos fenólicos a un pH de 9.5 en presencia de ferrocianuro de potasio para formar una anilina de antipirina que se puede determinar por espectrofotometría UV-Vis. El pH se alcanza al agregar a la muestra la solución tampón que se describe a continuación, por lo que esta técnica requiere la preparación de las siguientes soluciones:

a) Solución tampón:

Se pesó 1.7 g de Cloruro amónico [NH_4Cl] marca (Sigma-Aldrich), 10 mg de tartrato doble de sodio potasio [$\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] marca (Sigma-Aldrich) se disolvió en 40 mL de agua desmineralizada, se añadió 0.75 mL de disolución de hidróxido amónico y se ajustó el pH a un valor de 9.5 mediante la adición de disolución de hidróxido amónico [NH_4OH] al 30% como NH_3 (Herschi-Trading).

b) Solución de amino-4-antipirina:

Se pesó 0.1 g de amino-4-antipirina [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$] marca (Fluka) y se aforó en un matraz de 5 mL.

c) Solución de ferrocianuro potásico:

Se pesó 0.1 g de ferrocianuro potásico $[C_6FeK_3N_6]$ marca (Sigma-Aldrich) y se aforó en un matraz de 5 mL.

Para la curva de calibración se preparó una solución patrón de fenol a 10 ppm, a partir de la cual se realizaron 7 diluciones, la adición de las soluciones se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Soluciones preparadas para la curva de calibración de fenol por el método de la amino-4-antipirina.

Solución	Blanco	1	2	3	4	5	6
Patrón fenol a 10 mg/L de (mL)	0	1	2	4	6	8	10
Solución Tampón (mL)	1	1	1	1	1	1	1
Ferrocianuro potásico (mL)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Amino-4-antipirina (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Agua destilada (mL)	10	9	8	6	4	2	0

Después de 3 minutos y una vez que se desarrolló el color, se efectuaron las lecturas en el espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 510 nm.

2.4.2 Experimentos de fotodegradación de fenol

Se toma una alícuota de 200 mL de una solución de fenol con una concentración de 10 mg/L a la cual se le agregan 200 mg del material a probar (HS-TTiO₂ o HSC-TTiO₂), una vez realizada la mezcla, se agita y se le bombea oxígeno del aire durante 20 minutos utilizando una bomba de pecera, hasta saturarla y alcanzar el equilibrio de adsorción, esta es la fase oscura del experimento (An et al., 2008). El oxígeno actúa como un aceptor de electrones promoviendo la formación de radicales hidroxilo, por lo que la presencia de oxígeno es esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Después de este tiempo la mezcla se irradia con luz UV a $\lambda=254$ nm, manteniendo la agitación y el bombeo de oxígeno. Todo el experimento es realizado en ausencia de luz visible.

Se recolectaron alícuotas de 5 mL de la solución al inicio del experimento, al término de los 20 minutos de la fase oscura; posteriormente a los 5, 10, 30, 50, 80 y 120 minutos de la irradiación. Cada muestra se filtra utilizando un filtro de nitrocelulosa microporo 0.45 μm (Sigma-Aldrich). Las concentraciones remanentes de fenol se determinan por el procedimiento anteriormente mencionado para determinar fenol por medio de UV-Vis.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

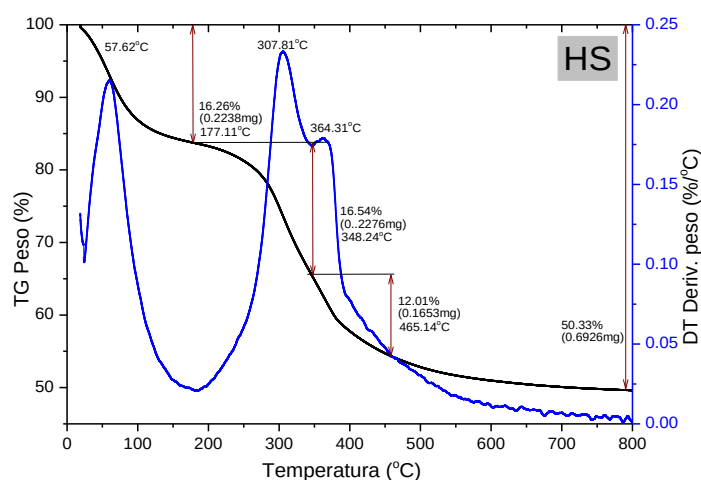
3.1 Caracterización de los materiales sintetizados

3.1.1 Análisis termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico (ATG) se presentan en la figura 3.1(a), en la curva correspondiente al ATG de la hidrotalcita (HS) se pueden observar tres pérdidas de peso características de este tipo de materiales, la primera se asocia a la pérdida de peso (6%) correspondiente al agua adsorbida físicamente en la muestra, a los 177 °C se tiene una pérdida aproximadamente del 16% en peso asociada a la evaporación del agua interláminar. El DTA (análisis térmico diferencial) de esta muestra indica que a esta temperatura existe una reacción exotérmica que se relaciona el cambio de la línea de base por la transición de la capacidad calorífica del material. En el rango de 180 a 360°C se observa en la curva del TG la deshidroxilación de las láminas de la hidrotalcita y la descarbonatación parcial de los compuestos perdiéndose otro 16% del peso de la muestra asociándose a una reacción endotérmica según la curva del DTA (análisis térmico diferencial) relacionada a la deshidratación y una absorción de una gran cantidad de calor del material que corresponde con la pérdida de las moléculas de agua interláminar. Después de los 360°C el ATG muestra una pérdida asociada a la salida de los iones carbonato, para estos materiales se identifica como una temperatura de descarbonatación de la estructura, se refiere a la pérdida de los carbonatos interlaminares que forman la estructura de la hidrotalcita, esta pérdida corresponde al 12% del peso del material referida a una reacción exotérmica de pico ensanchado “*Wang et al., 2012; Rozov et al., 2009; Obadiha et al., 2012; Cavani et al., 1991*”.

En la figura 3.1 (b) que corresponde a la muestra HSC, es decir la hidrotalcita con tratamiento térmico, en el análisis ATG se observa a los 229°C una pérdida del 6% en peso debido a la salida del agua superficial adsorbida representada por una reacción exotérmica (DTA), a partir de esa temperatura y hasta los 556°C parece haber solamente una deshidroxilación de la estructura dado que la muestra ya carece de los iones carbonato interlaminares asociado a una pérdida del 19% del peso total de la muestra, la descomposición de la estructura está ligada a una reacción exotérmica de pico ensanchado en el diagrama DTA de la muestra “Cavani et al., 1991; Rozov et al., 2009; Wang et al., 2012; Obadiha et al., 2012”.

a.)



b.)

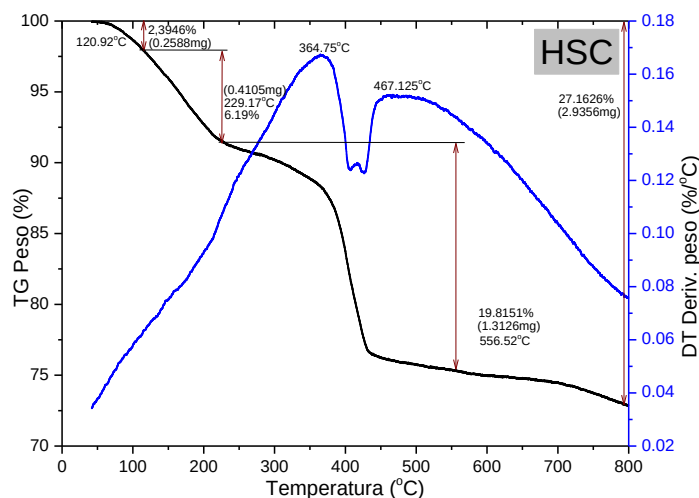
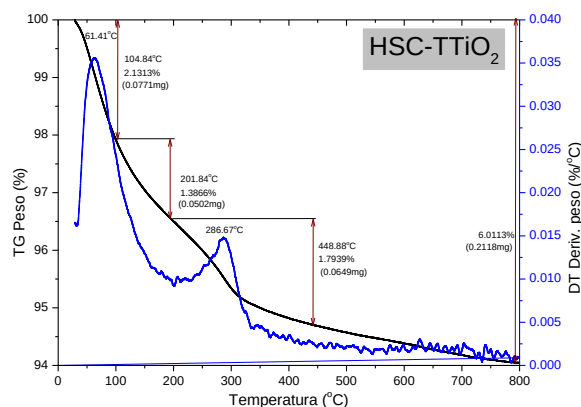


Figura 3.1 Diagramas TGA y DTA DE (a) hidrotalcita (HS) y (b) hidrotalcita calcinada (HSC).

Se analizó también una muestra calcinada e impregnada con isopropóxido de titanio IV (HSC-TiO₂) cuyo análisis termogravimétrico se presenta en la figura 3.2 (a). En esta muestra se observa un comportamiento similar a la hidrotalcita calcinada, con la deshidratación de la muestra de los 100 a 280°C (ATG), que corresponde a una pérdida del 1.25% en peso asociada a un pequeño pico que se relaciona a una reacción exotérmica (DTA). La robustez del composito está dada por una temperatura de descomposición para el rango de 280 a 450 °C en donde se registra un pico asociado a la pérdida de los grupos OH⁻ de las láminas de la hidrotalcita que conduce al colapso de la estructura del composito, se da la combustión de los constituyentes orgánicos y comienza la cristalización de la fase anatasa del TiO₂ impregnado, entrando en una fase de estabilidad termodinámica “Obadiha et al., 2012; Ungureanu et al., 2007; Yodyingyong et al., 2011; Alapi et al., 2006; Pow-Seng et al., 2012”.

a.)



b.)

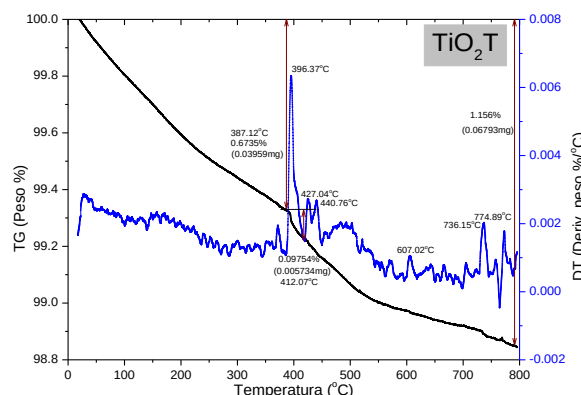


Figura 3.2 Diagramas TGA y DTA de (a) hidrotalcita impregnada con TiO₂ y (b) TiO₂ a partir de isopropóxido de titanio

El análisis del TiO_2 obtenido a partir del isopropóxido de titanio se presenta en la figura 3.3 (b), hasta los 440°C (ATG) se observan pequeñas ganancias de peso debido al intercambio de H_2O y CO_2 en la muestra relacionadas a dos reacciones exotérmicas ocurridas en los 380 y 440°C (DTA), existen pérdidas de peso importantes hasta los 607°C (1.0% aproximadamente) en donde la estructura porosa se pierde y se da el inicio de la conversión de la fase amorfa a una fase más estable termodinámicamente del tipo anatasa “*Velásquez et al., 2012; Madarasz et al., 2007; Alapi et al., 2006; Liu et al., 2009*”.

Los resultados del análisis ATG-DTA de la muestra del TiO_2 P25 Evonik Degussa (TiO_2 P25) se presentan en la figura 3.3, a diferencia del TiO_2 obtenido a través de isopropóxido de titanio IV, parece tener un comportamiento más estable debido a la ausencia de materia orgánica, a los 179°C se puede observar una reacción de tipo exotérmico (DTA) debido a una pérdida casi imperceptible del agua adsorbida superficialmente en la partícula.

Las pérdidas de peso más importantes se dan por encima de los 466°C (ATG) que indican una intensa desorción de las especies de la superficie de la partícula de TiO_2 (constituyentes orgánicos como CO_2 ambiental), además de que se da inicio la etapa de formación de cristal anatasa “*Beranek y Kisch, 2008; Ungureanu et al., 2011; Velásquez et al., 2012; Madarasz et al., 2007; Alapi et al., 2006*”.

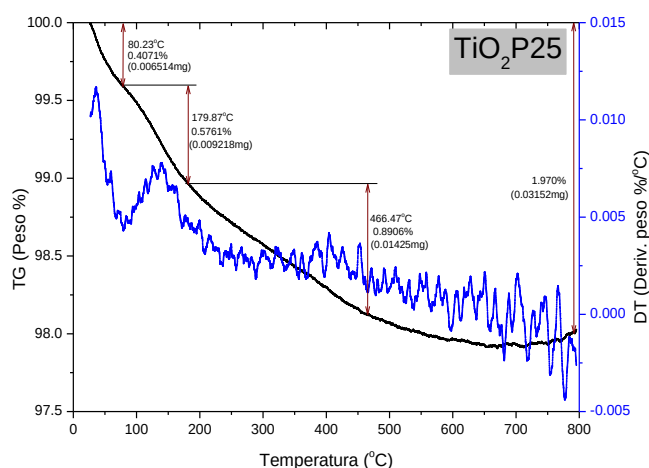


Figura 3.3 Diagrama TGA y DTA del TiO_2 P25 Evonik Degussa

3.1.2. Análisis Infrarrojo FTIR

Los resultados del infrarrojo para las muestras HS, HSC y HSCT-TTiO₂, se presentan en la figura 3.4. En las muestras HS y HSC, se observa una vibración de estiramiento en los 3400 cm⁻¹ que se atribuye al enlace del hidrógeno de los grupos OH⁻ en las láminas de la hidrotalcita.

Debajo de los 1800 cm⁻¹, se observa una vibración en los 1650 cm⁻¹ que es característica de la vibración de flexión de las moléculas de agua interlaminar enlace O-H, el ión carbonato se observa en la región de 1360 cm⁻¹ debido a una vibración de estiramiento característico del enlace O=C-O. Para la muestra HSC-TTiO₂, se observa un solo pico en la frecuencia de los 625 cm⁻¹, que corresponde a las vibraciones octaédricas correspondientes a los enlaces estructurales Ti-O característicos del TiO₂. La presencia de estas bandas confirma que el TTIP es un buen precursor para formar dióxido de titanio que, bajo el método de síntesis utilizado en este trabajo, es capaz de formar un compuesto hidrotalcita-TiO₂.

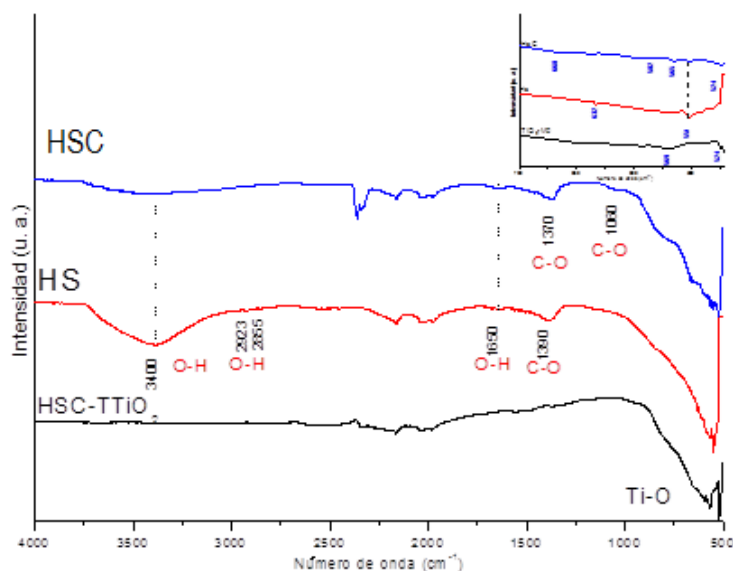


Figura 3.4 Espectro FTIR para HS, HSC y HSC-TTiO₂.

3.2 Pruebas de fotodegradación de fenol

3.2.1 Cuantificación de fenol

El experimento para la obtención de la curva de calibración para la determinación de fenol presenta las lecturas que se observan en la figura 3.5.

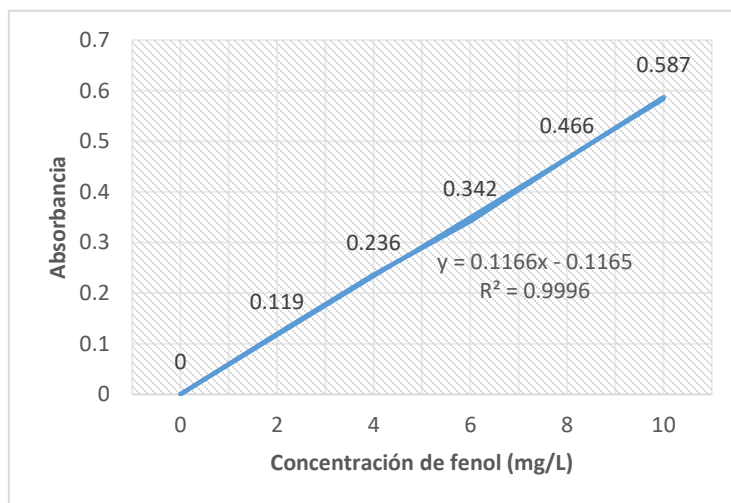


Figura 3.5 Curva de Calibración para la determinación de la concentración de fenol

En general se obtienen coeficientes de correlación cercanos a la unidad lo que indica que existe dependencia lineal entre las variables concentración y absorbancia, lo cual nos asegura tener mayor certeza en las lecturas que se realicen para la determinación de fenol. Esta curva fue utilizada para determinar las concentraciones de fenol remanentes en las soluciones que se sometieron a la fotodegradación.

3.2.2. Fotodegradación del fenol

Los resultados del experimento de fotodegradación de la solución de fenol, sin utilizar material se presentan en las figuras 3.6 y 3.7, variando las condiciones, con y sin aire o lámpara.

La reacción fotolítica en la degradación de fenol durante 120 min de irradiación alcanza un porcentaje mínimo de degradación (4.0%). El proceso de fotolisis suele tener periodos de inducción de alrededor dos horas para llegar a la formación de radicales $\text{OH}^\cdot$ que lleven a cabo la oxidación “*Hermann, 1999*”.

En la figura 3.6 se muestran los resultados de la reacción fotocatalítica en la degradación del fenol durante 120 min de irradiación en la cual se observa una reacción de fotolisis en la que no se evaluó el efecto del fotocatalizador, se observa que no existe una tendencia entre los puntos de muestreo observándose que a 5 y 1 min la reacción de fotolisis degrada una mayor cantidad de fenol, mientras que a 120 min no se alcanza a degradar la misma cantidad de fenol.

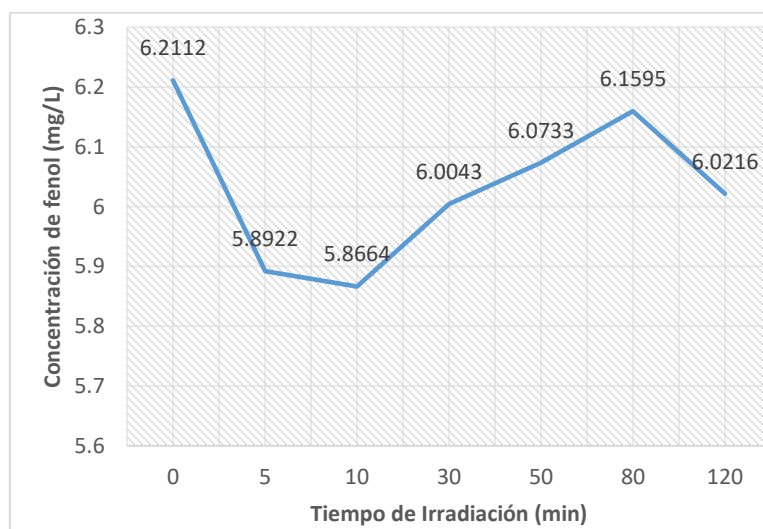


Figura 3.6 Fase oscura sin material, con lámpara y sin aire

En la figura 3.7 se observa también una reacción de fotolisis pero en presencia de oxígeno. El comportamiento es similar al de la gráfica anterior en cuanto a que no se observa una tendencia entre la concentración de fenol fotodegradada y el tiempo de exposición. En el caso de estas muestras podría suponerse que la presencia de oxígeno fomentara un estado de excitación facilitando la oxidación del fenol y por ende reduciendo su concentración lo cual no se observa con claridad.

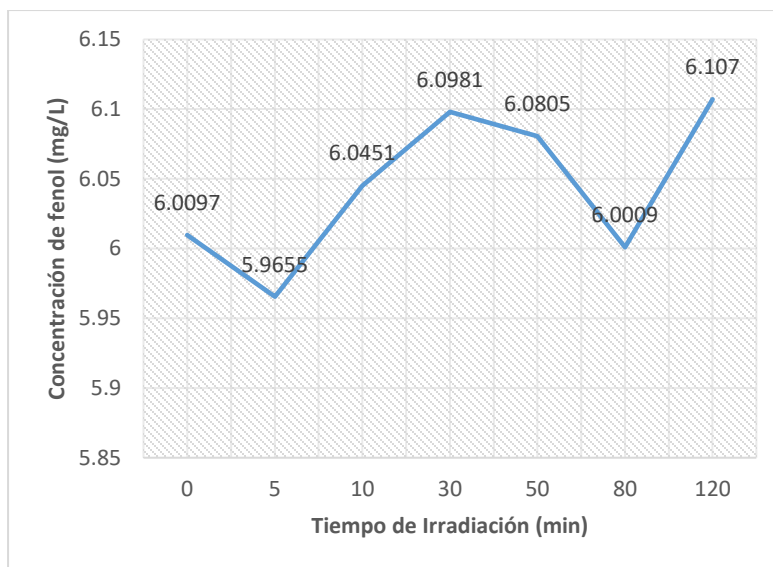


Figura 3.7 Fase oscura sin material, sin lámpara con aire

3.2.2.3 Fotodegradación con hidrotalcita

Los resultados correspondientes a la prueba de fotodegradación del fenol empleando hidrotalcita calcinada e impregnada con TiO_2 obtenido a partir de isopropóxido de titanio IV se presentan en las figuras (3.8, 3.9 y 3.10). La concentración inicial de fenol decrece durante la fase oscura hasta que se atribuye a la capacidad adsorptiva del material hasta lograr degradar a los 120 min de irradiación de fenol. Usualmente la degradación de compuestos como el fenol depende de la intensidad de luz irradiada “Paredes et al., 2011”, en el presente trabajo se empleó una lámpara UV a 254 nm de baja potencia. El material hidrotalcita con tratamiento térmico presenta propiedades de adsorción, en este caso la muestra HSC puede presentar esta misma propiedad por lo que al utilizar esta muestra para la degradación del fenol no se descarta la posibilidad de que al tratarse de que se promueva la adsorción del fenol en el material y a mismo tiempo se lleve a cabo un proceso de degradación “Ohno et al., 2001; Paredes et al., 2011”.

En la figura 3.8 se presenta la degradación de fenol en función del tiempo obtenida con la hidrotalcita impregnada (HSC-TTiO₂) y en fase oscura (sin lámpara). Partiendo de una concentración inicial de 10 mg/L de fenol, se observa que desde el minuto 0 hasta los 120 minutos se remueve alrededor del 43% del fenol inicial, sin embargo, el fenol que se pierde a los diferentes tiempos no es constante, por una parte esto se puede atribuir al fenómeno de adsorción que se presenta a la par de la degradación, por lo que una cantidad del material puede ser adsorbido o desorbido en cada tiempo de muestreo, o bien puede ser degradado por la presencia del composito HSC-TTiO₂, a los 30 y 80 min es cuando el material alcanza a remover la mayor cantidad de fenol de las muestras.

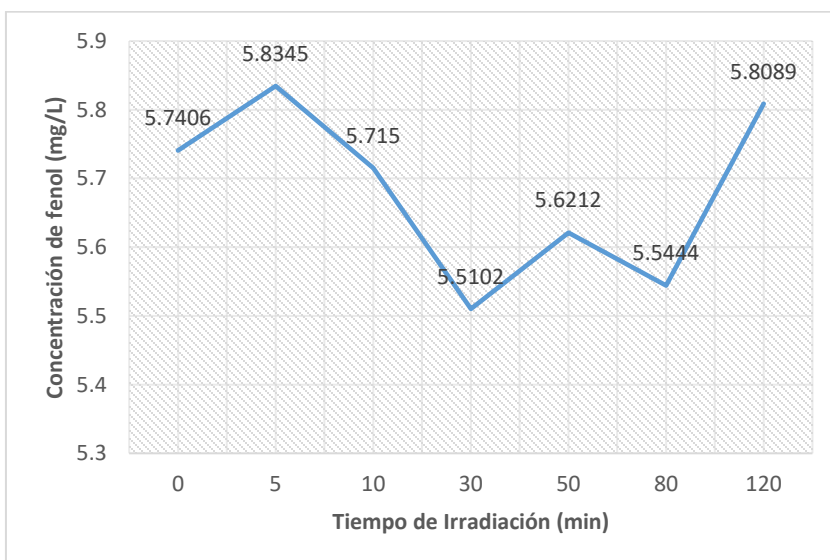


Figura 3.8 Con HSC-TTiO₂ sin lámpara y con aire

Se puede observar que la capacidad fotocatalítica del material se mantiene, sin embargo el rendimiento de degradación no es muy elevado. Se encuentra reportado en la literatura que esto se debe a la pérdida que se tiene de material disminuyendo la concentración del fotocatalizador en la solución durante la toma de alícuotas, originando una relación mayor entre la cantidad de contaminante a degradar y la cantidad de fotocatalizador empleado “Bala et al., 2008, Ohno et al., 2001; Kish, 2010”. Por otro lado la misma prueba de fotodegradación se realizó utilizando una lámpara UV, 16W y $\lambda=254$ nm.

En la figura 3.9 se presentan los resultados obtenidos de degradación de fenol con lámpara en función del tiempo y en ausencia de aire. La concentración inicial de fenol se mantiene durante la fase inicial oscura (0 a 10 min), esto se atribuye a la capacidad adsortiva del material, a diferencia de la prueba anterior de manera general en esta figura se observa una tendencia a la baja en la concentración de fenol lo cual se asocia a la degradación del fenol debido al material y a la lámpara UV, a partir de los 10 minutos de irradiación la concentración de fenol decrece, durante los siguientes minutos esta tendencia se mantiene hasta los 120 min a 5.45 mg/L que es cuando se alcanza la mayor fotodegradación de fenol (8.0%). “*Paredes et al., 2011*”.

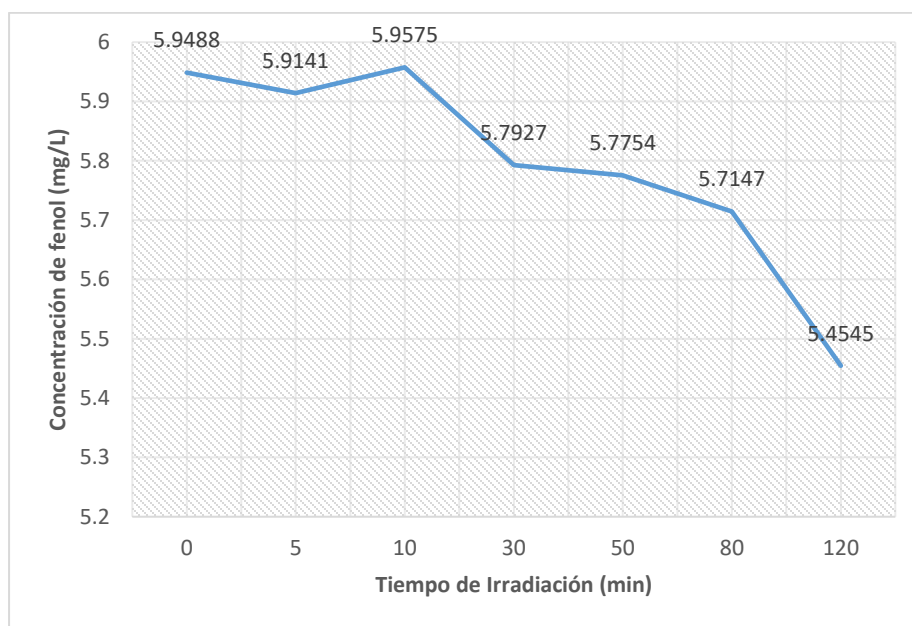


Figura 3.9 Con HSC-TTiO₂ con lámpara y sin aire

Un comportamiento similar al anterior se observó al probar en material con lámpara y con aire (figura 3.10). De 0 a 10 minutos de irradiación se observa una disminución en la concentración de fenol (4.0%), a los 30 min se incrementa la concentración debido probablemente a la liberación del fenol adsorbido por el material. A partir de este tiempo y hasta los 120 min se nota una tendencia a la baja en la concentración (14.0%).

La presencia de aire en esta prueba favorece el proceso fotocatalítico ya que la concentración final es menor que en la muestra que no tuvo aireación, esta diferencia en la degradación puede asociarse a que a mayor presencia de oxígeno este puede actuar como un agente oxidante promoviendo la degradación del fenol, este efecto no se presenta cuando la muestra no es aireada. Con esto se demuestra la importancia que tiene la conjunción adecuada de las variables que influyen en el proceso de fotocatalisis: el material fotocatalítico, características de la lámpara, tiempo de contacto y aireación durante el proceso.

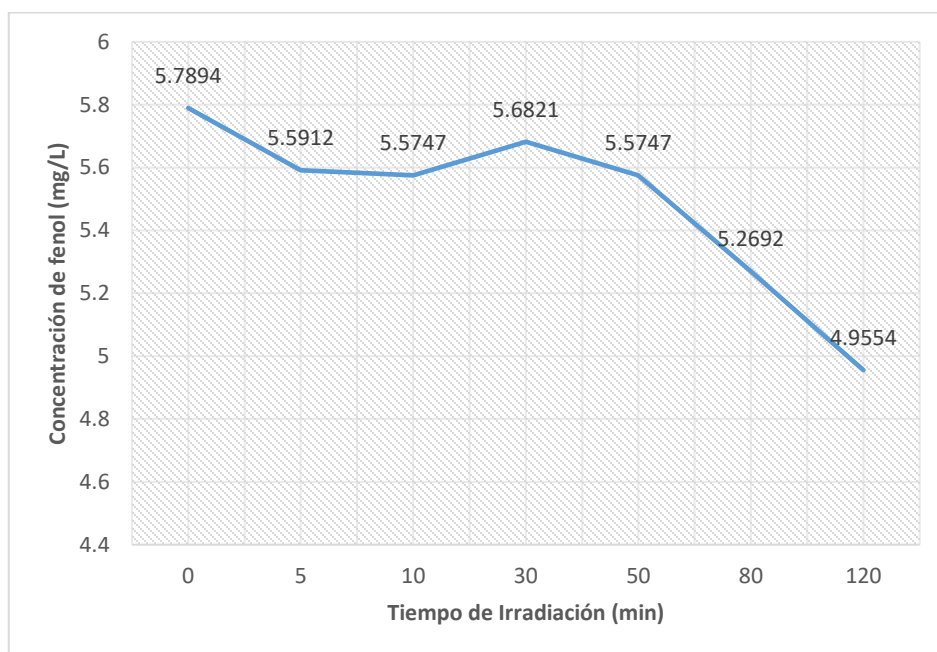


Figura 3.10 Con HSC-TTiO₂ con lámpara y con aire

CONCLUSIONES

Los resultados de caracterización que se obtuvieron en esta investigación confirmaron la formación de estructuras romboédricas tipo hidrotalcita en los materiales sintetizados y se comprobó también la formación del compuesto hidrotalcita-TiO₂. El TiO₂ obtenido a partir del isopropóxido de titanio IV e impregnado sobre hidrotalcitas Mg/Al preparadas por el método de sol-gel, presentaron propiedades fotocatalíticas en los experimentos realizados (fase oscura y aire, lámpara en ausencia de aire, lámpara y aire). La formación laminar de la hidrotalcita influye la eficiencia de las reacciones mediante el proceso de adsorción.

En el primer experimento “fase oscura y aire” la concentración inicial aumento en los primeros 5 min debido a la capacidad adsorbtiva del material que remueve en los primeros minutos pero no es capaz de retener el material. Sin embargo a partir de este tiempo y hasta los 120 minutos de irradiación se mostró un comportamiento errático en la concentración siendo a los 30 y 80 min cuando el material alcanza a remover la mayor cantidad de fenol de las muestras hasta en un 4.0%. En el segundo experimento “con lámpara y ausencia de aire” la concentración inicial de fenol se mantuvo constante durante los primeros 10 min, a partir de los 10 minutos de irradiación la concentración de fenol decrece, esta tendencia se mantiene hasta los 120 min a 5.45 mg/L que es cuando se alcanza la mayor fotodegradación de fenol (8.0%). En el tercer experimento “lámpara y aire” de 0 a 10 minutos de irradiación se observa una disminución en la concentración de fenol (4.0%), a los 30 min se incrementa la concentración debido probablemente a la liberación del fenol adsorbido por el material. A partir de este tiempo y hasta los 120 min se nota una tendencia a la baja en la concentración (14.0%). Con los experimentos de degradación se observó un comportamiento fotocatalítico del compuesto HSC-TTiO₂, el cual degrado en el mejor de los casos, más del 14.0% del material al estar en contacto directo con el contaminante.

La utilización de la lámpara de 16W y el proceso de aireación de las muestras, influye de manera favorable a la degradación de fenol, incrementando la efectividad del proceso fotocatalítico realizado.

REFERENCIAS

Arrighi Laura. (2008) Review. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo, Facoltà di Ingegneria, Università di Genova, Pl.e Kennedy 1, I-16129 Genova, Italy. Journal of Hazardous Materials 160 265–288.

Ahmed S., Rasul M., Martens W., Brown R., & Hashib M (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater. Desalination. 261 (1-2), 3-18.

An T., Chen J., Li G., Ding X., Sheng G., & Fu J., (2008). Characterization and the photocatalytic activity of TiO₂ immobilized hydrophobic. Catalysis Today 139, 1(139), 69-76.

Alapi T., Sipos P., Istvan I., Wittman G., Ambrus Z., Kiricsi I. (2006). Synthesis and characterization of titania photocatalysts: The influence of pretreatment on the activity. Applied Catalysis A: General, 303(1), 1-8.

Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, Julio 1999. Consultado el 2 de noviembre de 2017. Disponible en:

https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs107.pdf

Bala H., Yu Y. H., & Zhang Y. S. (2008). Synthesis and Photocatalytic oxidation properties of titania hollow spheres. Materials Letters, 62 (1), 2070-2073.

Beranek R., & Kisch H. (2008). Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO₂. Supplementary information: Chemical, 1(1), 1-10.

Bergaya F., Theng B. K., & Lagaly G. (2006). Handbook of Clay Science: Clays, clays minerals and clays science (1 ed.). Oxford, U. K.: Elsevier. Carriazo D., Addamo M., Marcí G., Martín C., Palmisano L., & Rives V. (2009).

Tungstophosphoric acid supported on polycrystalline TiO₂ for the photodegradation of 4-nitrophenol in aqueous solution and 2-propanol in vapour phase. Applied Catalysis A: General, 356(1), 172-179.

Bahdoda A; El asri, S; Saoiabi, A; Coradin, T; Laghzizil, A. (2009). Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties. Laboratoire de Chimie physique Générale, Université Mohamed V, Faculté des Sciences BP.1014 Rabat Maroc. Water research 43 313–318.

Cavani F., Trifiro F., & Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. Catalysis today, 1(11), 173-301.

Chong M., Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C., & Saint C (2009). Synthesis and characterization of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. Microporous and Mesoporous Materials, 117(1), 233-242.

Caballero B, Santiago A. (2000). Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO_2 modificado con metales de transición y sulfato. Universidad de Málaga. Tesis doctoral. Málaga, España.

Dakhil I. H. (2013). Removal Of Phenol From Industrial Wastewater Using Sawdust. International Journal Of Engineering And Science, 3(1), 25-31.

Dou B., Chen H., Song Y., & Tan C. (2011 A). Synthesis and characterization of heterostructured nanohybrid of $\text{MgO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /montmorillonite. Materials Chemistry and Physics, 130, 63-66

Dou B., Dupont V., Pan W., & Chen B. (2011 B). Removal of aqueous toxic Hg(II) by synthesized TiO_2 nanoparticles and TiO_2 /montmorillonite. Chemical Engineering Journal, 166, 631-638.

Fernandez A. M., Guzmán A. M., Vera E., & Rodriguez J. E. (2008). Efectos de fotodegradación propiciados por recubrimientos de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ obtenidos por sol-gel. Boletín de la sociedad Española Cerámica y Vidrio, 47(5), 259-266.

Gholamreza Moussavi, Behnam Barikbin, Mahmoudi Maryam. (2010). The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR. Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. Chemical Engineering Journal 158 498–504.

Gholamreza Moussavi, Behnam Barikbin, Mahmoudi Maryam. (2010). The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR. Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. Chemical Engineering Journal 158 498–504.

Han Z., Zhu H., Ratinac K. R., Ringer S. P., Shi J., & Liu J. (2008). Nanocomposites of layered clays and cadmium sulfide: Similarities and differences in formation, structure and properties. Microporous and Mesoporous Materials, 108, 168-182.

Hanour P. A., Chironi I., Karatchevtseva I., Triani G., & Sorell C. C., (2012). Single and Mixed Phase TiO₂ Powders by hydrolysis of Ti isopropoxido. Journal Advances in Applied Ceramics, 111(3), 149-158.

Hermann J. M., (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, 53(1), 115-119.

Hurum C. D., Agrios A. G., & Gray K. A. (2003). Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed Phase TiO₂ Using EPR. Journal Physics Chemical: B, 107(1), 4545-4549.

Hongzhu Maa, Xinhai Zhanga, Qingliang Mab, Bo Wang. (2009). Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater. Institute of Energy Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, People's Republic of China. Journal of Hazardous Materials 165 475–480.

Introducción y objetivos. [En Línea]. Consultado el 26 de Julio de 2013. Disponible en:
<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/10685/1de5.VKcap1.pdf;jsessionid=3F748DB09C6BD31302820FDFD3B10CEB.tdx2?sequence=2>

Jungclaus, Gregory A; Avila, Viorica; Hites, Ronald. (1978). Organic compounds in a industrial wastewater: a cause study of their environmental impact. Departament of chemical engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge. *Environ. Sci. Technol.*, 12 (1), pp. 88–96.

Kish H. (2010). On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 9588-9589.

Lin S. H., Chiou C. H., Chang C. K., & Juang R. S. (2011). Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO₂ particles in aqueous suspensions under UV irradiation. *Jorunal of Enviromental Management*, 1-7.

Liu G., Yan X., Chen Z., Wang X., Wang L., Qing G (2009). Synthesis of rutile-anatase core-shell structured TiO₂ for photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry*, 19(1), 6590-6596.

Madarasz J., Okuya M., Varag P., Kaneko S., & Pokol G (2007). TG/DTA-EGA-MS studies on titania precursors with low content of organics for porous thin films of TiO₂. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79(1), 479-483.

Manahan S. E. (2003) . Toxicological chemistry and biochemistry (3 ed.). Florida, U.S.A.: Lewis Publishers.

Manahan S. E. (2004). Green Chemistry: Fundamentals of sustainable chemical science and technology (142-147 ed., Vols. 12-23). Columbia, U.S.A: Chem Char Research.

Manahan S. E. (2005). Enviromental Chemistry (8 ed.). Florida, U.S.A.: Lewis Publishers.

Manzi-Nshuti C., Wang D., Hossenlopp J., & Wilkie C. (2008). Aluminum-containing Layered Double Hydroxides: the Thermal, Mechanical, and Fire Properties of (Nano) composites of Poly(methyl methacrylate). Journal of Materials Chemistry, 18, 3091-3102.

Matos J., Corma A. (2011). Selective phenol hydrogenation in aqueous phase on Pd-based catalysts supported on Hybrid TiO₂-carbon materials. Applied Catalysis A: General, 404, 103-112.

McMurry J. (2008). Química orgánica (7 ed.). D.F., México: Thomson Editores.

Manahan, Stanley E. (2007). Introducción a la Química Ambiental. Primera edición. Editorial reverte. ISBN 968-6708-60-X. pp. 145.

Medina J., Garcia J., Frausto C., & Calixto S. (2005). TiO₂ thin films encapsulating comercial anatase particles deposite don glass microrods for photodegradation of phenol. Revista Mexicana de Ingenieria Quimica, 4 (1), 191-201.

Michalowicz, J; Duda, W. (2007). Phenols – Sources and toxicity. Review. University of Łódź, Faculty of Biology and Environment Protection. Polish J. of Envirom. Stud. Vol. 16, No. 3 pp. 347-362.

Montenegro P, Johanna P. (2010). Evaluación de la disminución de concentración de fenol en agua sintética por medio de dos consorcios bacterianos nativos, aerobio y anaerobio facultativo, a nivel de laboratorio, para su aplicación futura en la biorremediación de efluentes textiles. Escuela Politécnica Del Ejército. Departamento de ciencias de la vida. Ingeniería en Biotecnología. Sangolquí, Ecuador.

Nguyen Q. T., & Baird D. G. (2006). Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties. Advances in Polymer Technology, 25(4), 270-285.

Ocaña M. A. (2005). Sintesis de Hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis. Tesis de doctorado, 25-55.

Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., & M., M (2001). Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. Journal Of Catalysis, 203(1), 82-86.

Paredes S. P., Valenzuela M. A., Fetter G., & Flores S. O. (2011). TiO_2/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalyst in phenol degradation. *Journal of physics and Chemistry of solids*, 72, 914-916.

Phenols environmental. National pollutant inventory. [En línea]. Consultado el 25 de Julio de 2018. Disponible en:
<http://www.npi.gov.au/substances/phenol/environmental.html>.

Procesos industriales para la obtención del fenol. [En línea]. Consultado el 25 de Julio de 2018. Disponible en:
<http://asesorias.cuautitlan2.unam.mx/organica/directorio/jaime/Fen.pdf>

Rashed M. N., (2013). Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. En Intech (Ed.), *Organic Pollutants – Monitoring, Risk And Treatments* (167-195). Aswan: Intech.

Reddy B. (2012). *Polymer/Clay Nanocomposites: advances in diverse industrial applications of nanocomposites*. (Intech, Ed.)

Rivera J. A., Fetter G., & Bosh P (2006). Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación microondas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(003), 263-268.

Rozov K., Berner U., Taviot-Gueho C., Leroux F., Renaudin G., Kulik D. (2009). Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite. *Cement and Concrete Research*, 1(1), 1-7.

Rodriguez F, Vanessa; Torres E, Armando. (2009). Tratamiento de aguas residuales industriales mediante arcillas naturales y modificadas. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Bucaramanga, Colombia.

Sivalingam G., K., N., Hedge M., & Madras G. (2003). Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase Titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45(1), 23-28.

Smart L. E., & Moore E. A. (2005). *Solid state chemistry: An introduction* (3 ed.). (LLC, Ed.) Boca Raton: Taylor & Francis Group.

Tebbut T (2008). *Principles of water quality control*, Chapter 7: Water Pollution and its control (5 ed.). Oxford, U.K.: Pergamon.

Ungureanu F., Medianu R., Ghita C., Negrita C., Ghita P., & Manea L. M. (2007). Properties of TiO₂ thin films prepared by different. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 9(5), 1457-1461.

Velasquez J., Valencia S., Rios L., Restrepo G., & Marín J. (2012). Characterization and photocatalytic evaluation of polypropylene and polyethylene pellets coated with P25 TiO₂ using the controlled-temperature embedding method. *Chemical Engineering Journal*, 203(1), 398-405.

Valera D, Violeta. (2006). Obtención de un consorcio microbiano granular para la biodegradación de fenol en un reactor discontinuo de alimentación secuenciada. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo. Instituto de ciencias básicas e ingeniería. Centro de investigaciones químicas. Hidalgo, México. pp. 4. Consultado el 25 de Julio de 2013.

Wang C., & Ying J. Y., (1999). So-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chemical of Materials.*, 11(11), 3113-3120.

Wang S., Huang J., & Chen F. (2012). Study on Mg-Al Hydrotalcites in flame-retardant paper preparation. *Bioresources*, 1(7), 997-1007.

Yapar S., & Yilmar M. (2004). Removal of phenol by using montmorillonite, clinoptilolite and hydrotalcite. *Adsorption*, 10(1), 287-298.

Yapar S., Klahre, P., & Klumpp E. (2004). Hydrotalcite as a Potential Sorbent for the Removal of 2,4-Diclorophenol. *Turkish Journal Engineering Environmental Science*, 28(1), 41-48.

Yodyingyong S., Sae-Kung C., Panijpan B., & Triampo W (2011). Physicochemical properties of nanoparticles titania from alcohol burner calcination. Chemical Society of Ethiopia, 25(2), 263-272.

Zhao H., Nagy K. L. (2004). Dodecy Sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. Journal of Colloid and Interface Science, 274, 613-62.

