



**SEP**

**SNEST**

**DGEST**

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“Síntesis y caracterización de hidrotalcitas impregnadas  
con  $\text{TiO}_2$  para la fotodegradación de fenol”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL**

**P R E S E N T A**

**CONTRERAS RUIZ JUAN CARLOS**

**DIRECTORA DE TESIS**

**DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS**

**Metepec, México, a julio de 2014.**

## Resumen

El fenol es uno de los contaminantes más frecuentes en los efluentes industriales constituyendo un problema ambiental ya que es muy toxico aun en bajas concentraciones. La fotocatalisis heterogénea tiene un gran potencial para la eliminación de este tipo de contaminantes en el agua. En este trabajo se desarrolla un compósito aprovechando las características separadas de la hidrotalcita y el  $\text{TiO}_2$  para que el material resultante muestre las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  y sea fácilmente separado de la fase liquida como la hidrotalcita.

Las hidrotalcitas se sintetizaron por los métodos de precipitación (HT) y sol gel (HS), fueron calcinadas (HTC y HSC) e impregnadas con  $\text{TiO}_2$  a partir de isopropóxido de titanio (TTIP) siendo nuevamente calcinadas (HTC- $\text{TTiO}_2$  y HSC- $\text{TTiO}_2$ ). Se sintetizó  $\text{TiO}_2$  por calcinación directa de TTIP ( $\text{TiO}_2\text{T}$ ). Se utilizó como referencia  $\text{TiO}_2\text{P25}$  Evonik Degussa. Las técnicas de caracterización empleadas (análisis termogravimétrico, área superficial, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y de infrarrojo) revelaron la formación de la estructura de la hidrotalcita para HT y HS, su producto calcinado para HTC y HSC, y la formación del compósito  $\text{TiO}_2$ -hidrotalcita.

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó mediante pruebas de fotodegradación en una solución con fenol ( $C_i=10\text{mg/L}$ ,  $\lambda_{UV}=254\text{ nm}$ , 4 y 8 w, 120 minutos) degradando hasta un 17.4% con el compósito HSC- $\text{TTiO}_2$ . En los compósitos existe un efecto de sinergia a causa del tratamiento térmico, logrando una mayor área superficial en la hidrotalcita permitiendo una mejor adsorción del fenol y fomentando la formación de radicales  $\text{OH}\cdot$  por la existencia de grupos hidroxilo disponibles en su estructura. Para determinar el reutilizamiento de HTC- $\text{TTiO}_2$  y HSC- $\text{TTiO}_2$  se realizaron pruebas de fotodegradación en cuatro ciclos de uso continuo del mismo sólido, observándose que los compósitos conservan sus propiedades fotocatalíticas en función de la cantidad del material recuperado y que es reutilizado en el siguiente ciclo.

## Abstract

Phenol is one of the common contaminants of industrial effluents constitute an environmental problem because it is very toxic even at low levels. Heterogeneous photocatalysis has a great potential for the removal of this kind of contaminants in water. This paper is developed a composite taking advantage of hydrotalcite and  $\text{TiO}_2$  characteristics separately, so that the resulting material shows the photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$  and easily separated from the liquid phase as hydrotalcite

Hydrotalcites were synthesized by precipitation methods (HT) and sol gel (HS), were calcined (HCT and HSC) and impregnated with  $\text{TiO}_2$  from titanium isopropoxide (TTIP) and were again calcined (HTC-TT $\text{TiO}_2$  and HSC-TT $\text{TiO}_2$ ). It was used as reference  $\text{TiO}_2\text{P25}$  Evonik Degussa. Characterization techniques employed (thermogravimetric analysis, surface area, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and infrared) revealed the formation of structure of hydrotalcite for HT and HS, its calcined product for HTC and HSC, and composite  $\text{TiO}_2$ -hydrotalcite formation.

The photocatalytic activity of materials was evaluated by photodegradation test in a phenol solution ( $C_i=10\text{mg/L}$ ,  $\lambda_{\text{UV}}=254\text{ nm}$ , 4 and 8 w, 120 minutes) reaching until 17.4% degradation with HSC-TT $\text{TiO}_2$  composite. In composites there is a synergy effect due to the thermal treatment, obtaining a greater surface area for hydrotalcite allowing better phenol adsorption and encouraging formation of  $\text{OH}\cdot$  radicals by existence of available hydroxyl groups in their structure. To determine the reuse of HTC-TT $\text{TiO}_2$  and HSC-TT $\text{TiO}_2$  photodegradation tests were performed in four cycles of continuous use of the same solid, showing that compounds maintain their photocatalytic activity according to the amount of recovered material and is reused in the next cycle.

## Contenido

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Índice de figuras .....                                                                                            | iii |
| Índice de tablas .....                                                                                             | v   |
| Introducción.....                                                                                                  | 1   |
| Capítulo 1. Fundamentos                                                                                            |     |
| 1.1 Contaminación del agua .....                                                                                   | 3   |
| 1.1.1 El fenol como contaminante.....                                                                              | 3   |
| 1.2 Fotocatálisis .....                                                                                            | 5   |
| 1.3 Isopropóxido de titanio .....                                                                                  | 7   |
| 1.4 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....                                                                    | 8   |
| 1.5 Hidrotalcita .....                                                                                             | 9   |
| 1.5.1 Síntesis de la hidrotalcita por el método de precipitación.....                                              | 11  |
| 1.5.2 Síntesis de la hidrotalcita por el método sol-gel .....                                                      | 12  |
| 1.6 Compósitos .....                                                                                               | 12  |
| 1.7 Adsorción.....                                                                                                 | 13  |
| 1.8 Caracterización de materiales .....                                                                            | 15  |
| 1.8.1 Difracción por rayos X.....                                                                                  | 15  |
| 1.8.2 Espectroscopía infrarroja (IR) .....                                                                         | 17  |
| 1.8.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por medio de dispersión de<br>energía (EDS)..... | 17  |
| 1.8.4 Área superficial.....                                                                                        | 18  |
| 1.8.5 Análisis termogravimétrico .....                                                                             | 19  |
| 1.8.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....                                                        | 19  |
| Capítulo 2. Desarrollo experimental                                                                                |     |
| 2.1 Diagrama de flujo .....                                                                                        | 20  |
| 2.2 Síntesis de la hidrotalcita Mg/Al .....                                                                        | 20  |
| 2.2.1 Método de precipitación.....                                                                                 | 20  |
| 2.2.2 Método por sol gel.....                                                                                      | 21  |

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3 Materiales impregnados.....                                                                                 | 22 |
| 2.3.1 Síntesis de la hidrotalcita impregnada con $\text{TiO}_2$ .....                                           | 22 |
| 2.3.2 Impregnación de la hidrotalcita con isopropóxido de titanio (TTIP).....                                   | 22 |
| 2.4 Síntesis del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) .....                                                    | 23 |
| 2.4.1 Síntesis sol-gel del $\text{TiO}_2$ .....                                                                 | 23 |
| 2.4.2 Síntesis del $\text{TiO}_2$ utilizando etanol .....                                                       | 24 |
| 2.5 Caracterización de los sólidos .....                                                                        | 24 |
| 2.5.1 Área superficial .....                                                                                    | 24 |
| 2.5.2 Difracción de rayos X .....                                                                               | 24 |
| 2.5.3 Análisis infrarrojo .....                                                                                 | 25 |
| 2.5.4 Análisis termogravimétrico .....                                                                          | 25 |
| 2.5.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) ..... | 25 |
| 2.5.6 Espectroscopía fotoelectronica de rayos X (XPS) .....                                                     | 25 |
| 2.6 Pruebas de actividad fotocatalítica .....                                                                   | 26 |
| 2.6.1 Fotodegradación de azul de metileno.....                                                                  | 26 |
| 2.6.2 Fenol.....                                                                                                | 27 |
| 2.6.2.1 Determinación de fenol .....                                                                            | 27 |
| 2.6.2.2 Fotodegradación de fenol .....                                                                          | 28 |
| 2.6.2.3 Fotodegradación de fenol con HTC-TTiO <sub>2</sub> y HSC-TTiO <sub>2</sub> reciclado .....              | 28 |
| 2.7 Pruebas de adsorción .....                                                                                  | 29 |
| Capítulo 3. Resultados y discusión                                                                              |    |
| 3.1 Caracterización de los materiales sintetizados .....                                                        | 30 |
| 3.1.1 Área superficial .....                                                                                    | 30 |
| 3.1.2 Difracción de rayos X .....                                                                               | 32 |
| 3.1.3 Análisis infrarrojo FTIR.....                                                                             | 35 |
| 3.1.4 Análisis termogravimétrico .....                                                                          | 37 |
| 3.1.5 Microscopía electrónica de barrido .....                                                                  | 41 |
| 3.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....                                                     | 46 |

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2 Pruebas de degradación .....                                                                 | 49 |
| 3.2.1 Azul de metileno .....                                                                     | 49 |
| 3.2.1.1 Hidrotalcitas, titanio sintetizado y $\text{TiO}_2\text{P25}$ .....                      | 49 |
| 3.2.1.2 Impregnación con diferentes cantidades de TTIP ( $\text{HT-TTiO}_2$ ).....               | 52 |
| 3.2.2 Fenol.....                                                                                 | 54 |
| 3.2.2.1 Determinación de fenol .....                                                             | 54 |
| 3.2.2.2 Fotodegradación sin material .....                                                       | 54 |
| 3.2.2.3 Fotodegradación con HT y HTC .....                                                       | 55 |
| 3.2.2.4 Fotodegradación con HS y HSC.....                                                        | 56 |
| 3.2.2.5 Fotodegradación con HTC- $\text{TTiO}_2$ y HSC- $\text{TTiO}_2$ .....                    | 57 |
| 3.2.2.6 Fotodegradación con $\text{TiO}_2\text{T}$ y $\text{TiO}_2\text{P25}$ .....              | 59 |
| 3.2.2.7 Fotodegradación de fenol en ciclos con HTC- $\text{TTiO}_2$ y HSC- $\text{TTiO}_2$ ..... | 62 |
| 3.2.2.8 Hidrotalcitas impregnadas con $\text{TiO}_2$ a diferentes tiempos de calcinación .....   | 63 |
| 3.2.2.9 Evaluación del pH durante las pruebas de fotodegradación.....                            | 64 |
| 3.3 Pruebas de adsorción .....                                                                   | 68 |
| 3.3.1 HT y HS .....                                                                              | 68 |
| 3.3.2 HTC y HSC .....                                                                            | 69 |
| 3.3.3 HTC- $\text{TTiO}_2$ y HSC- $\text{TTiO}_2$ .....                                          | 71 |
| 3.3.4 $\text{TiO}_2\text{T}$ y $\text{TiO}_2\text{P25}$ .....                                    | 72 |
| Conclusiones.....                                                                                | 75 |
| Fuentes de consulta.....                                                                         | 77 |
| Anexo 1.....                                                                                     | 91 |
| Anexo 2.....                                                                                     | 93 |

## Índice de figuras

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1 Representación esquemática del proceso de fotocatalisis (4). .....                   | 6  |
| Figura 1.2 Representación esquemática de la brucita (izquierda) e hidrotalcita (derecha) (38)10 |    |
| Figura 1.3 Secuencias de apilamiento ABCABC (izquierda) o ABAB .....                            | 10 |
| Figura 1.4 Estructura ideal de un compuesto tipo hidrotalcita Mg/Al con aniones carbonato..     | 15 |

|                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 Flujograma para el proyecto de investigación .....                                                                                                                                                | 20 |
| Figura 3.1 Patrones de difracción de RX para $\text{TiO}_2$ P25 y $\text{TiO}_2$ T .....                                                                                                                     | 32 |
| Figura 3.2 Patrones de difracción de RX para las hidrotalcitas con picos característicos de la hidrotalcita (H) y óxidos de la hidrotalcita calcinada (O) .....                                              | 34 |
| Figura 3.3 Patrones de difracción de RX para los materiales sintetizados con picos característicos del $\text{TiO}_2$ anatasa (A), $\text{TiO}_2$ rutilo (R) y óxidos de la hidrotalcita calcinada (O) ..... | 34 |
| Figura 3.4 Espectro FTIR para $\text{TiO}_2$ P25, $\text{TiO}_2$ T y $\text{TiO}_2$ SG .....                                                                                                                 | 35 |
| Figura 3.5 Espectro IR para HT, HTC, HTC-TTiO <sub>2</sub> , HS, HSC y HSC-TTiO <sub>2</sub> .....                                                                                                           | 36 |
| Figura 3.6. Diagramas TG y DT de las hidrotalcitas HT y HS .....                                                                                                                                             | 38 |
| Figura 3.7. Diagramas TG y DT de las hidrotalcita calcinadas (HTC y HSC) .....                                                                                                                               | 39 |
| Figura 3.8 Diagramas TG y DT del dióxido de titanio $\text{TiO}_2$ T y $\text{TiO}_2$ P25 .....                                                                                                              | 40 |
| Figura 3.9 Diagrama TG y DT de los compósitos HTC-TTiO <sub>2</sub> y HSC-TTiO <sub>2</sub> .....                                                                                                            | 40 |
| Figura 3.10 Micrografías y análisis EDS para HT y HTC .....                                                                                                                                                  | 42 |
| Figura 3.11 Micrografías y análisis EDS para HS y HSC.....                                                                                                                                                   | 43 |
| Figura 3.12 Micrografías y análisis EDS para $\text{TiO}_2$ P25 y $\text{TiO}_2$ T .....                                                                                                                     | 44 |
| Figura 3.13 Micrografías y análisis EDS para HTC-TTiO <sub>2</sub> y HSC-TTiO <sub>2</sub> .....                                                                                                             | 45 |
| Figura 3.14 Proporción elemental por XPS para HT y HTC.....                                                                                                                                                  | 46 |
| Figura 3.15 Proporción elemental por XPS para HS y HSC .....                                                                                                                                                 | 47 |
| Figura 3.16 Proporción elemental por XPS para $\text{TiO}_2$ T y $\text{TiO}_2$ P25.....                                                                                                                     | 47 |
| Figura 3.17 Proporción elemental por XPS para los compósitos HTC-TTiO <sub>2</sub> y HSC-TTiO <sub>2</sub> ..                                                                                                | 48 |
| Figura 3.18 Porcentajes de fotodegradación de AM con hidrotalcitas y dióxidos de titanio ...                                                                                                                 | 50 |
| Figura 3.19 Fotodegradación de AM con HT impregnadas con distintas cantidades TTIP .....                                                                                                                     | 53 |
| Figura 3.20 Curva de calibración para la determinación de la concentración de fenol.....                                                                                                                     | 54 |
| Figura 3.21 Degradación de fenol con hidrotalcita sintetizada por precipitación HT y HTC..                                                                                                                   | 55 |
| Figura 3.22 Degradación de fenol con hidrotalcita sintetizada por sol-gel HS y HSC .....                                                                                                                     | 57 |
| Figura 3.23 Degradación de fenol con los compósitos HTC-TTiO <sub>2</sub> y HSC-TTiO <sub>2</sub> .....                                                                                                      | 58 |
| Figura 3.24 Degradación de fenol con $\text{TiO}_2$ T, $\text{TiO}_2$ P25 y $\text{TiO}_2$ P25 con lámparas de 4 y 8w. .                                                                                     | 60 |
| Figura 3.25 Fotodegradación de fenol con los compósitos HTC-TTiO <sub>2</sub> y HSC-TTiO <sub>2</sub> recuperados y empleados en cuatro ciclos continuos de fotodegradación de fenol .....                   | 62 |

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.26 Fotodegradación de fenol con los compósitos a 1.75, 3.5 y 7 horas de calcinación .....                                                         | 63 |
| Figura 3.27 Valores de pH durante la fotodegradación de fenol con los materiales .....                                                                     | 65 |
| Figura 3.28 Valores de pH obtenidos durante la fotodegradación de fenol con los compósitos a 1.75, 3.5 y 7 horas de calcinación .....                      | 67 |
| Figura 3.29 Valores de pH obtenidos en las pruebas de fotodegradación de fenol con los compósitos recuperados y empleados en cuatro ciclos continuos ..... | 67 |
| Figura 3.30 Isotermas de adsorción de fenol HT y HS .....                                                                                                  | 68 |
| Figura 3.31 Isotermas de adsorción de fenol de HTC y HSC .....                                                                                             | 69 |
| Figura 3.32 Mecanismo de adsorción del fenol en la hidrotalcita .....                                                                                      | 70 |
| Figura 3.33 Isotermas de adsorción de fenol HTC-TTiO <sub>2</sub> y HSC-TTiO <sub>2</sub> .....                                                            | 71 |
| Figura 3.34 Isotermas de adsorción de fenol para TiO <sub>2</sub> T y TiO <sub>2</sub> P25 .....                                                           | 72 |
| Figura A.1 Intervalos de confianza para los factores analizados .....                                                                                      | 93 |

## Índice de tablas

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 2.1 Soluciones preparadas para la curva de calibración de fenol .....                   | 28 |
| Tabla 3.1 Características morfológicas de las muestras analizadas .....                       | 31 |
| Tabla 3.2 Fases cristalinas del TiO <sub>2</sub> en las muestras analizadas .....             | 33 |
| Tabla 3.3 Relación de porcentaje degradado de AM y el área superficial de los materiales .... | 50 |
| Tabla 3.4 Porcentajes de fotodegradación de fenol, lámpara 4w(*), 8w(**) .....                | 61 |
| Tabla 3.5 Valores obtenidos para los modelos de isotermas de adsorción de los materiales .... | 73 |
| Tabla A.1 Parámetros del tamaño de cristal calculados para las hidrotalcita .....             | 91 |
| Tabla A.2 Parámetros cristalográficos para las hidrotalcitas sintetizadas .....               | 92 |
| Tabla A.3 Análisis estadístico anova para la hidrotalcita impregnada con TTIP .....           | 93 |

## Introducción

El fenol está considerado como un agente contaminante de importancia primordial, su presencia en el agua está asociada al escurrimiento de plaguicidas o auxiliares en la aplicación de agroquímicos (1), también debido a emisiones relacionadas con procesos de manufactura o producción de energía (2). El Valle de Toluca es un centro industrial muy importante a nivel nacional en donde la presencia de fenol es un problema de contaminación que está presente en sus sistemas acuáticos (3).

La gran mayoría de los métodos de tratamiento para aguas contaminadas con fenol que existen en la actualidad, solo transfieren el contaminante de una fase a otra, por esta razón existe el interés de desarrollar procesos alternativos eficientes y viables para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos y/o de aguda toxicidad como el fenol para llevar a cabo su degradación a elementos inocuos para la salud humana y el medio ambiente.

El  $\text{TiO}_2$  es un material utilizado en los procesos de fotodegradación, entre sus grandes ventajas destacan su gran rendimiento fotocatalítico y presentar poca afectación a la salud humana, además de poseer una gran estabilidad química. El proceso de tratamiento y/o purificación del agua mediante fotocatálisis utilizando  $\text{TiO}_2$  es hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional ya que puede emplearse para tratar una gran cantidad de contaminantes.

El proceso de fotocatálisis se basa en la transferencia de cargas a través de la interface formada entre un semiconductor irradiado (como el  $\text{TiO}_2$ ) y una solución acuosa. En esta interface se generan un par de cargas eléctricas (un electrón con carga negativa y una vacancia de electrón, espacio o hueco con carga positiva), que desencadenan reacciones de oxidación y reducción. En estas reacciones es importante el proceso de la captura de huecos por los grupos hidroxilo superficiales que generan radicales  $\text{OH}\cdot$  en la superficie provocando la degradación del fenol (4).

Por otro lado la hidrotalcita es una arcilla aniónica de estructura laminar, tiene aplicación en el tratamiento de aguas residuales, debido a que estos materiales poseen grandes áreas superficiales, elevado poder de adsorción y estructuras porosas (5).

Aprovechando las características estructurales de la hidrotalcita y el  $\text{TiO}_2$ , se sintetizó un compuesto formado por los materiales antes mencionados, buscando que conservara las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  para ser empleado en la degradación de fenol. La hidrotalcita Mg/Al utilizada se preparó por los métodos de precipitación y sol-gel, se calcinaron durante 3.5 horas a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y se impregnaron con  $\text{TiO}_2$  utilizando isopropóxido de titanio como precursor.

Los sólidos obtenidos, además de TiOP25 Evonik Degussa se caracterizaron y probaron como fotocatalizadores, primero en la degradación de azul de metileno y posteriormente en la de fenol, bajo irradiación  $\lambda_{UV}=254\text{ nm}$ ,  $C_i=10\text{ mg/L}$ , potencia de la lámpara de 4 w y 120 minutos de irradiación. Para probar la influencia en la potencia de la fuente de irradiación se probó con una lámpara de 8 w con la muestra  $\text{TiO}_2\text{P25}$ . Se ensayó la capacidad de reutilizamiento de las hidrotalcitas impregnadas como fotocatalizadores en la degradación de fenol durante 4 ciclos de uso de un mismo sólido. Adicionalmente se evaluó el comportamiento del pH durante las pruebas de fotodegradación de fenol.

Se realizaron pruebas para determinar la capacidad como adsorbentes en los materiales, al final se evaluó la influencia del método de síntesis de la hidrotalcita en el compuesto hidrotalcita- $\text{TiO}_2$ , así como su capacidad para la degradación de fenol bajo las condiciones experimentales propuestas en este trabajo.

En el apartado 1 se exponen de manera general los conceptos básicos sobre los que se fundamenta esta tesis. La parte 2 de este trabajo aborda el planteamiento de la metodología empleada para el desarrollo de esta investigación, indicando los materiales, equipos y técnicas que se emplearon. En la sección 3 se hace el análisis y discusión de los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización y fotodegradación con los materiales sintetizados y finalmente se presentan las conclusiones a las que se llegaron con esta investigación.

## **1. Fundamentos**

### **1.1 Contaminación del agua**

Desde la segunda guerra mundial ha habido un enorme crecimiento en la fabricación y el uso de productos químicos sintéticos. Muchos de estos han contaminado el agua superficial y en menor medida la subterránea. En la actualidad existen esfuerzos científicos encaminados a resolver el problema de la contaminación del agua. Así mismo se ha incrementado la disponibilidad de la información acerca del peligro que los contaminantes en el agua representan para la salud humana, ya sea por exposiciones prolongadas en bajas concentraciones o por ingestión (6, 7).

Los contaminantes químicos pueden dividirse en tres grupos: a) materiales que afectan el balance de oxígeno en las aguas (sustancias que consumen y/o impiden el transporte de oxígeno y la contaminación térmica); b) los sólidos suspendidos o disueltos en alta concentración (que impiden el paso de luz); c) compuestos tóxicos que destruyen o inhiben la actividad biológica en el agua (originados por descargas industriales y agrícolas, y que incluyen metales pesados, productos biocidas y plaguicidas) como ejemplo de estos compuestos se tiene al fenol (8).

#### **1.1.1 El fenol como contaminante**

Los compuestos orgánicos están presentes en la mayor parte del planeta y por lo tanto también como parte de los residuos que contaminan el agua, estos se clasifican según sus grupos funcionales como oxigenados, nitrogenados, cíclicos y aromáticos (9). Los compuestos aromáticos como los fenoles son muy resistentes a la acción biológica y son tóxicos. El fenol, cuya fórmula molecular es  $C_6H_6O$ , se halla en la naturaleza formando parte de algunos alimentos, es un constituyente del alquitrán de hulla, se presenta en desperdicios animales y humanos. Se forma de manera natural por la descomposición de materia orgánica. El incremento de los niveles ambientales de fenol se puede presentar por la quema de bosques, la

presencia de depósitos naturales de carbón mineral, alquitrán de hulla y descomposición de productos vegetales con alto contenido de lignina. Sin embargo, la mayor cantidad que se libera al medio ambiente es fruto de la actividad antropogénica derivado de su uso en varias ramas de la industria, principalmente en las de explosivos, fertilizantes, pinturas, plásticos, caucho, textiles, adhesivos, como antiséptico, papel, jabones, reveladores fotográficos, preservadores para madera, quitaesmaltes, lacas, caucho, tinta, perfumes y juguetes. Cuando llega a aguas subterráneas por escurrimientos e infiltración es altamente persistente debido a su baja degradación, en cuerpos de agua superficiales su toxicidad es realmente importante para las especies acuáticas pues crea una demanda de oxígeno y puede causar graves alteraciones en el organismo humano (10).

El fenol se puede adsorber fácilmente por la piel y más aún si llega a ser ingerido. Entre los efectos que tiene sobre la salud humana, la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades de los Estados Unidos (ATSDR) menciona que puede causar graves daños gastrointestinales, espasmos musculares, dificultad para caminar, anemia por precipitación y ruptura de los glóbulos rojos, hipotensión, transpiración abundante, arritmia, edema pulmonar, taquicardia daños al corazón, riñones, hígado y pulmones. Se ha reportado que dosis orales de 50 a 500 mg de fenol han sido fatales en niños, mientras que la muerte de adultos se ha presentado con dosis de entre 1 y 32 g (11).

De acuerdo a la legislación en México (NOM-127-SSA1-1994), se establece como límite máximo una concentración de fenol o de compuestos fenólicos de 0.001 mg/L en referencia a su concentración total en el agua para uso y consumo del humano. La Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos establece límites de 0.1 mg/L de fenol en aguas residuales. La Comunidad Europea (CE) establece como concentración máxima admisible (MAC) de fenol en agua de consumo humano 0.1 µg/l en contenido individual y 0.5 µg/l en contenido total. La Organización Mundial de la Salud especifica una concentración de 0.001 mg/L de fenol en agua potable (12, 13).

Existen procesos que permiten la eliminación total o parcial de contaminantes, presentes en el medio ambiente como son la volatilización, adsorción y degradación química, fotoquímica y

biológica. Algunos de los procesos para la degradación de los contaminantes fenólicos se llevan a cabo de manera natural (biodegradación) disminuyendo su concentración con el tiempo. Se encuentran también otras degradaciones químicas como la hidrólisis, la oxidación no fotoquímica y la fotoquímica, esta última fundamentalmente a nivel superficial; sin embargo existen muchas sustancias que debido a sus altas concentraciones son resistentes a los procesos naturales de degradación, como los contaminantes aromáticos (fenoles y nitrofenoles) y su presencia en el agua puede limitar el uso de la misma (8).

El fenol y sus compuestos en general son de difícil degradación de manera natural, por lo que se han desarrollado métodos para su degradación (14). El tratamiento de las aguas con concentraciones de fenol fuera de especificación se ha realizado por destilación del vapor (basada en su volatilidad), adsorción sobre materiales sólidos con superficie activa, tales como carbón activado (15) y arcillas de intercambio iónico (16), oxidación controlada con agentes oxidantes como el ozono (17) y con fotocatalizadores como el  $\text{TiO}_2$  (18).

## 1.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis es la reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador que normalmente es un semiconductor de banda ancha, en este proceso ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción. Los procesos avanzados de oxidación como la catálisis heterogénea, tienen la característica de degradar al contaminante aromático, aprovechando la generación de radicales libres que reaccionan con los compuestos orgánicos como el fenol (4).

El principio básico de la fotocatálisis heterogénea es irradiar a una suspensión acuosa que contiene al contaminante y al catalizador. El efecto que provoca la irradiación ( $h_{UV}$ ) en el catalizador es excitarlo, promoviendo un electrón de la banda de valencia a la de conducción. Así se genera un par de cargas eléctricas: un electrón ( $e_{BC}$ ) y una vacancia de electrón, espacio o hueco ( $h_{BV}$ ), cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en este lapso ambas cargas deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (etapas a y b, figura

1.1). Los pares  $e_{BC}^-$  y  $h_{BV}^+$  que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan en el seno o la superficie de la partícula y la energía se disipa (etapas c y d, figura 1.1); el proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y un reductor A (4, 19).

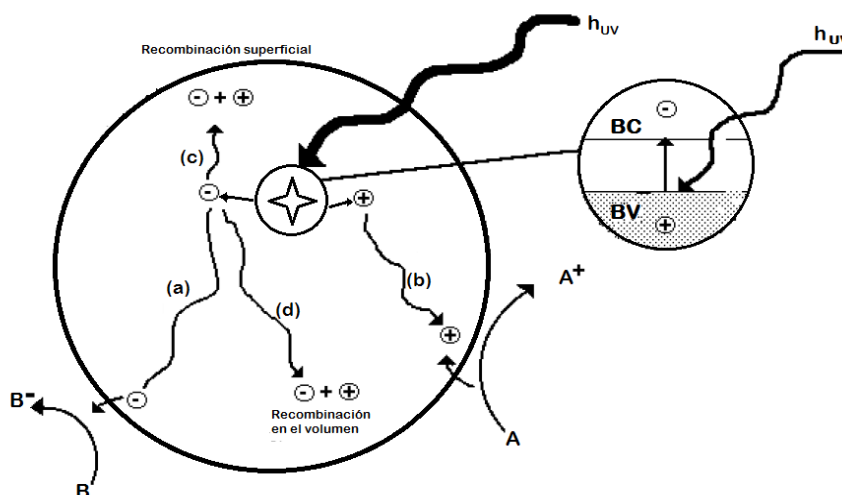


Figura 1.1 Representación esquemática del proceso de fotocatalisis (4).

Dentro de los parámetros más importantes que afectan el mecanismo de fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  se tiene el pH de la solución acuosa pH. El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El valor de pH recomendado debe ser diferente al punto de carga cero donde la superficie del óxido no está cargada. El punto de carga cero (isoelectrico) del  $\text{TiO}_2$  se encuentra alrededor de pH 6.5. Por encima o por debajo de este valor, el catalizador se carga negativa o positivamente. Valores cercanos a la neutralidad no tienen efecto significativo sobre la operación, por lo que los procesos de fotocatalisis suelen ser más eficientes en medio ácido ( $3 < \text{pH} < 5$ ) (20).

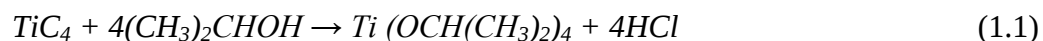
La presencia del oxígeno es necesaria para la mineralización completa del contaminante y al mismo tiempo no compite con las otras especies durante la adsorción sobre el catalizador. El oxígeno disminuye la recombinación del electrón–hueco generado y además forma radicales muy reactivos del tipo  $\text{O}_2^\bullet$ . A concentraciones demasiado altas se ralentiza la velocidad de degradación debido a una alta hidroxilación de la superficie del semiconductor que inhibe la adsorción de los compuestos orgánicos a degradar en los centros activos (21).

El flujo radiante de la luz determina la absorción de luz sobre el semiconductor, a una determinada longitud de onda la cantidad de formación de los pares electron-hueco depende de la intensidad de la luz, a una alta intensidad de luz se da mas concentración de los pares electron-hueco dando lugar a una mayor tasa de recombinación de los mismos por lo que es necesario encontrar un flujo óptimo que garantice que la cantidad de los pares electron-hueco fotogenerados sean consumidos por los reactivos químicos antes que la velocidad de recombinación (22).

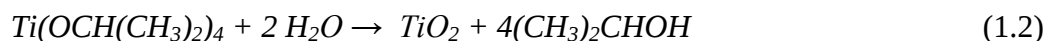
La velocidad de reacción de degradación es proporcional a la intensidad de la luz hasta cierto valor específico para cada proceso. A partir de ese numeral de intensidad característico, la velocidad de reacción se hace proporcional a la raíz cuadrada de la misma intensidad debido a que existe una mayor recombinación electrón-hueco, mientras que a demasiada intensidad de luz hay mayor tasa de recombinación de los mismos (21).

### 1.3 Isopropóxido de titanio

El isopropóxido de titanio, también es conocido como tetraisopropóxido de titanio o TTIP, es un compuesto químico con la fórmula  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ . Este compuesto se suele utilizar como un catalizador, se prepara por tratamiento del tetracloruro de titanio con isopropanol. El cloruro de hidrógeno se forma como un coproducto:



Para la obtención de  $TiO_2$  a partir de TTIP, este se toma como precursor y se hace reaccionar con agua ya que tiene la facilidad de oxidarse a  $TiO_2$  en presencia de  $H_2O$  (23):



La obtención de dióxido de titanio a partir del proceso sol-gel se realiza de manera sencilla empleando el TTIP como precursor que se añade sobre una disolución de agua y alcohol, obteniéndose un óxido de titanio amorfo (23). Para transformar el  $TiO_2$  amorfo en la fase cristalina anatasa es necesario usar tratamientos térmicos o hidrotermales. Este último conduce a la obtención de cristales de anatasa más pequeños que el tratamiento térmico (24).

## 1.4 Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

El dióxido de titanio es un compuesto cuya fórmula es TiO<sub>2</sub>, se utiliza en los procesos de oxidación avanzada fotocatalizada para la eliminación de contaminantes orgánicos en el agua. En la naturaleza se presenta en varias formas cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octohédrica tetragonal) y brokita (estructura ortorrómbica).

El TiO<sub>2</sub> resulta ser un material adecuado para la fotocatalización heterogénea debido a que presenta estabilidad química, seguridad biológica, es de 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 también la ventaja de que no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Es muy selectivo en su espectro de absorción pues prácticamente no absorbe en el visible pero si lo hace en el ultravioleta y en zonas próximas del espectro solar que poseen un contenido energético más elevado. El TiO<sub>2</sub> se degrada mínimamente en los ciclos catalíticos repetidos de los que constan las fotocatálisis heterogéneas. 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 como el fenol (25, 26).

La degradación fotocatalítica del fenol en las diferentes fases anatasa, rutilo y una mezcla de ambas, de las partículas de TiO<sub>2</sub> se ha probado a diferentes condiciones de irradiación UV demostrándose que el TiO<sub>2</sub> en su fase anatasa pura mostró mayor actividad fotocatalítica que la fase rutilo pura. Sin embargo, la partícula de TiO<sub>2</sub> con una fracción específica de las fases mixta de anatasa y de rutilo (80/20%), tuvo mejor desempeño que el TiO<sub>2</sub> como anatasa pura (27-29).

Otro ejemplo de su aplicación son los estudios que se han hecho a la radiación fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> para la degradación de nitrofenol y 2-propanol en solución acuosa encontrándose resultados favorables en la degradación de ambos compuestos e incluso la remoción de los metales en la solución (30, 31).

En la actualidad la aplicación del  $\text{TiO}_2$  en la fotocatalisis heterogénea está restringida que el material permanece en suspensión dificultando su recuperación en solución acuosa. Para resolver estos problemas se puede mezclar química o físicamente el  $\text{TiO}_2$  sobre materiales de soporte, como el carbón activado, debido a su estabilidad, resistencia mecánica, alta área superficial y una óptima porosidad (32).

## 1.5 Hidrotalcita

Los minerales más comunes en la superficie terrestre son las arcillas, en los suelos se suelen encontrar grandes cantidades de este material que se aprovechan para fabricar cerámica y porcelanas en su mayoría, sin embargo se han desarrollado nuevas aplicaciones para las arcillas aprovechando sus propiedades como material adsorbente, intercambiador iónico, por su alta capacidad de retención de agua y en algunos casos su estructura laminar (33).

La hidrotalcita  $\text{Mg}/\text{Al}$  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 la clase de compuestos llamados arcillas aniónicas y cuando se varia su composición durante la síntesis, se les suele llamar hidróxidos dobles laminares (LDH) o compuestos tipo hidrotalcita. Se pueden preparar fácilmente en el laboratorio a costos relativamente bajos. Los compuestos naturales y sintéticos de composición química y estructura parecidas a la hidrotalcita presentan la misma fórmula general:  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]_x(\text{A}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , donde  $\text{M}^{2+}$  es el metal divalente ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc.),  $\text{M}^{3+}$  es el metal trivalente ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , etc.),  $\text{A}^n$  es el anión de carga negativa ( $\text{CO}_3^{2-}$  principalmente aunque otros aniones pueden ser introducidos durante el proceso de síntesis como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc.) y  $x$  varia en valores de 0.2 a 0.33. (34-37).

Para entender la distribución de la hidrotalcita, se puede partir de la estructura de la brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  donde el octaedro del  $\text{Mg}^{2+}$  está coordinado 6 veces con los iones hidroxilo circundantes y comparte sus bordes para formar laminas u hojas infinitas, (figura 1.2) estas laminas se apilan una arriba de otra y se mantienen juntas por puentes de hidrógeno (36, 38).

La hidrotalcita resulta de las variaciones isomórficas de capas tipo brucita cuando se sustituyen cationes  $\text{Mg}^{2+}$  por cationes  $\text{Al}^{3+}$ . Estas sustituciones confieren la carga positiva a las

láminas, la cual se compensa con la presencia adicional de aniones interlaminares. En la hidrotalcita, el anión carbonato es el anión predominante (35).

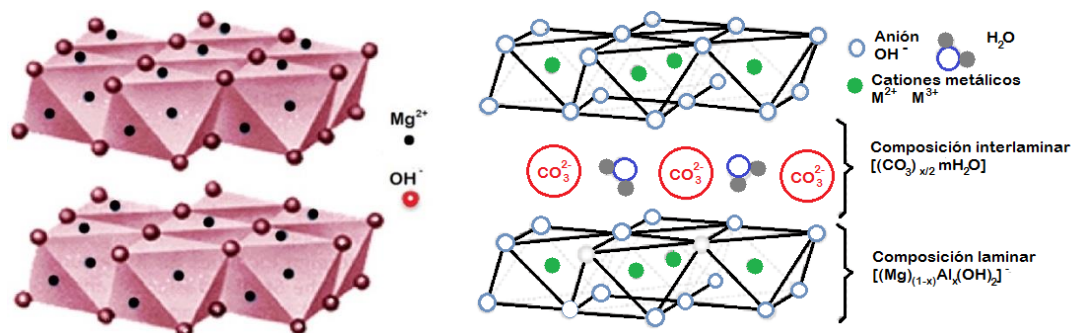


Figura 1.2 Representación esquemática de la brucita (izquierda) e hidrotalcita (derecha) (38)

Las hidrotalcitas presentan simetría hexagonal, mientras que la hidrotalcita sintética cristaliza con una simetría romboédrica. La simetría hexagonal (figura 1.3) 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 marcados con la letra B. Existen dos posibilidades para la tercera lámina, las esferas pueden estar en posición A o C, si es sobre C la secuencia de apilamiento es ABCABCA y la estructura es hexagonal, si la tercera lámina incide sobre A, la secuencia es ABAB y la estructura es romboédrica (39).

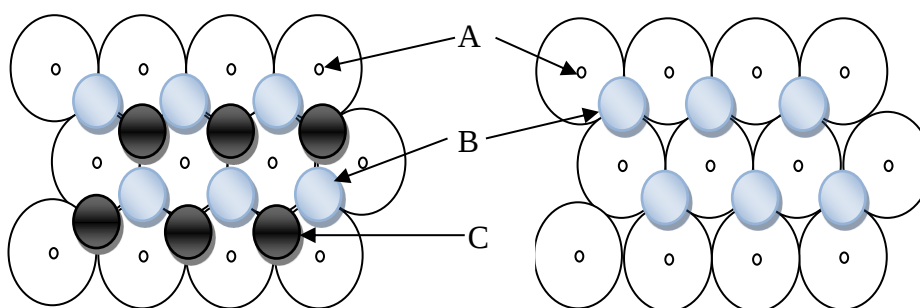


Figura 1.3 Secuencias de apilamiento ABCABC (izquierda) o ABAB (derecha) en la hidrotalcita (39).

Entre las propiedades más importantes que hacen a la hidrotalcita un material atractivo en muchos campos de aplicación están las de cambio aniónico y la de reconstrucción, siendo estas características las que le permiten actuar como adsorbente de contaminantes orgánicos aniónicos por cambio iónico, o bien como adsorbentes de contaminantes orgánicos (como el fenol) que entrarían en el espacio interlaminar sustituyendo a las moléculas de agua de forma semejante a las arcillas naturales (33, 38, 40, 41).

La síntesis y caracterización de los LDHs ha tenido un gran auge en los últimos años debido a las ventajas (alta área superficial, estructura mesoporosa e intercambiadores aniónicos) que presentan respecto a las arcillas catiónicas. La preparación sintética de los compuestos tipo hidrotalcita o LDH está basada generalmente en la precipitación controlada de disoluciones acuosas que contienen los cationes metálicos a utilizar, aunque pueden prepararse empleando diferentes métodos de síntesis, según la composición requerida. En los últimos años se han desarrollado nuevos procesos para la obtención de estos materiales tales como los métodos por sol-gel y combustión, además en nuevas investigaciones se estudia la factibilidad de este material para utilizarlo como soporte del  $\text{TiO}_2$  debido a su buena área superficial (38, 42).

### **1.5.1 Síntesis de la hidrotalcita por el método de precipitación**

La precipitación es el método más usado y más económico para la obtención de varios tipos de hidrotalcitas, se basa en la adición lenta de una disolución de sales de cationes divalentes y trivalentes a un reactor que contiene agua o una disolución del anión que se desea incorporar. Una segunda disolución alcalina se añade al reactor para mantener el pH a un determinado valor que permita la precipitación simultánea de los hidróxidos a partir de las dos sales metálicas (38, 40, 43).

La estructura y propiedades de las hidrotalcitas preparadas por precipitación dependen de varios factores, entre ellos la naturaleza y concentración de los reactivos, la temperatura, el tiempo de envejecimiento, la presencia de impurezas y las condiciones de lavado y de secado. Este método se puede realizar a un pH variable o bien si se mantiene constante se le suele llamar de coprecipitación (34, 38).

### **1.5.2 Síntesis de la hidrotalcita por el método sol-gel**

Este método se basa en 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 (agrupaciones 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) puede llevarse a cabo por dispersión de un sólido, óxido o hidróxido metálico insoluble, en un disolvente apropiado, o por la adición de un alcoholóxido metálico precursor, que reaccione con el disolvente formándose una suspensión coloidal. El sol es 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 (44).

Con este método se han preparado hidrotalcitas de Mg/Al y de Ni/Al entre otras, observándose que se modifican las propiedades morfológicas y texturales tanto de los materiales tipo hidrotalcita como de los óxidos obtenidos por la calcinación de los mismos si se comparan con los sólidos obtenidos por el método de coprecipitación, además se obtienen tamaños de cristales más pequeños (33, 45).

## **1.6 Compósitos**

Existen una gran cantidad de materiales que pueden formar compósitos (un material con dos fases, donde una de ellas está dispersa en la segunda). Durante los últimos años ha crecido el interés, tanto a nivel industrial como académico sobre los compósitos debido principalmente a su potencial mejora en las propiedades físicas, térmicas y mecánicas de los materiales que los componen (46).

Los materiales de estructura laminar han demostrado ser uno de los mejores materiales para obtener compósitos, estos ofrecen combinaciones inusuales de sus propiedades tales como el

peso, resistencia, rigidez, permeabilidad, eléctrica, biodegradabilidad, etc., que muchas veces son difíciles de alcanzar por separado en los componentes individuales (47).

Algunas investigaciones sobre la capacidad de los materiales de estructura laminar para formar compósitos, 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, su composición variable, el contenido de Fe y otras impurezas en esta arcilla natural, hacen difícil controlar y reproducir las propiedades finales del compósito obtenido a diferencia de las propiedades que presentan las arcillas tipo hidrotalcita (48, 49).

Un compósito que utiliza como soporte carbón activado impregnado con el catalizador  $\text{TiO}_2$ , ha sido empleado en la degradación de fenol y 2-propanol. El incremento de la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  en esta investigación se atribuyó a la alta área superficial del material compuesto y también a la baja fuerza de adsorción sobre el material, que permite la difusión del contaminante fuera del adsorbente (carbón activado) y que pase a la otra fase ( $\text{TiO}_2$ ), dicho estudio se realizó en un rango de irradiación  $250 < \lambda < 800 \text{ nm}$  (50, 51).

En la síntesis de compósitos, la variación de las propiedades superficiales del soporte, (cambiando la polaridad de dicha superficie) hace posible adsorber el fenol por los grupos hidroxilos evitando de esta manera la formación de compuestos intermediarios que suelen ser más complejos de degradar que el fenol mismo. Dependiendo de las propiedades superficiales del soporte y ajustando las condiciones experimentales es posible alcanzar rendimientos cercanos al 100% en la mineralización del fenol (32).

## **1.7 Adsorción**

La adsorción es una operación de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido, donde quedan unidos mediante fuerzas de naturaleza física (débiles) o bien mediante verdaderos enlaces químicos. La adsorción es un fenómeno de superficie con un mecanismo común para la remoción de contaminantes

orgánicos e inorgánicos, cuando una solución contiene un soluto adsorbible y se pone en contacto con un sólido de alta porosidad superficial en su estructura, fuerzas intermoleculares de atracción líquido-sólido provocan que algunas moléculas del soluto de la solución se puedan depositar en la superficie del sólido (13). Las arcillas como las hidrotalcitas han demostrado ser materiales adecuados para los procesos de adsorción de contaminantes orgánicos como el fenol por su elevada superficie específica y su estructura mesoporosa (52, 53).

Las isothermas de adsorción son representaciones gráficas de la cantidad de soluto adsorbido (g de adsorbato/g de adsorbente), frente a la concentración de adsorbato en la fase fluida (en mg/L o ppm, para líquidos o en fracción molar o presión parcial para gases). Varios modelos han sido publicados en la literatura para describir la capacidad de adsorción de soluto que tiene el sólido. Los modelos de Langmuir y Freundlich son los modelos más frecuentemente empleados, la isoterma de Langmuir es un modelo de adsorción en monocapa, que asume una superficie homogénea. Para el caso de líquidos se aplica una expresión generalizada, que relaciona la concentración del sustrato en el adsorbente sólido ( $C_s$ ), la capacidad de remoción ( $C_m$ ), y la concentración del sustrato en el equilibrio ( $C_e$ ):

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{C_m} + \frac{1}{C_m * L} \quad (1.3)$$

Donde  $C_m$  y  $L$  son constantes de Langmuir, representan la capacidad máxima de adsorción, para la carga de fase sólida y la constante de energía relacionada al calor de adsorción, respectivamente.

La isoterma linealizada de Freundlich, relaciona la capacidad de remoción del sustrato  $C_s$  (mg/g) de adsorbente y la concentración residual del sustrato  $C_e$  (mg/L) en el equilibrio:

$$\ln C_s = K_f + n f \ln C_e \quad (1.4)$$

Donde, el intercepto  $K_f$  es una medida de la capacidad del adsorbente, y la pendiente  $n f$  es la intensidad de la adsorción (13, 52).

## 1.8 Caracterización de materiales

### 1.8.1 Difracción por rayos X

Esta técnica se basa en la interacción de un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con la muestra a analizar. Dicha interacción depende de la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (manteniendo la longitud de onda de la radiación). La difracción de rayos permite la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de transiciones de fase, soluciones sólidas y medida del tamaño de partícula, se realizan habitualmente por esta técnica (54).

Por ser un material sólido, la hidrotalcita puede ser estudiada desde distintos enfoques para lograr conocer su composición, características y propiedades; mediante la difracción de rayos X se puede conocer el valor de la distancia basal, a partir de la cual se puede estimar el espacio interlaminar, ya que si se resta a la distancia basal el grosor de una lámina de hidrotalcita la diferencia resulta ser este espacio (figura 1.4), la ecuación que relaciona a la reflexión basal con la distancia de separación es la ecuación de Bragg (1.5).

$$d_{hkl} = \frac{b}{2\sin(\theta)} \quad (1.5)$$

Dónde:  $d_{hkl}$  es la distancia basal en el plano cristalográfico (h,k,l),  $b$  es ancho de lámina y,  $\theta$  es el ángulo de los rayos incidentes y el plano de difracción.

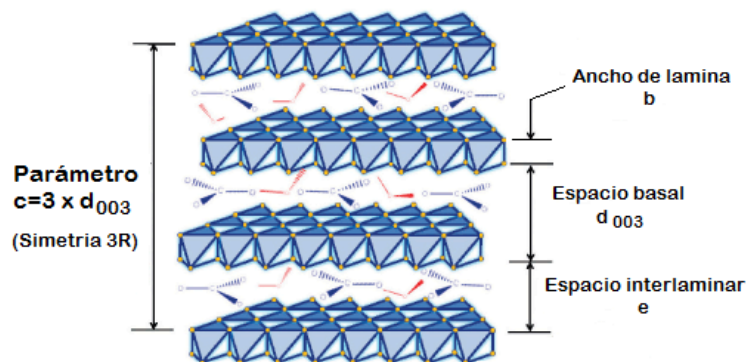


Figura 1.4 Estructura ideal de un compuesto tipo hidrotalcita Mg/Al con aniones carbonato

Además también se puede estimar el tamaño de los cristalitos en la hidrotalcita aplicando la ecuación (1.6) de Scherrer (39, 55, 56); esta fórmula está limitada a partículas nanométricas, no es aplicable a cristales mayores de 0.1  $\mu\text{m}$  (57, 58).

$$\text{Tamaño de cristal} = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (1.6)$$

Dónde:

$k$  es el factor de forma para la hidrotalcita (0.9),

$\lambda$  es la longitud de onda (Cu  $K\alpha=0.15405$  nm),

$\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg y,

$B$  es la anchura de la línea a la mitad de la máxima intensidad FWHM (full width at half maximum) por sus siglas en ingles en radianes.

A partir del difractograma también se pueden calcular los parámetros que definen la celda unidad del material (véase figura 1.5). El parámetro de la hidrotalcita correspondiente a la distancia cationes-cationes ( $a$ ) puede ser calculado con (1.7):

$$a = 2 * d_{(110)} \quad (1.7)$$

El valor de  $c$  da el espesor de la capa tipo brucita y la distancia entre capas obteniéndose con la ecuación (1.8) (59).

$$c = 3 * d_{(003)} \quad (1.8)$$

Por otro lado en cuanto al catalizador  $\text{TiO}_2$  los patrones de difracción brindan la posibilidad de determinar el porcentaje de fases cristalinas rutilo y anatasa en la fase mixta en la que se encuentran los materiales usando la ecuación (1.9) de Spurrs y Myers (60, 61, 62).

$$F_R = \frac{(1.26)I_R}{I_A + (1.26)I_R} \quad (1.9)$$

Dónde:

$F_R$  es la fracción de la fase cristalina rutilo

$I_R$  es la intensidad máxima del pico (110) de la fase rutilo

$I_A$  es la intensidad máxima del pico (101) de la fase anatasa

## 1.8.2 Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopia IR es la técnica que usa la parte infrarroja del espectro electromagnético. Las vibraciones y rotaciones moleculares se pueden producir por la absorción de radiación en la banda infrarroja del espectro electromagnético (2.5  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ ). La posición de una banda de absorción en el espectro IR se puede expresar en unidades de longitud de onda  $\lambda$  (en  $\mu$  o  $\mu\text{m}$ ) de luz absorbida. Actualmente se ha impuesto la utilización de unidades de longitud de onda recíproca, el llamado número de ondas  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), este indica la cantidad de ondas de la radiación infrarroja contenidas en un centímetro.

La región del espectro infrarrojo situada entre los números de onda de 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde al infrarrojo medio. Muchos agrupamientos funcionales de las moléculas orgánicas e inorgánicas muestran vibraciones características en esta región a las que les corresponden bandas de absorción pudiendo asignar una sustancia a una clase de compuestos en particular (63).

## 1.8.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por medio de dispersión de energía (EDS)

La MEB, es una técnica que utiliza un haz de electrones para formar una imagen, puede trabajar a una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Produce imágenes de alta resolución, que se refiere a la observación de características morfológicas cercanas en la muestra. La preparación de las muestras es fácil pues la mayoría de microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que estas sean conductoras, en el caso de que no lo sean, las muestras pueden ser recubiertas con una capa de

carbón o de un metal como el oro para darle propiedades conductoras. Una vez que se consigue que la muestra sea conductora es barrida con los electrones acelerados. Su resolución puede llegar hasta el rango entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio (64).

El EDS es una técnica de caracterización rápida y no destructiva que reconoce un gran número de elementos químicos mediante la interacción de electrones con la materia, en donde se mide la energía de dichos rayos emitidos por la muestra. El fundamento de esta técnica se refiere a la interacción de los electrones del haz incidente con la muestra, los cuales pierden energía paulatinamente al atravesar capas más internas donde los electrones están unidos al núcleo con mayor fuerza, cuanto más profundamente penetra el electrón en el átomo, mayor será la cantidad de energía que pierda. Los electrones acelerados en el microscopio son capaces de arrancar electrones de las capas internas de los átomos con los que interaccionan, el átomo emite energía (rayos X característicos) para volver a su estado fundamental, mediante este tipo de radiación es posible determinar del elemento del que provienen y de la transición de la que se producen identificando de esta manera los elementos químicos presentes en la muestra analizada (65).

#### **1.8.4 Área superficial**

La superficie de un sólido es la parte por donde este interacciona con otras fases, gas, líquido u otros sólidos. A medida que el tamaño de partícula disminuye, el área superficial por unidad de masa aumenta. Si se incrementa la porosidad de una muestra, especialmente si son poros muy pequeños, la superficie aumenta. Polvos muy gruesos pueden tener áreas superficiales de unos pocos centímetros cuadrados por gramo, mientras que materiales porosos pueden tener áreas mayores de varios cientos de centímetros cuadrados por gramo (66).

El área superficial está relacionada con la velocidad de disolución de un sólido y con otros fenómenos como la actividad de un catalizador, las propiedades electrostáticas de materiales en polvo, la dispersión de luz, la opacidad, las propiedades de sinterización (tratamiento térmico de un polvo, compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes

entre las partículas), la cristalización, la retención de humedad, la caducidad, entre otros. Por tanto, la medida del área superficial es una de las más utilizadas para la caracterización de materiales porosos (67, 68).

### **1.8.5 Análisis termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica con la que se mide el comportamiento del peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura, mientras se somete a calentamiento controlado en una atmósfera específica (He, N<sub>2</sub> o aire). La eliminación del agua y de otros compuestos volátiles lleva asociada una pérdida de masa que tiene lugar a distintas temperaturas según la sustancia de que se trate y las condiciones de calentamiento. Una característica fundamental de la termogravimetría es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, entre otros (44).

### **1.8.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

El XPS se basa en la caracterización de superficies y se fundamenta en la absorción de un fotón por un electrón (efecto fotoeléctrico). Para cada elemento se tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos, es decir, cada elemento va a producir un espectro con un conjunto de picos característico. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes, excepto el hidrogeno en concentraciones mayores al 0.1% y realizadas en los primeros 10 nm de una superficie. Con aplicaciones más sofisticadas se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie además de obtener información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, información sobre estructuras aromáticas o insaturadas, etc. (69) .

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Diagrama de flujo

En la figura 2.1 se describe la metodología empleada para el desarrollo de este trabajo:

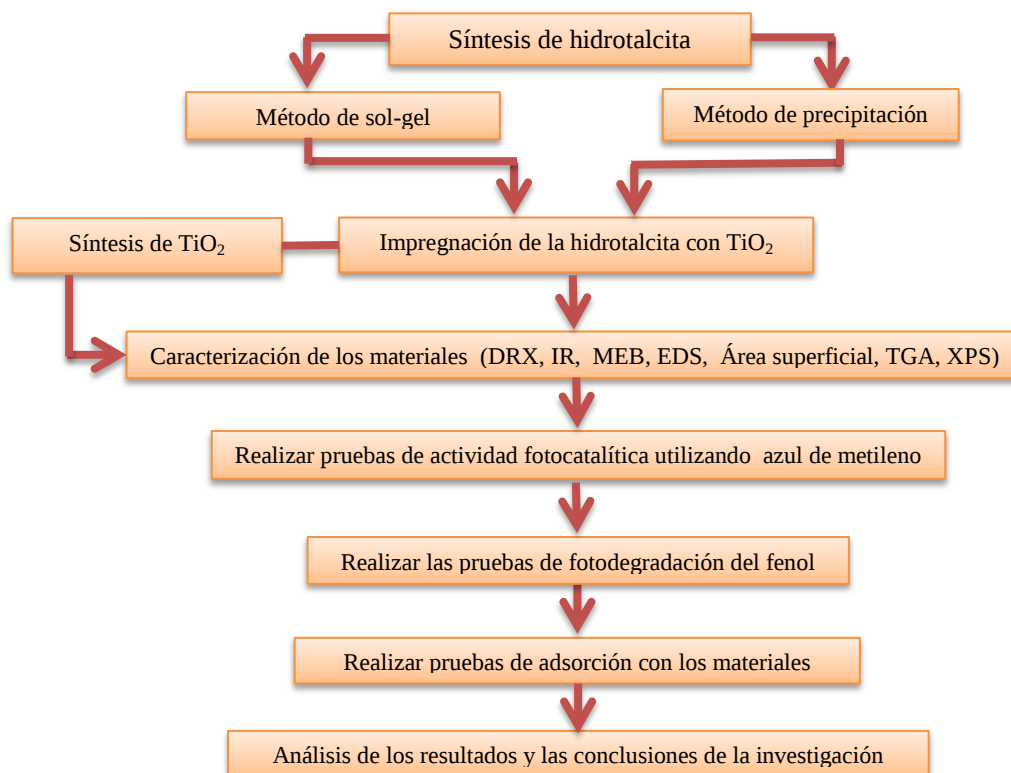


Figura 2.1 Flujograma para el proyecto de investigación

## 2.2 Síntesis de la hidrotalcita Mg/Al

### 2.2.1 Método de precipitación

La síntesis de la hidrotalcita se llevó a cabo por el método de coprecipitación, según se describe a continuación (43, 70):

Se hirvió agua desionizada durante 5 minutos, posteriormente se colocó en baño maría para su enfriamiento hasta los 60 °C. Se pesaron los siguientes reactivos: 25.641 g de nitrato de

magnesio  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fermont) y 18.83 g de nitrato de aluminio  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Fermont), ambos reactivos se disolvieron en 250 mL de agua desionizada (solución A). Se pesaron 8.4 g de carbonato de sodio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Fermont) y se disolvieron en 300 ml del agua desionizada (solución B).

La solución A se agregó gota a gota a la solución B, manteniendo agitación continua durante toda la adición (de 30 a 40 minutos aproximadamente) y se mantuvo a un pH constante de 10 utilizando una solución 2 molar de hidróxido de sodio  $\text{Na}(\text{OH})$  (Fermont) la cual se preparó midiendo 500 mL de agua desionizada y pesando 40 g de reactivo. El precipitado obtenido se envejeció durante 24 horas, manteniendo agitación constante.

El producto obtenido se lavó tres veces con agua desionizada, para eliminar excesos de carbonatos utilizando un centrifugador (Bio Lion XC-L5A), el producto se secó a 100 °C durante 24 horas y finalmente se tamizó el material en malla 100 para obtener un tamaño de partícula uniforme. Las muestras obtenidas se identificaron como HT. Parte de las muestras obtenidas se calcinaron en una mufla (LINDBERG ISB) a 550 °C durante 3.5 horas para estudiar el efecto del tratamiento térmico en el proceso de fotodegradación y se identificaron como HTC.

### **2.2.2 Método por sol gel**

La síntesis de hidrotalcita por este método se describe a continuación (45):

Para la disolución 1 se disolvieron 5.72 g de etóxido de magnesio  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{MgO}_2$  (Aldrich) en 100 mL de etanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  99.5% (Civeq), y se agregó poco a poco 8.8 mL de ácido clorhídrico  $\text{HCl}$  al 37.2% (Fermont) (cuando la temperatura era mayor de 60 °C). Esta disolución se mantuvo a 80 °C, a reflujo y con agitación continua hasta la disolución total del  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{MgO}_2$ . Al final del proceso, la solución presento una coloración amarillenta.

En la preparación de la disolución 2 se disolvieron 5.4 g de acetilacetato de aluminio  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$  (Aldrich) en 80 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  al 99.5% (Civeq). Esta solución se calentó (a 50 °C), durante 40 minutos para disolver el alcohol, manteniendo la agitación continua.

La disolución 2 se agregó a la disolución 1, gota a gota (aproximadamente en 40 minutos) cuidando que el  $C_{15}H_{21}AlO_6$  (Aldrich) no se enfriara demasiado para evitar su cristalización. El pH de la disolución total se mantuvo en un valor de 10, utilizando una disolución de hidróxido de amonio  $NH_4OH$  (Herschi Trading) 3:1 en agua. Al terminar la adición de la solución 2 se le agregó 1 mL de agua desionizada.

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 (Bio Lion XC-L5A). Las muestras se secaron durante 24 horas a 100 °C y se identificaron como HS. Al final las muestras se tamizaron en una malla 100. Parte de las muestras obtenidas se calcinaron a 550 °C durante 3.5 horas para estudiar el efecto del tratamiento térmico en el proceso de fotodegradación y se identificaron como HSC.

## **2.3 Materiales impregnados**

### **2.3.1 Síntesis de la hidrotalcita impregnada con $TiO_2$**

El procedimiento de obtención de hidrotalcitas por este método es semejante al descrito en la sección 2.2.1. La solución (A) para este procedimiento se preparó agregando 9 mL de isopropóxido de titanio (TTIP)  $C_{12}H_{28}O_4Ti$  (Aldrich) disueltos en 125 mL de etanol, los cuales se agregaron a 125 mL de agua con las sales de Mg y Al disueltas. El producto se lavó una vez con etanol, la muestra resultante se identificó como HT- $TiO_2$ . La mitad del producto obtenido se calcinó a 550 °C durante 3.5 horas para estudiar el efecto del tratamiento térmico en las pruebas de fotodegradación (HTC- $TiO_2$ ).

### **2.3.2 Impregnación de la hidrotalcita con isopropóxido de titanio (TTIP)**

Para este proceso, las hidrotalcitas sintetizadas por los métodos de precipitación y sol-gel (HT, HTC, HS, HSC) se pusieron en contacto con TTIP en la proporción de 0.5 g de las hidrotalcitas con 9 mL de TTIP, la mezcla se agitó durante 30 minutos en aire. Una vez finalizada la agitación, la mitad de las muestras fueron calcinadas a 550 °C durante 3.5 horas.

Los productos resultantes se referenciaron como HT-TTiO<sub>2</sub>, HTC-TTiO<sub>2</sub>, HS-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>. Para estudiar el efecto del tiempo de calcinación las muestras HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> se impregnaron con TTIP como se describe anteriormente y se calcinaron por 1.75 y 7 horas. Los materiales se identificaron como HTC-TTiO<sub>2</sub>(1.75), HSC-TTiO<sub>2</sub>(1.75), HTC-TTiO<sub>2</sub>(7) y HSC-TTiO<sub>2</sub>(7) para cada uno de los tiempos de calcinación.

Para determinar la cantidad óptima de TTIP a impregnar previamente se probó utilizando 0.5 g de hidrotalcita con 6, 7, 8, 9 y 10 mL de TTIP, se agitaron por 30 min cada una por separado en aire y al final se calcinaron a 550°C durante 3.5 horas respectivamente. Estas muestras se referenciaron como HT-TTiO<sub>2</sub>-6, HT-TTiO<sub>2</sub>-7, HT-TTiO<sub>2</sub>-8, HT-TTiO<sub>2</sub>-9, HT-TTiO<sub>2</sub>-10. Se realizó también una impregnación utilizando butóxido de titanio C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti (Sigma-Aldrich) adicionando 8 mL de dicho reactivo con 0.5 g de hidrotalcita (HT-BTiO<sub>2</sub>-8).

## **2.4 Síntesis del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)**

### **2.4.1 Síntesis sol-gel del TiO<sub>2</sub>**

La síntesis del dióxido de titanio se realizó como se describe a continuación: se midieron 180 mL de 1-butanol C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (Sigma-Aldrich) y 240 mL de agua desionizada, ambos reactivos se mezclaron en un matraz de 3 bocas y se mantuvieron en agitación vigorosa, se calentaron a baño maría a 70 °C y con reflujo (71-73).

Se midieron 90 mL de butóxido de titanio C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti (Sigma-Aldrich) y se adicionaron gota a gota en aproximadamente 2.5 horas al matraz con la mezcla de agua desionizada y 1-butanol. La mezcla se envejeció durante 24 horas, manteniendo la agitación y el reflujo cuidando que la temperatura se mantuviera en los 70° C a baño maría. El producto se lavó una vez con etanol para eliminar excesos. El precipitado obtenido se calentó en una estufa a 100 °C durante 24 horas y se molió en un mortero de ágata, las muestras se identificaron como TiO<sub>2</sub>SG.

### 2.4.2 Síntesis del $\text{TiO}_2$ utilizando etanol

Para evaluar la presencia del grupo hidroxilo en las pruebas de fotodegradación, se sintetizó dióxido de titanio utilizando etanol según se describe a continuación, 8 mL de TTIP se mezclaron con 5 mL de etanol al 99.5%, la mezcla se mantuvo en agitación continua por 30 minutos en aire. El producto que se obtuvo se calcinó a 550 °C durante 3.5 horas, la parte resultante se molió en un mortero de ágata y se identificó a el material como  $\text{TiO}_2\text{Et}$ .

Para un segundo lote se miden 8 mL de TTIP y se pone en agitación continua por 30 minutos en aire, el producto que se obtiene se calcina 3.5 horas a 550 °C. La parte resultante se muele en un mortero de ágata y se identifica como  $\text{TiO}_2\text{T}$ .

## 2.5 Caracterización de los sólidos

### 2.5.1 Área superficial

Para dar pretratamiento a las muestras se calentaron a 125°C durante 3.5 horas para eliminar gases y/o vapores adsorbidos físicamente antes de las mediciones. Una vez concluido el pretratamiento las muestras se trasladaron a un equipo BEL Sorp Max para la determinación del área superficial operado con  $\text{N}_2$  a una presión de  $7.076 \times 10^{-4}$  Pa y temperatura 77°K.

### 2.5.2 Difracción de rayos X

Se utilizó un difractómetro Siemens D500 acoplado a un tubo de ánodo de cobre de longitud de onda de 1.54 Å, intensidad de 20 mA, voltaje de 35 kV a una velocidad de barrido de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$  y en un intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$ . Los productos obtenidos se identificaron utilizando las tarjetas JCPDS. Los parámetros de la estructura y del tamaño promedio de los cristales de los materiales de interés se determinaron por medio de la ley de Bragg, y las ecuaciones de Scherrer y Spurr-Myers (61, 74-76).

### **2.5.3 Análisis infrarrojo**

Este análisis se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo Varian 640 con ATR de diamante usando 16 barridos para generar los espectros correspondientes en el intervalo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.5.4 Análisis termogravimétrico**

Para este estudio se utilizó un analizador termogravimétrico Universal V4.7B TA Instruments operado en modo estándar con una rampa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . El rango de calentamiento fue de la temperatura ambiente a 800  $^{\circ}\text{C}$  en una atmosfera de He.

### **2.5.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)**

Se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6610 LV operado a 20 keV con electrones secundarios y retrodispersados. Las muestras en polvo se fijaron sobre una cinta de carbón y se recubrieron con oro. Para realizar el análisis químico elemental se utilizó una sonda para EDS, marca Oxford montada sobre el microscopio electrónico de barrido.

### **2.5.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Este estudio se realizó en el ININ en un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer, usando la línea de radiación  $\text{K}\alpha$  del Al en modo estándar, con 10 escaneos, un tamaño de punto de 400  $\mu\text{m}$ , energía de paso 200.0 eV y un tamaño de la energía por paso de 1.0 eV.

## 2.6 Pruebas de actividad fotocatalítica

### 2.6.1 Fotodegradación de azul de metileno

Para determinar la existencia o no de actividad fotocatalítica en todos los compuestos sintetizados se realizaron pruebas preliminares utilizando azul de metileno que es el indicador que se usa con mayor frecuencia para probar la capacidad fotocatalítica de los materiales.

Para ello, se preparó una solución de 10 mg/L de azul de metileno (AM)  $C_{16}H_{18}ClN_3SCl$  (Merck), a partir de la cual se tomaron las alícuotas de 50 mL para las pruebas de fotodegradación.

La parte experimental constó de dos etapas, la fase oscura que dura 20 minutos y consistió en colocar la solución de azul de metileno con el material a probar en agitación constante y aireación asistida; en la segunda fase se irradia la mezcla con luz UV con una longitud de onda de 254 nm haciendo uso de una lámpara UV portátil CS 5300 de 4w.

Se tomaron 0.1 g de los materiales HT, HTC, HS, HSC, HT-TiO<sub>2</sub>, HTC-TiO<sub>2</sub>, HT-TTiO<sub>2</sub>, HTC-TTiO<sub>2</sub>, HS-TTiO<sub>2</sub>, HSC-TTiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>SG, TiO<sub>2</sub>Et, TiO<sub>2</sub>T; además de la muestra comercial TiO<sub>2</sub> P25 Evonik Degussa y se colocaron en un vaso de precipitado adicionando 50 mL de la solución de AM ( $C_i=10$  mg/L). Para el caso de catalizadores con superficies específicas entre 50-200 m<sup>2</sup>/g, la concentración óptima se encuentra en el intervalo de 0.5-3.0 g/L dependiendo de las características químicas y técnicas del sistema de irradiación (22). Se tomó como referencia esta relación para realizar los experimentos de actividad fotocatalítica

Al final de la fase oscura, se toma una muestra y dos más a los 60 y 120 minutos en la fase de irradiación, haciendo uso de un filtro de nitrocelulosa microporo 0.45  $\mu$ m (Sigma-Aldrich) para separar el sólido. Las concentraciones remanentes de AM se determinaron de manera directa por UV Vis en un espectrofotómetro Thermo Evolution Array, a una  $\lambda=664$  nm.

## 2.6.2 Fenol

### 2.6.2.1 Determinación de fenol

La concentración de fenol se determinó por la técnica de la amino-4-antipirina por colorimetría inducida y utilizando una curva de calibración obtenida detectando la concentración de fenol por espectrofotometría UV a 510 nm (77, 78).

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 colorimetría, esta técnica requiere la preparación de las siguientes soluciones:

Solución tampón:

Cloruro amónico ( $\text{H}_4\text{CIN}$ ) (Sigma-Aldrich) 1.7 g

Tartrato doble de sodio potasio ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich) 10 mg

Se aforó a 50 mL y se ajustó el pH a 9.5 por adición de hidróxido amónico

Hidróxido amónico ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 30% como  $\text{NH}_3$  (Herschi-Trading) 0.75 mL

Solución de amino-4-antipirina:

Amino-4-antipirina ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ) (Fluka) 0.1 g

Se aforó en un matraz a 5 mL

Solución de ferrocianuro potásico:

Ferrocianuro potásico  $\text{C}_6\text{FeK}_3\text{N}_6$  (Sigma-Aldrich) 0.1 g

Se aforó en un matraz a 5 mL

Para la curva de calibración se preparó una solución en concentración de 10 ppm de fenol, a partir de la cual se realizaron 7 diluciones, las cantidades de las soluciones preparadas (tampón, amino-4-antipirina y ferrocianuro potásico) que se adicionaron a las disoluciones y a cada una de las alícuotas tomadas en los distintos tiempos de irradiación durante las pruebas de fotodegradación son de acuerdo a la lista presentada en la tabla 2.1; después de 5 minutos se efectuaron las lecturas en el espectrofotómetro UV-Vis ( $\lambda = 510$  nm).

Tabla 2.1 Soluciones preparadas para la curva de calibración de fenol (79)

| 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   |

### 2.6.2.2 Fotodegradación de fenol

Para las pruebas de degradación, se preparó una solución de fenol con una concentración de 10 mg/L. A una alícuota de 200 mL se le agregan 200 mg del material a probar (HT, HTC, HTC-TTiO<sub>2</sub>, HS, HSC, HSC-TTiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>T y TiO<sub>2</sub>P25), además una alícuota se utiliza como blanco sin emplear ningún material. Una vez hecho el contacto, la mezcla se agita y se le bombea oxígeno durante 20 minutos para saturarla y alcanzar el equilibrio de adsorción, esta es la fase oscura del experimento (80). Después de este tiempo la mezcla se irradia con luz UV ( $\lambda=254$  nm, 4w) manteniendo la agitación y el bombeo de oxígeno. Todo el experimento se realiza en ausencia de luz visible. Para estudiar el efecto de la potencia en la fuente de irradiación se realizó una prueba adicional con TiO<sub>2</sub>P25 empleando una lámpara de 8w y  $\lambda=254$  nm.

Se colectaron alícuotas de 5 mL de la solución, al término de los 20 minutos de la fase oscura y posteriormente a los 5, 10, 30, 50, 80 y 120 minutos de irradiación. Cada muestra se filtra utilizando un filtro de nitrocelulosa microporo 0.45  $\mu$ m. Las concentraciones remanentes de fenol se determinan por el procedimiento anteriormente descrito, además en cada una de las muestras se midió el pH para estudiar su comportamiento durante el proceso de fotodegradación.

### 2.6.2.3 Fotodegradación de fenol con HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> reciclado

Para determinar la vida útil del material impregnado, se realizaron experimentos de fotodegradación utilizando en 4 ciclos el mismo sólido, HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>. El primer ciclo se realizó como se describe en el apartado anterior, una vez terminado, el material se

recuperó de la solución por centrifugación a 3000 rpm por 6 minutos, se enjuagó una vez con agua destilada y se secó en la estufa a 60 °C durante 2.5 horas. Una vez seco el material recuperado se inició un nuevo ciclo de fotodegradación hasta completar 4 de ellos.

Así mismo en cada una de las pruebas de fotodegradación de fenol, para cada uno de los tiempos de irradiación (0, 5, 10, 30, 50, 80 y 120 minutos) se determinó el valor del pH para evaluar su comportamiento en función del tiempos de irradiación y determinar que influencia tiene este parámetro en el proceso fotocatalítico.

## 2.7 Pruebas de adsorción

Para realizar las pruebas de adsorción entre los materiales y el fenol se preparó una solución de 10 mg/L de fenol. Se tomó una alícuota de 10 mL de esta solución y se colocaron con 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 y 500 mg de HT, HTC, HS, HSC, HTC-TTiO<sub>2</sub>, HSC-TTiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>T y TiO<sub>2</sub>P25 durante 1 hora en un agitador rotatorio a 48 rpm. Las concentraciones remanentes de fenol se determinaron por UV-VIS utilizando el método de la amino-4-antipirina descrito anteriormente.

Se calcularon las cantidades de fenol absorbidos por los adsorbentes utilizando la siguiente ecuación (2.1):

$$C_s = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

Donde  $C_s$  es la cantidad de fenol sorbido por el adsorbente en mg/g,  $C_i$  y  $C_e$  son la concentración en fase líquida inicial y de equilibrio de fenol en mg/L respectivamente,  $V$  el volumen inicial de la solución de fenol en mL y  $m$  el peso del material a probar en gramos (13). El porcentaje de adsorción se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (2.2)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de los materiales sintetizados

##### 3.1.1 Área superficial

La textura del material afecta especialmente el contacto entre el catalizador y las especies reaccionantes, por regla general, la eficiencia del proceso, en este caso de degradación, aumenta en catalizadores con un área superficial alta y distribución de tamaño de partícula uniforme y esférica (81). Los resultados de área superficial por el método BET se presentan en la tabla 3.1. Se observa que el área de la hidrotalcita (HT) cambia de  $103.21 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $236.08 \text{ m}^2/\text{g}$  una vez que es tratada térmicamente a  $550^\circ\text{C}$ , este aumento en el área superficial del material se debe a la formación de cráteres a la largo de las capas laminares por la salida del ión interlaminares carbonato y de moléculas de agua (59).

La hidrotalcita sintetizada por sol-gel (HS) exhibe un valor de  $87.092 \text{ m}^2/\text{g}$  de área superficial, presentando poros más pequeños que la muestra sintetizada por precipitación, y que tienen relación con el tamaño más pequeño de cristal que se obtiene con la síntesis sol-gel (82), el tratamiento térmico en esta muestra produce una disminución en el valor del área superficial ( $77.468 \text{ m}^2/\text{g}$ ) acompañado también de una disminución en el volumen de poro, pero de un aumento en el diámetro de poro.

En lo referente a las muestras de dióxido de titanio, se tiene que el material obtenido a partir de TTIP ( $\text{TiO}_2\text{T}$ ) posee un área superficial  $261.71 \text{ m}^2/\text{g}$ . El tratamiento térmico dado a las muestras contribuyó a un aumento en su área superficial, comparándolo con el  $\text{TiO}_2$  P25 el cual tiene una menor área ( $45.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (29, 73).

Para la muestra de hidrotalcita calcinada impregnada con  $\text{TiO}_2$  (HTC- $\text{TTiO}_2$ ) se observa una menor área superficial ( $98.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en comparación a la hidrotalcita no impregnada debido a la presencia de las moléculas de  $\text{TiO}_2$  adsorbidas en la superficie externa y en el espacio interlaminares de la hidrotalcita formándose una estructura más compacta, reduciendo así el área

disponible para la adsorción de  $N_2$  durante el análisis, este mismo comportamiento se observa en el compósito HSC-TTiO<sub>2</sub> (83).

Tabla 3.1 Características morfológicas de las muestras analizadas

| MUESTRA               | AS <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g) | Diámetro medio de poro (nm) |
|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|
| HT                    | 103.2100                              | 0.2243                                     | 8.6931                      |
| HTC                   | 236.0800                              | 0.5209                                     | 6.1714                      |
| HTC-TTiO <sub>2</sub> | 98.6999                               | 0.2166                                     | 8.7781                      |
| HS                    | 87.0920                               | 0.1685                                     | 7.7371                      |
| HSC                   | 77.4680                               | 0.1511                                     | 7.8005                      |
| HSC-TTiO <sub>2</sub> | 67.5420                               | 0.1566                                     | 9.2758                      |
| TiO <sub>2</sub> T    | 261.7100                              | 0.2720                                     | 4.1500                      |
| TiO <sub>2</sub> P25  | 45.2000                               | 0.1530                                     | 19.01                       |

El grado de porosidad de los materiales estudiados tiene que ver con la accesibilidad de los reactivos (fotones y contaminante adsorbido) durante el proceso de fotocatalisis a los lugares catalíticamente activos, en este caso, la porosidad del compósito hidrotalcita/dióxido de titanio se atribuye en mayor medida a la hidrotalcita. Una área superficial alta puede favorecer el proceso de degradación de contaminantes orgánicos, como el fenol, debido a que se logra una fuerza óptima de adsorción de las moléculas de fenol sobre la hidrotalcita mejorando la fotoactividad del TiO<sub>2</sub>. En este caso la hidrotalcita y su producto calcinado (HTC y HSC) quienes presentan altas áreas pueden favorecer una alta incorporación del TiO<sub>2</sub> en su estructura y por lo tanto generar una mayor superficie activa para llevar a cabo el proceso de degradación (80, 84, 85).

Las isothermas de adsorción-desorción para la determinación del área superficial por el método BET de los materiales analizados, presentaron un mismo comportamiento y por tanto todas las gráficas de adsorción-desorción que se obtuvieron son similares y corresponden a isothermas del tipo IV, que se refiere a materiales mesoporosos que van en el rango de los 2 a 50 nm. Los bucles de histéresis corresponden en todos los casos al tipo H1 que se relaciona a materiales mesoporosos en forma de aglomerados de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha (66).

### 3.1.2 Difracción de rayos X

Los resultados correspondientes a la difracción de rayos X para las muestras de dióxido de titanio se presentan en la figura 3.1. En el patrón de difracción del  $\text{TiO}_2\text{P25}$  se observan los picos correspondientes a las dos fases cristalinas, tetragonal (anatasa) y octaédrica (rutilo) del  $\text{TiO}_2$ , que de acuerdo a los resultados corresponden a la tarjeta JCPDS 01-084-1286 (anatasa) y JCPDS 01-073-1765 (rutilo) (86-89).

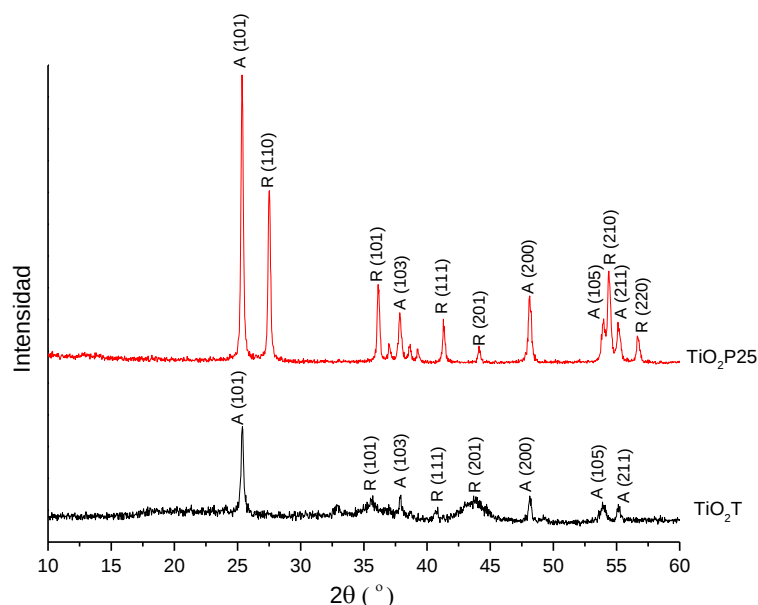


Figura 3.1 Patrones de difracción de RX para  $\text{TiO}_2\text{P25}$  y  $\text{TiO}_2\text{T}$

El patrón de difracción que corresponde al dióxido de titanio obtenido a partir de la calcinación de TTIP ( $\text{TiO}_2\text{T}$ ) muestra algunas reflexiones características de la fase anatasa (101)  $2\theta=25^\circ$ , el cristal de este material es de estructura tetragonal, cada átomo de titanio está coordinado por seis oxígenos en las aristas de cada tetraedro y cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de titanio. En menor proporción se observan algunas reflexiones características de la fase rutilo. Con estos resultados se comprueba la formación de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  que es la que reporta mejores resultados en cuanto a actividad fotocatalítica (44, 90-92).

Para conocer el porcentaje de las fases cristalinas rutilo y anatasa en la fase mixta en que se encuentran los materiales se usa la ecuación (3.1) de Spurr y Myers (60, 62, 93):

$$F_R = \frac{1.26I_R}{I_A + 1.26I_R} \quad (3.1)$$

Dónde:

$F_R$ = Fracción de la fase cristalina rutilo

$I_R$ = Intensidad máxima del pico (110) de la fase rutilo

$I_A$ = Intensidad máxima del pico (101) de la fase anatasa

Para las muestras analizadas los porcentajes de las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  corresponden a las que se presentan en la tabla 3.2, observando que en ambas muestras la fase principal es la anatasa lo que es favorable para llevar a cabo las pruebas de fotodegradación.

Tabla 3.2 Fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  en las muestras analizadas

| Muestra                  | Porcentaje de la fase rutilo | Porcentaje de la fase anatasa |
|--------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| $\text{TiO}_2\text{T}$   | 35.86%                       | 64.14%                        |
| $\text{TiO}_2\text{P25}$ | 21.62%                       | 78.38%                        |

En la figura 3.2 se presentan los difractogramas de las hidrotalcitas sintetizadas. Para la HT y HS, se observan los picos característicos de este tipo de compuestos, como son la presencia de picos intensos y agudos para valores bajos de  $2\theta$ , mientras que los picos que aparecen a ángulos mayores son menos intensos y generalmente asimétricos referenciados en la tarjeta JCPDS 00-014-0191. Las muestras analizadas exhiben una estructura hexagonal con picos simétricos intensos en los planos (003), (006) y (012) y picos más anchos y asimétricos en las reflexiones para los planos (015), (018) y (021) que corresponden a las vibraciones de reflexión  $11.71$ ,  $23.5$ ,  $35.05$ ,  $39.58$ ,  $47.08$  y  $61.00$   $^\circ 2\theta$  para HC; y  $11.23$ ,  $22.18$ ,  $34.48$ ,  $39.10$ ,  $46.09$  y  $60.61$   $^\circ 2\theta$  para HS respectivamente. Generalmente el pico agudo en el plano (003) de las vibraciones de reflexión en  $11.71$  y  $11.23$   $^\circ 2\theta$  indica la formación de un material altamente cristalino que favorece la formación de la fase hidrotalcita en el material (57, 94-97).

Después de la calcinación a  $550$   $^\circ\text{C}$ , las muestras cambian a una fase de óxidos mixtos de Mg y Al. Las muestras HTC y HSC muestran un patrón de RX con planos en (111), (200) y (220) ubicados a  $35.52$ ,  $42.80$  y  $62.96$   $^\circ 2\theta$  para HTC y;  $36.97$ ,  $42.97$  y  $62.32$   $^\circ 2\theta$  para HSC (JCPDS 00-003-0998), los cuales corresponden a un óxido mixto de Mg/Al poco cristalino debido al

colapso de la estructura en capas. Los picos obtenidos en HSC son un poco más intensos que en la muestra HTC lo que sugiere una mayor cristalización en este material (41, 43).

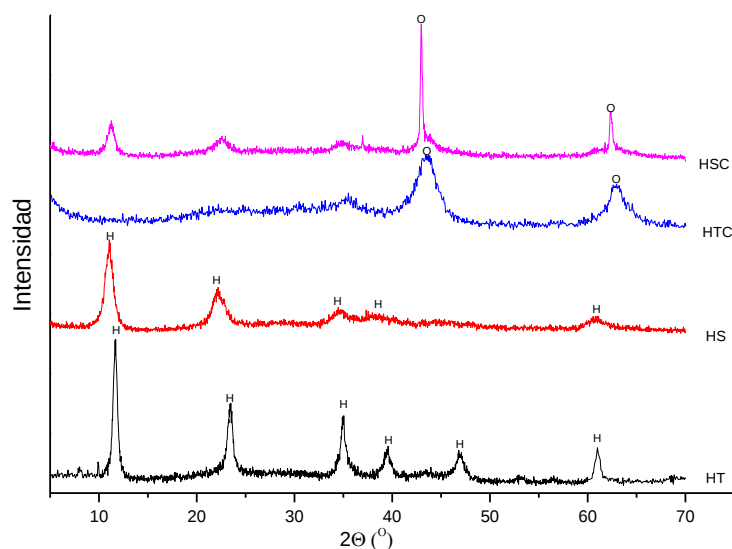


Figura 3.2 Patrones de difracción de RX para las hidrotalcitas con picos característicos de la hidrotalcita (H) y óxidos de la hidrotalcita calcinada (O)

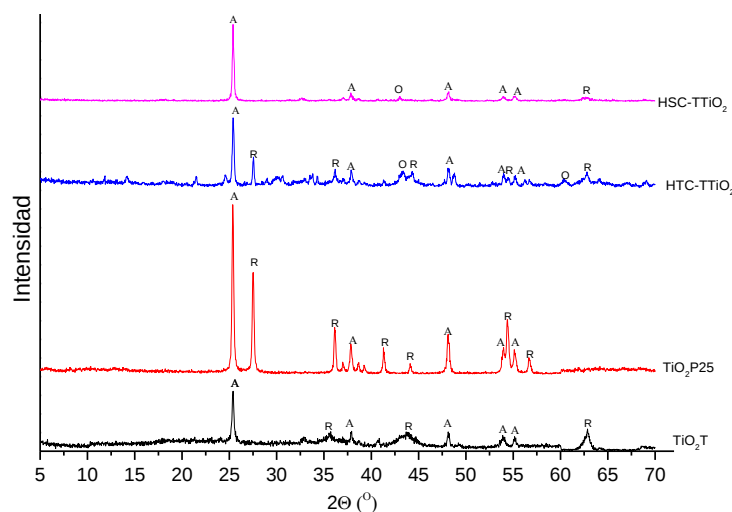


Figura 3.3 Patrones de difracción de RX para los materiales sintetizados con picos característicos del  $\text{TiO}_2$  anatasa (A),  $\text{TiO}_2$  rutilo (R) y óxidos de la hidrotalcita calcinada (O)

En la figura 3.3 se muestran los patrones de difracción de los compósitos obtenidos a partir de HTC y HSC e impregnados con TTIP,  $\text{HTC-TTiO}_2$  y  $\text{HSC-TTiO}_2$ , ambos muestran en su mayoría los picos característicos del  $\text{TiO}_2$ , observándose alrededor de 25.33, 37.84, 54.04 y

55.21°2 $\theta$  correspondientes a los planos de difracción del cristal anatasa (101), (103), (105) y (211) respectivamente (JCPDS 01-089-4921); además de un pico más pequeño en 62.83 °2 $\theta$  relativo a la fase rutilo del TiO<sub>2</sub> (JCPDS 01-089-4921). También es posible observar un pequeño en 42.97 °2 $\theta$  del plano cristalográfico (200) que revela la presencia de los óxidos mixtos en la estructura del material, confirmándose con ello la formación del compuesto (43, 93, 98). En el anexo 1 se presentan los cálculos para determinar los parámetros cristalográficos en las hidrotalcitas sintetizadas.

### 3.1.3 Análisis infrarrojo FTIR

Los resultados FTIR para las muestras que corresponden al dióxido de titanio TiO<sub>2</sub>P25, TiO<sub>2</sub>SG y TiO<sub>2</sub>T se presentan en la figura 3.4. En el espectro para TiO<sub>2</sub>SG se pueden observar las vibraciones a la molécula OH en las bandas de 3325 y 1647 cm<sup>-1</sup>, ambas características de la absorción superficial del agua, dichas vibraciones no se observan para TiO<sub>2</sub>T y TiO<sub>2</sub>P25. En este mismo espectro para TiO<sub>2</sub>SG se observa una débil banda de vibración en los 1049 cm<sup>-1</sup> de los grupos carboxilo (C-O) referida a los restos de 1-butanol de la síntesis (50, 99, 100).

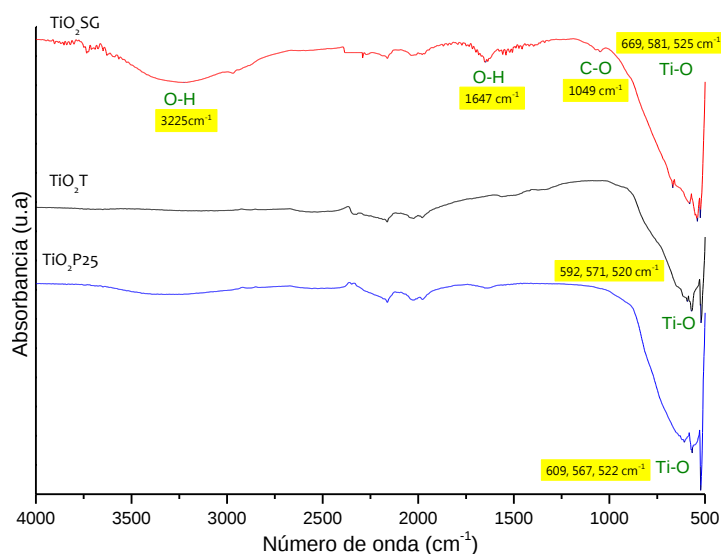


Figura 3.4 Espectro FTIR para TiO<sub>2</sub>P25, TiO<sub>2</sub>T y TiO<sub>2</sub>SG

La referencia de la fase anatasa en el dióxido de titanio es un solo pico alrededor de la frecuencia de  $590\text{ cm}^{-1}$ , el cual se observa de manera más clara en la muestra  $\text{TiO}_2\text{T}$  mientras que la fase de rutilo suele presentar dos picos próximos a  $650$  y  $525\text{ cm}^{-1}$  (60, 99, 101) observados en las tres muestras que en todos los casos se asocian a las vibraciones octaédricas correspondientes a los enlaces estructurales Ti-O característicos del  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo (102). La presencia de estas bandas en  $\text{TiO}_2\text{T}$  confirman que el TTIP es un buen precursor para formar dióxido de titanio en fase anatasa principalmente.

Los resultados obtenidos del análisis FT-IR para HT, HTC, HTC-TTiO<sub>2</sub>, HS, HSC y HSC-TTiO<sub>2</sub> se muestran en la figura 3.5, en el espectro IR correspondiente a la HT y HS, se observa una vibración de estiramiento presente en los  $3400\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al enlace del hidrógeno de los grupos O-H en las láminas tipo brucita, el hombro que se presenta alrededor de los  $3000\text{ cm}^{-1}$  en HT suele ser atribuido a la vibración del hidrógeno del agua y los aniones carbonato de la capa interlamina (57, 94, 103).

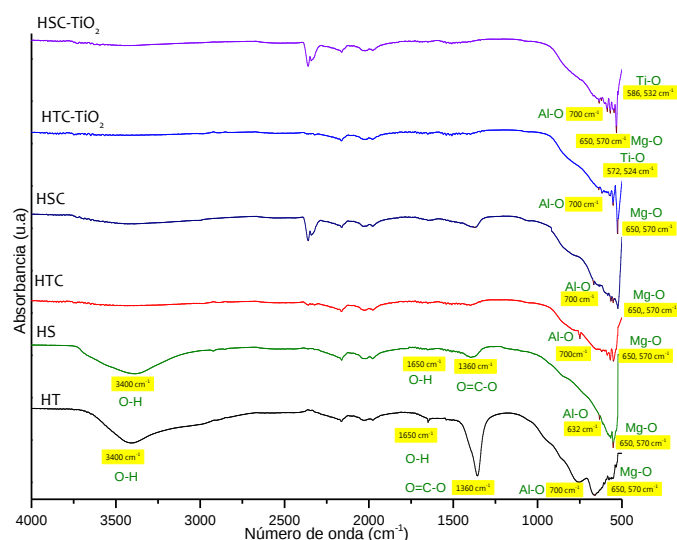


Figura 3.5 Espectro IR para HT, HTC, HTC-TTiO<sub>2</sub>, HS, HSC y HSC-TTiO<sub>2</sub>

Otras bandas de vibración de importancia para estas muestras son observadas debajo de los  $1800\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo a la literatura, la vibración observada alrededor de los  $1650\text{ cm}^{-1}$  es característica de la vibración de flexión de las moléculas de agua interlamina, el ion carbonato se observa en la región de  $1360\text{ cm}^{-1}$  debido a una vibración de estiramiento

característico del enlace O=C-O (94, 104, 105). En la región por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  se tienen las bandas referentes a la vibración del oxígeno con los metales presentes en la estructura. Para la banda ubicada en los  $700\text{ cm}^{-1}$  se tiene la vibración para el enlace Al-O y bandas localizadas en  $650$  y  $570\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración característica del enlace Mg-O presentes en la red de octaedros de las capas tipo brucita en la hidrotalcita (57, 74, 106, 107).

Para las hidrotalcitas calcinadas (HTC y HSC), se puede observar la ausencia de agua superficial e interlaminar, además de la carencia del enlace O=C-O relativo a los iones carbonato debido al tratamiento térmico del material (94). Los picos que se alcanzan a observar son los relativos a los modos de vibración de translación de los enlaces Mg-O en los  $650$  y  $570\text{ cm}^{-1}$  y del Al-O en los  $700\text{ cm}^{-1}$ , ambos forman parte de los óxidos producidos por la calcinación de las muestras (57); Para la muestra calcinada HSC se encuentra un pequeño pico de absorción a los  $1394\text{ cm}^{-1}$  atribuido a las vibraciones de estiramiento del carbonato por la incorporación del  $\text{CO}_2$  atmosférico durante la manipulación de la muestra (108).

En el espectro IR de la figura 3.5 también se observan las hidrotalcitas impregnadas HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>, para ambas se observan débiles bandas relativas a la vibración del agua ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ), y del anión interlaminar carbonato ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), los múltiples picos situados en frecuencias más bajas son más claros y corresponden a las vibraciones relativas a los enlaces metal oxígeno presentes en el compuesto, en referencia a los enlaces Al-O y Mg-O derivados del proceso de calcinación de la hidrotalcita, y al enlace Ti-O relativo al TiO<sub>2</sub> impregnado, confirmando con esto su presencia en la estructura de la hidrotalcita formando un material compuesto (60, 100, 109-111).

#### 3.1.4 Análisis termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico para las hidrotalcitas HT y HS se presentan en la figura 3.6, en donde se pueden observar las tres pérdidas de peso clásicas para este tipo de materiales (94). Para HT en  $153.44\text{ }^{\circ}\text{C}$  el diagrama DT indica que existe una reacción exotérmica que se asocia a la salida del agua adsorbida en la superficie y en el espacio

interlaminar llevando a una pérdida del 16.99% en peso; al llegar a los 200 °C se produce una reacción endotérmica debida al inicio del proceso de deshidroxilación del material (en HS se da en 177.11°C). Para HT en 276.11 °C según la curva DT se observa una reacción endotérmica que lleva a una pérdida del material del 11.97% que es debida a la deshidroxilación de las láminas de la hidrotalcita, este mismo proceso en HS ocurre en los 307.81 °C.

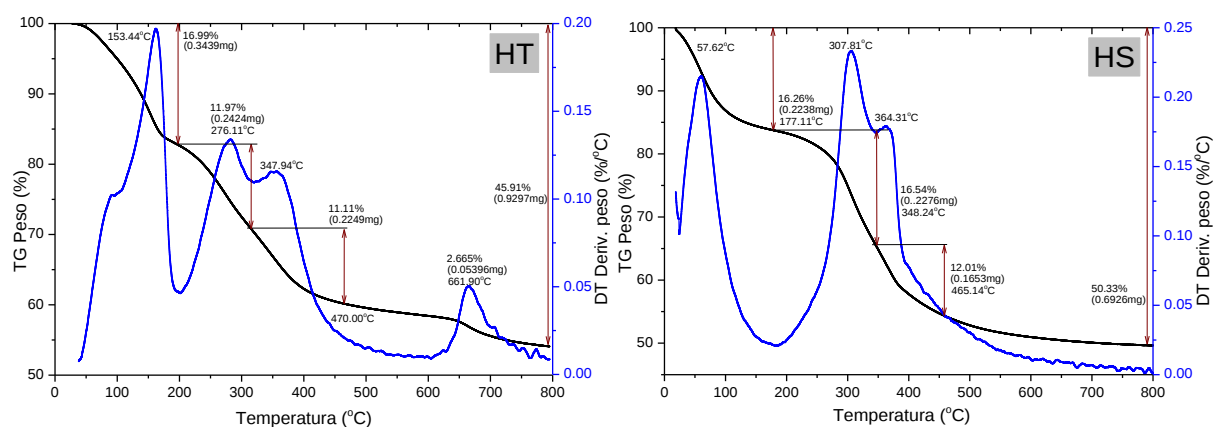


Figura 3.6. Diagramas TG y DT de las hidrotalcitas HT y HS

En 347.94 °C el DT de HT señala una reacción exotérmica de pico ensanchado que lleva a otra pérdida ligada a la salida de los iones carbonato interlaminares y que al llegar a los 470 °C concluye con la descarbonatación de la estructura, perdiéndose el 11.11% en peso. Para HS este proceso inicia en 348.24 °C terminando en 465.12°C con una pérdida en peso del 12.01%. Más allá de los 550 °C las pérdidas de peso no son tan significativas y se deben a la destrucción de la estructura en capas y a la formación de óxidos mixtos de Al y Mg (112, 113).

La figura 3.7 presenta los diagramas DT y TG correspondientes a las muestras HTC y HSC. En el diagrama DT de HTC se observa en 96.13 °C una reacción exotérmica asociada a la salida del agua adsorbida superficialmente llevando a una pérdida en peso del 6.60% (TG). En 163.12 °C se genera otra reacción exotérmica por la pérdida de los grupos hidroxilo (7.71%), y en 343.91 °C aparece una reacción exotérmica de pico ensanchado a causa de la pérdida de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  del ambiente atrapados durante la manipulación de la muestra previa al análisis debido a la gran afinidad que tiene HTC por esta clase de iones (108).

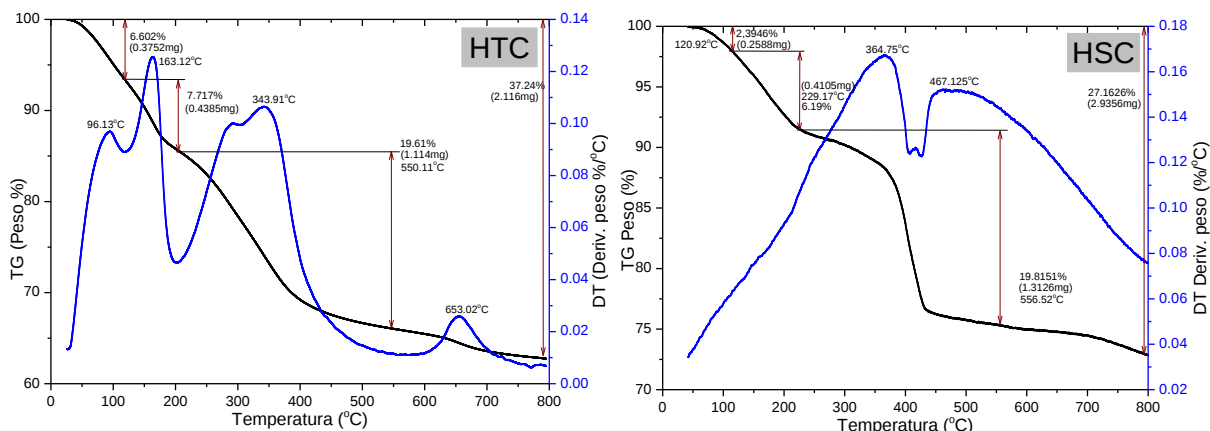


Figura 3.7. Diagramas TG y DT de las hidrotalcita calcinadas (HTC y HSC)

En los 550.11 °C se tiene una pérdida de total de peso adicional del 19.61% por la reformación de la estructura de óxidos mixtos Mg y Al (57, 112, 113). En el termograma TG para la muestra HSC presenta las tres mismas pérdidas debidas a la humedad, deshidroxilación y descarbonatación en 120.92, 229.17 y 556.52 °C respectivamente y acompañado de dos reacciones exotérmicas en 364.75 °C (inicio del proceso de descarbonatación) y 467.125 °C (colapso de la estructura laminar).

El análisis del  $\text{TiO}_2\text{T}$  se presenta en la figura 3.8, este material presenta una buena estabilidad térmica pues según la curva del DT, a largo de todo el análisis apenas pierde 1.15% en peso. En los 396.37, 427.04 y 440.76 °C aparecen reacciones exotérmicas debidas a que la estructura porosa en el material se pierde dando inicio a la conversión a una fase más estable termodinámicamente del tipo anatasa llevando a una pérdida en peso de 0.673% (TG) en dicho rango de temperaturas (60). A mayor temperatura aparecen múltiples picos relativos a reacciones exotérmicas y endotérmicas referentes al inicio de la conversión a la fase rutilo que se da en el rango de 600 a 800 °C asociado una pérdida de peso del 1.156% (114-116).

Los resultados del análisis TG-DT de la muestra de  $\text{TiO}_2\text{P25}$  se presentan en la figura 3.8, a diferencia del  $\text{TiO}_2\text{T}$  sintetizado este material presenta una estabilidad térmica diferente mostrando una pérdida del 1.97% en peso al final del análisis. A lo largo del termograma se presentan múltiples picos de reacciones endotérmicas y exotérmicas relativos a la transformación de las fases anatasa y rutilo. En el diagrama TG se puede apreciar pérdidas de

peso en los 80 °C (0.407%) y 179.87 °C (0.576%) por la salida de agua adsorbida superficialmente en el material, para los 466.47 °C (0.890%) se tienen pérdidas en el peso por el inicio del proceso de cristalización de la fase anatasa en la partícula del  $\text{TiO}_2$  (114).

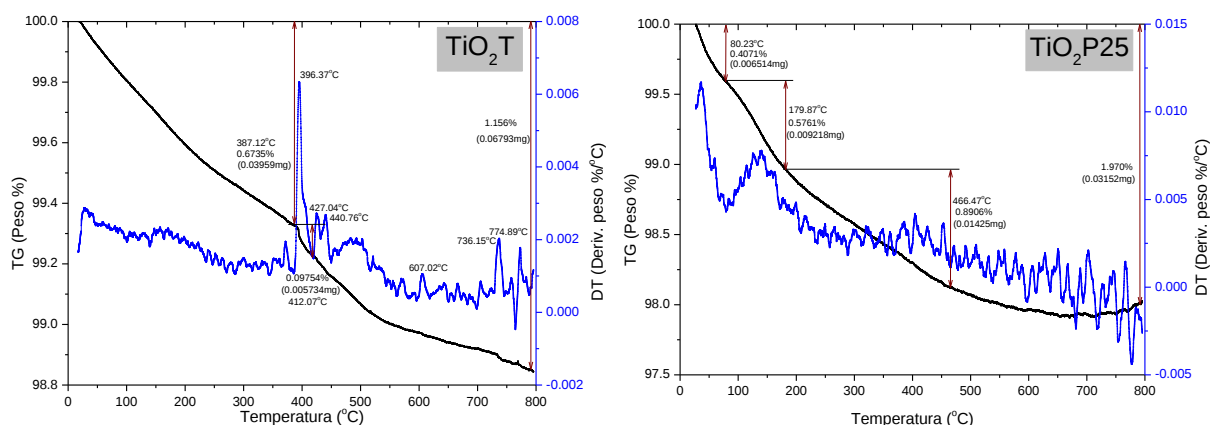


Figura 3.8 Diagramas TG y DT del dióxido de titanio  $\text{TiO}_2\text{T}$  y  $\text{TiO}_2\text{P25}$

Se analizaron también las muestras  $\text{HTC-TTiO}_2$  y  $\text{HSC-TTiO}_2$  (figura 3.9) observándose un comportamiento similar a la hidrotalcita calcinada con un comportamiento más estable de  $\text{HSC-TTiO}_2$  perdiendo a lo largo del termograma 6.01% en peso en comparación con la pérdida en peso (19.95%) presentada por  $\text{HTC-TTiO}_2$ .

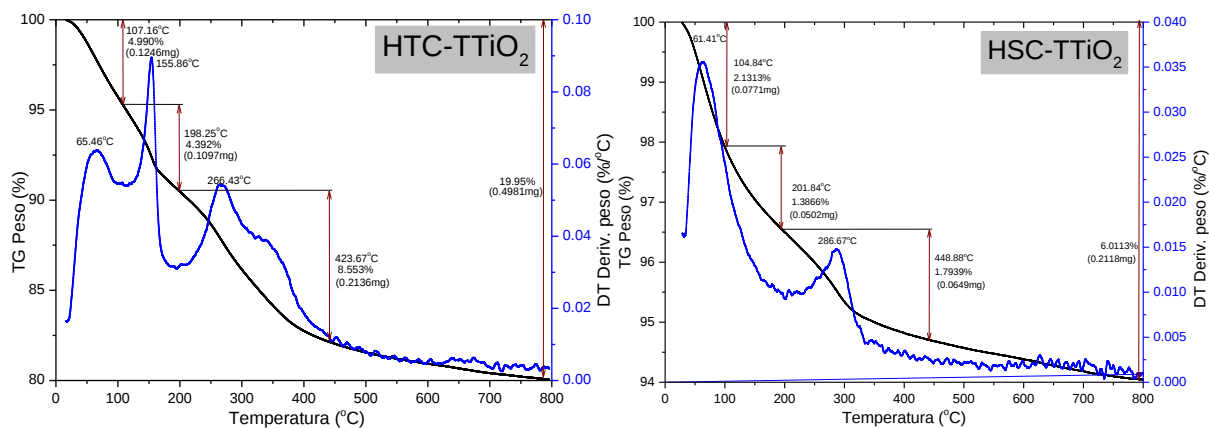


Figura 3.9 Diagrama TG y DT de los compósitos  $\text{HTC-TTiO}_2$  y  $\text{HSC-TTiO}_2$

En la curva TG se observa una reacción exotérmica en los 65.46 °C para la muestra  $\text{HTC-TTiO}_2$  y 61.41 °C para  $\text{HSC-TTiO}_2$ . La deshidratación del material lleva a una pérdida en peso del 4.99% en 107.16 °C y 2.13% en 104.84 °C para  $\text{HTC-TTiO}_2$  y  $\text{HSC-TTiO}_2$  respectivamente en el termograma TG. Para  $\text{HTC-TTiO}_2$  en 198.25 °C se da una reacción

endotérmica que se relaciona a una pérdida de peso del 4.39% por la salida de los grupos hidroxilo presentes en la estructura mientras que en la muestra HSC-TTiO<sub>2</sub> este proceso ocurre en 201.84 °C con una pérdida en peso del 1.38%.

Las reacciones exotérmicas en 266.43 (HTC-TTiO<sub>2</sub>) y 266.67 °C (HSC-TTiO<sub>2</sub>) se relacionan con el inicio del colapso de la estructura del compuesto, al llegar a los 423.67 y 448.88 °C en los diagramas TG para HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> respectivamente, se tienen pérdidas en peso del 8.55 y 1.79% en los compósitos a causa de la combustión de constituyentes orgánicos. Por arriba de esta temperatura los materiales entran en una fase de estabilidad termodinámica lo que sugiere que la estructura del compuesto no sufre mayores alteraciones (57, 117-119).

### 3.1.5 Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías para la muestra HT se presentan en la figura 3.10, se puede observar la morfología típica de los materiales tipo hidrotalcita, es decir grandes aglomerados de placas regulares de forma hexagonal (5) cuya longitud está en el rango de 0.07 a 2 μm, característicos del método de coprecipitación, los cuales se agrupan para formar aglomerados mayores formando una estructura porosa (120-122).

El análisis químico (EDS) se presenta en la figura 3.10, se observan los elementos propios de la hidrotalcita Mg/Al, además de confirmar la presencia de C y O relativo al anión interlaminar CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Para la hidrotalcita calcinada (HTC), la micrografía correspondiente se presenta en la figura 3.10, en esta muestra la forma hexagonal de las partículas se pierde y se forman aglomerados más densos debido a que las partículas presentan un tamaño más variable, teniendo dimensiones que van desde 0.05 a 2 μm aproximadamente (120). Así mismo el EDS se muestra en la figura 3.10. Se observa que a diferencia de la muestra HT, la HTC tiene una presencia mayor de oxígeno debido a la formación de los óxidos metálicos mixtos característicos de la estructura de la hidrotalcita calcinada (121).

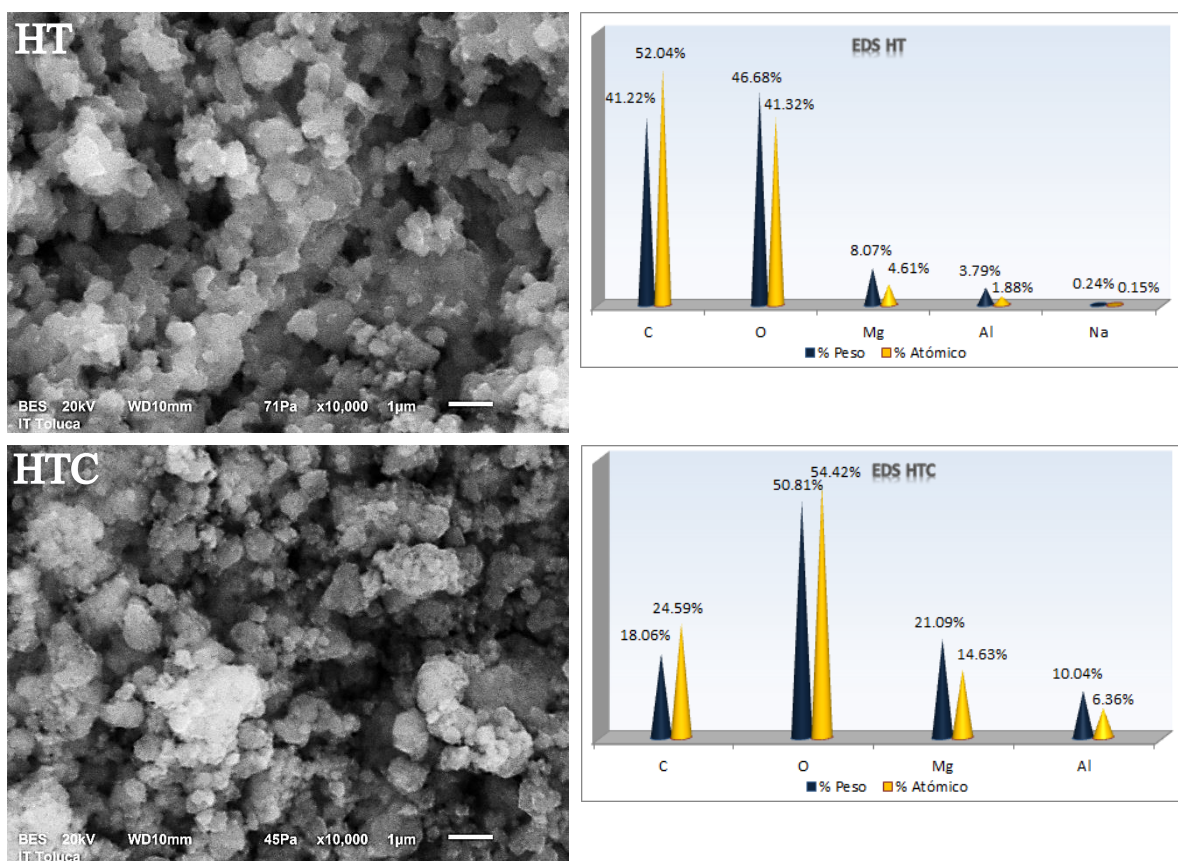


Figura 3.10 Micrografías y análisis EDS para HT y HTC

En la micrografía de la figura 3.11, se puede observar para la hidrotalcita sintetizada por sol-gel (HS) la morfología clásica de los compuestos tipo hidrotalcita en forma de placas (57), en donde a diferencia de HT, los aglomerados son más densos debido a la disminución del tamaño del cristal que se obtiene con la síntesis sol-gel, corroborando los resultados obtenidos mediante DRX (Anexo 1) para determinar el tamaño de los cristales, en los cuales los obtenidos por este método son aproximadamente la mitad de tamaño (12.05 nm) de los sintetizados por precipitación (24.58 nm).

En el estudio EDS para la muestra HS presentado en la figura 3.11 se tienen la presencia de los metales Mg y Al en mayor cantidad comparado con HT, la proporción en peso del Mg con el Al aumenta de 2.1 a 2.6, coincidiendo con el incremento en los parámetros  $a$  y  $c$  obtenidos con DRX (Anexo1), los cuales se amplían debido precisamente a la existencia de mayor cantidad de cationes  $Mg^{2+}$  ya que estos son más grandes que los cationes  $Al^{3+}$  (57).

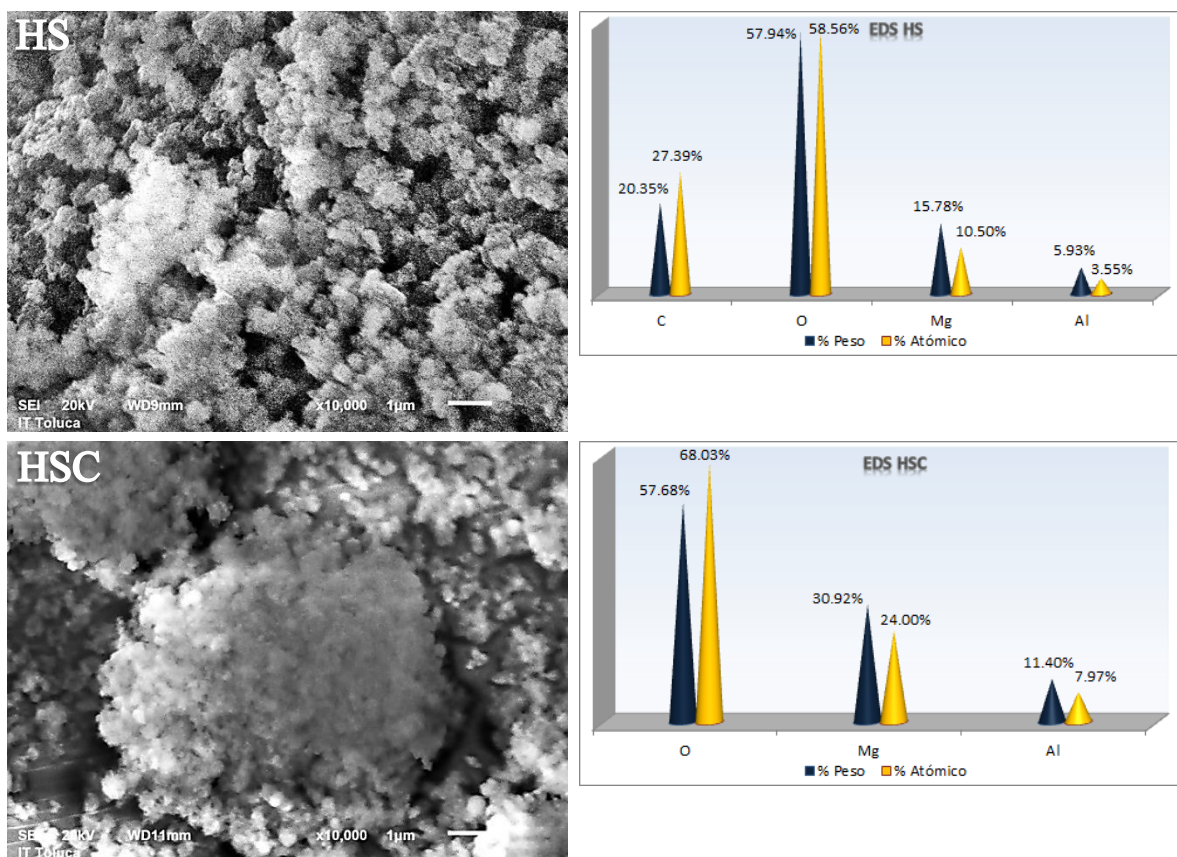


Figura 3.11 Micrografías y análisis EDS para HS y HSC

La calcinación de la hidrotalcita conduce a la desaparición de la estructura laminar, la deshidroxilación y la descomposición del carbonato interlaminar, en la figura 3.11 se presenta la micrografía para la muestra calcinada obtenida por sol-gel, se puede apreciar como la densidad de los aglomerados aumenta, siendo esta característica típica de la hidrotalcita calcinada (5).

En el análisis EDS presentando en la figura 3.11 para la muestra HSC revela un incremento en el contenido de Mg y Al, además de la salida del anión interlaminar resultando solo en la existencia de los elementos que forman los óxidos mixtos de Mg y Al (121).

La micrografía que corresponde al  $\text{TiO}_2\text{P25}$  se presenta en la figura 3.12, se observan partículas regulares de forma esférica y tamaño pequeño ( $<0.1 \mu\text{m}$ ) las cuales forman aglomerados nubosos de manera separada, los aglomerados más densos pertenecen a las

partículas de  $\text{TiO}_2$  fase rutilo, mientras que los agrupamientos menos tupidos corresponden a las partículas  $\text{TiO}_2$  anatasa de acuerdo a lo mencionado en la literatura (100, 109, 123).

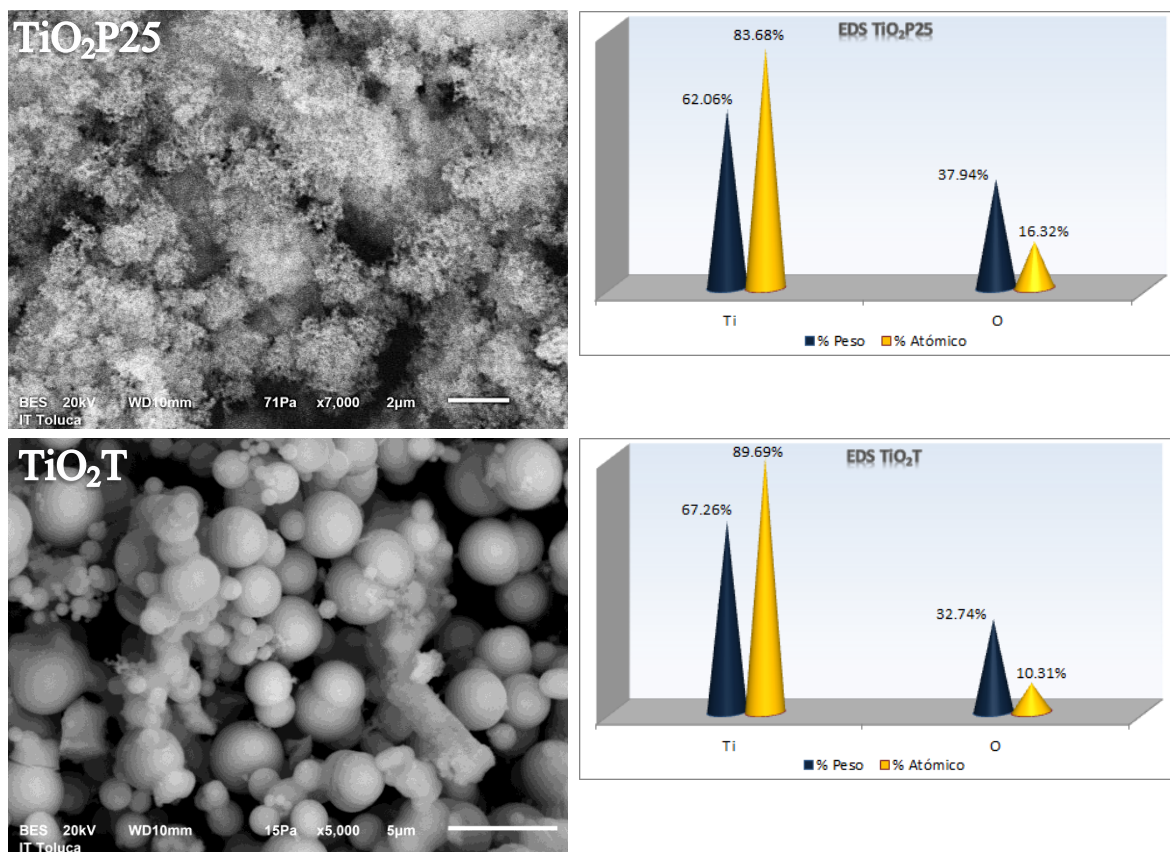


Figura 3.12 Micrografías y análisis EDS para  $\text{TiO}_2\text{P25}$  y  $\text{TiO}_2\text{T}$

El efecto de sinergia en la fotodegradación que presenta el  $\text{TiO}_2\text{P25}$  se debe a la manera separada en que se encuentran los aglomerados de  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo, cuando se disuelven en agua estos aglomerados se descomponen entrando en contacto las partículas de ambas fases del  $\text{TiO}_2$ , este contacto es el que precisamente da la alta actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2\text{P25}$  por que las partículas de rutilo actúan como iones  $\text{Ti}^{3+}$  aumentando el poder de oxidación y evitando la recombinación de los pares electrón-hueco (81).

Para el material  $\text{TiO}_2\text{T}$  en la micrografía que se presentan en la figura 3.12, se puede observar la presencia de esferas de tamaños que van desde 0.3 a 2  $\mu\text{m}$  indicando la formación del  $\text{TiO}_2$  (60). El análisis químico elemental para  $\text{TiO}_2\text{P25}$  presenta una composición en peso del 62.06% de Ti y 37.94% de O que corresponde a la proporción Ti/O citada por la literatura

(60), mientras que para  $\text{TiO}_2\text{T}$  se observa una mayor proporción del elemento titanio, a causa del tratamiento térmico que se llevó a cabo en esta muestra.

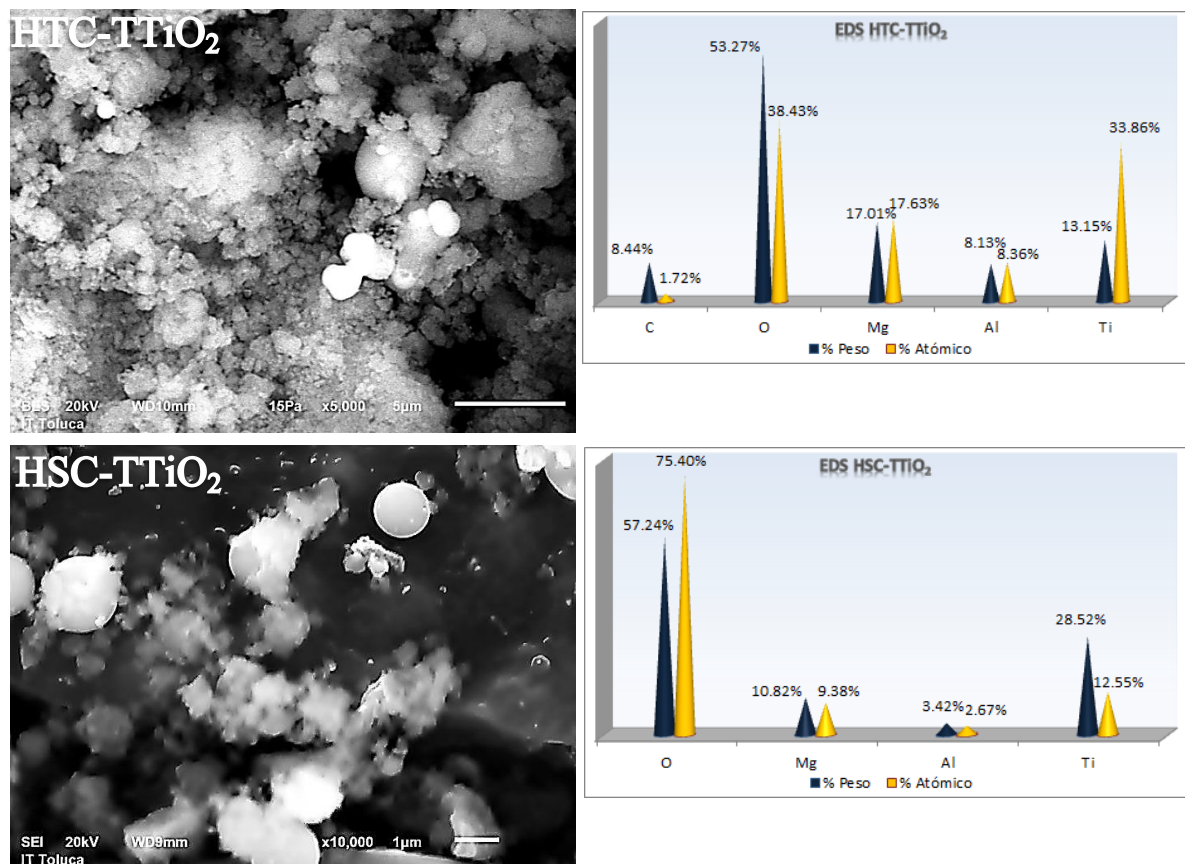


Figura 3.13 Micrografías y análisis EDS para HTC-TiO<sub>2</sub> y HSC-TiO<sub>2</sub>

Los compósitos HTC-TiO<sub>2</sub> y HSC-TiO<sub>2</sub> presentan las características de los compuestos que lo conforman tal como se puede observar en las micrografías de la figura 3.13. En las micrografías se observan los aglomerados mostrando un empaquetamiento bastante denso típicos de la HTC y HSC con tamaños de los partículas menores a 0.3 μm, se observa también la formación de esferas de TiO<sub>2</sub> inmersas dentro del aglomerado de placas dejándose ver algunas en la superficie con tamaños que van desde 0.5 a 3.5 μm que se obtienen con el proceso de impregnación y calcinación durante la síntesis del material compuesto.

Del análisis químico elemental, se corrobora nuevamente la presencia de TiO<sub>2</sub> dentro de la estructura de la HTC y HSC, además de encontrar también los elementos propios de este tipo

de materiales en donde se puede apreciar una mayor cantidad de O debido a la formación de los óxidos mixtos de Mg y Al conjuntamente con el relativo al  $\text{TiO}_2$  impregnado.

### 3.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para corroborar la presencia de Mg, Al, Ti y O en los materiales sintetizados, adicionalmente al estudio EDS se realizó un análisis básico XPS a las muestras. Para el caso de HT (figura 3.14) se encontró que el material tiene la presencia de Mg en la superficie del material, revelando una proporción en porcentaje atómico (% Atómico) del 19.49% y porcentaje atómico calculado (% PP Atómico) del 22.20%; mientras para HS (figura 3.15) este elemento se presenta en una menor proporción de 16.43 y 16.82% atómico y calculado respectivamente.

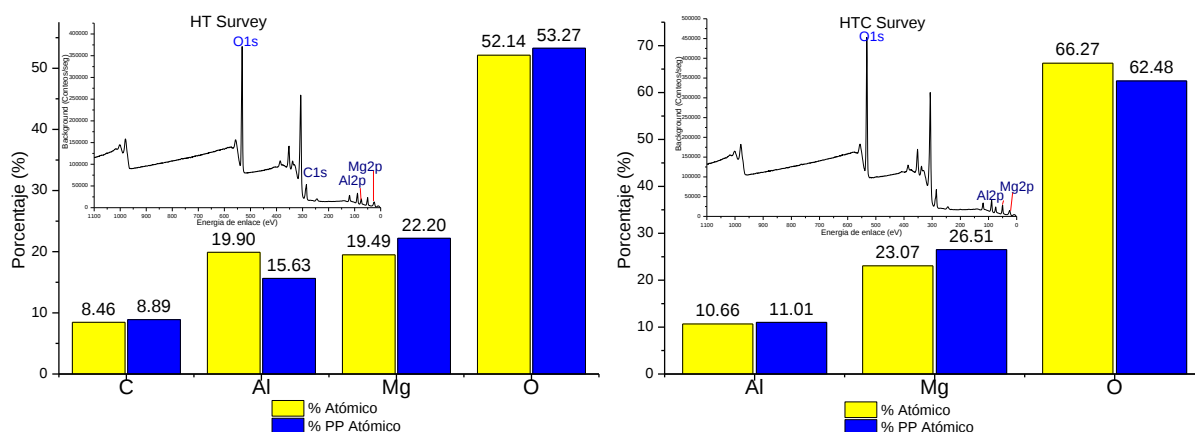


Figura 3.14 Proporción elemental por XPS para HT y HTC

El Al en la superficie de HT aparece en una proporción similar al Mg de 19.90% (atómico) y 15.63% (atómico calculado) mientras que en HS este porcentaje disminuye a 6.89 y 6.76%. El O en las hidrotalcitas es el elemento más abundante encontrándose en una relación del 52.14 y 53.27% en HT, y 39.58 y 40.56% para HS en porcentaje atómico y calculado respectivamente. La presencia de C en HT se refleja en 8.46 y 8.89% mientras que en HS aumenta a 31.43 y 30.58% en porcentaje atómico y calculado respectivamente (124).

Para las muestras calcinadas (HTC y HSC) en la proporción elemental que se presenta en la figura 3.14 y figura 3.15 se observa la existencia de Al, Mg y O debidos a la formación de

óxidos metálicos por el tratamiento térmico dado a ambas muestras, además de la ausencia de C debido a la descomposición del anión interlamilar (41).

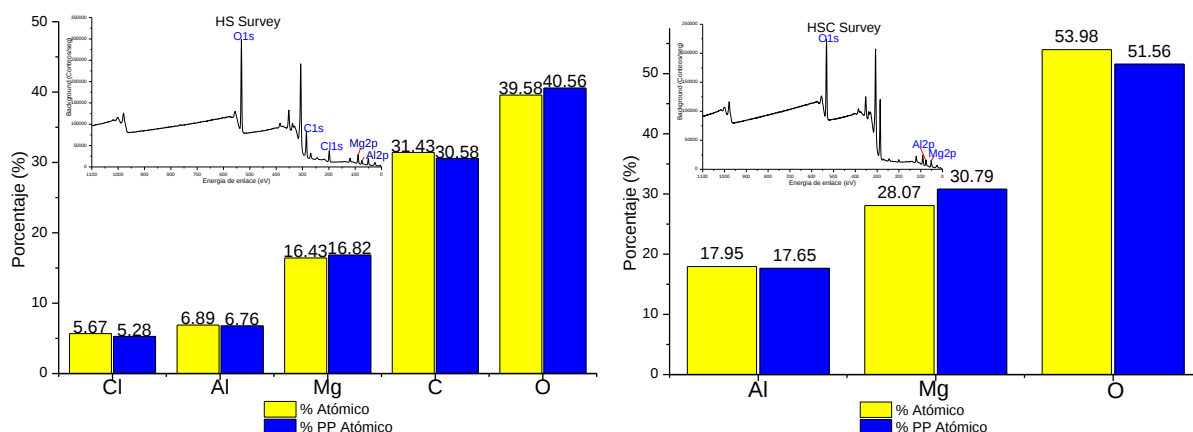


Figura 3.15 Proporción elemental por XPS para HS y HSC

La figura 3.16 muestra los porcentajes elementales del  $\text{TiO}_2\text{T}$  y  $\text{TiO}_2\text{P25}$ . Los picos en las energías de enlace del espectro Survey XPS revelan que los elementos presentes en la superficie del material son Ti y O para ambas muestras, encontrándose para  $\text{TiO}_2\text{T}$  un porcentaje elemental Ti/O del 28.44/71.56% (atómico) y 25.18/74.82% (atómico calculado).

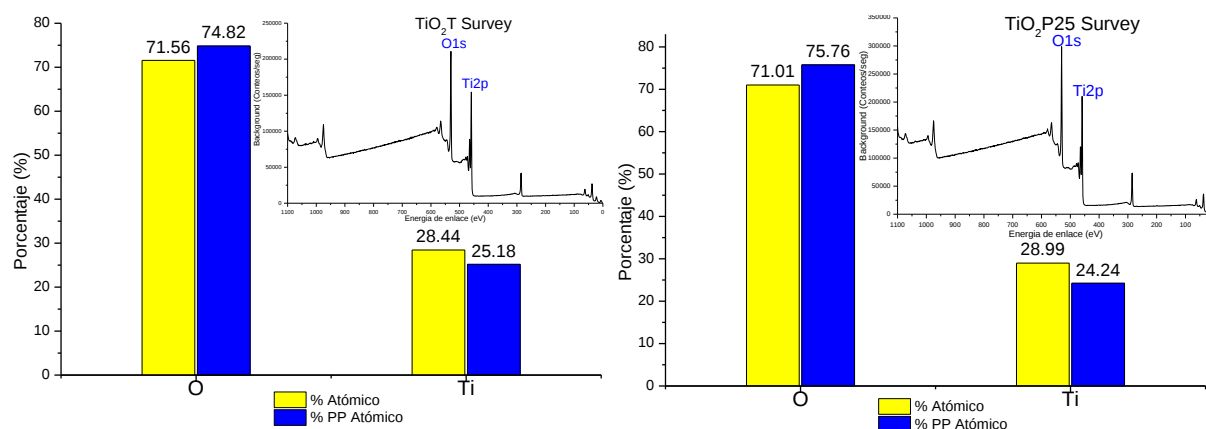


Figura 3.16 Proporción elemental por XPS para  $\text{TiO}_2\text{T}$  y  $\text{TiO}_2\text{P25}$

Las proporciones elementales obtenidos para  $\text{TiO}_2\text{P25}$  (figura 3.16) son similares a los que se tienen con el material sintetizado ( $\text{TiO}_2\text{T}$ ), encontrándose la presencia de O en una relación porcentual del 71.01 y 75.76% atómica y calculada respectivamente (125, 126). El Ti aparece en una proporción menor siendo del 28.99% (atómico) y 24.24% (atómico calculado).

Para los compósitos HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> el estudio elemental se presenta en la figura 3.17, revelando la presencia de los elementos Al, Mg y O propios de la hidrotalcita calcinada, y del Ti confirmando la incorporación de este elemento en la estructura del material.

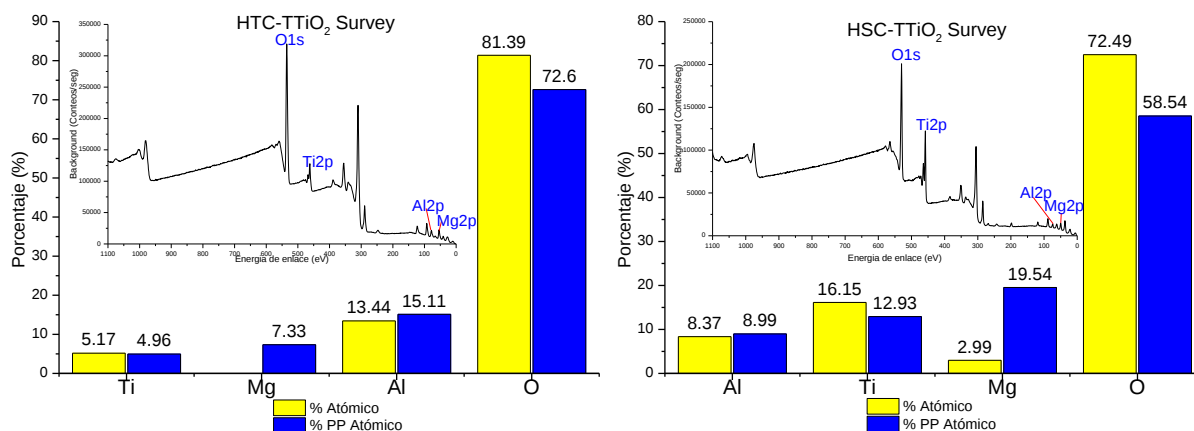


Figura 3.17 Proporción elemental por XPS para los compósitos HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>

En HTC-TTiO<sub>2</sub> el elemento Al expone una proporción atómica del 13.44% y calculada del 15.11%. El Mg se muestra en la superficie del material solamente en porcentaje atómico calculado teniendo una proporción del 7.33% lo que indica que la mayor cantidad de este elemento se encuentra distribuido internamente en el compósito. El O es el elemento que aparece en mayor abundancia en la superficie de la muestra teniendo una proporción atómica y calculada del 81.39 y 72.60% en cada caso. El titanio aparece en el material en menor proporción siendo esta del 5.17 (% atómico) y 4.96 (% atómico calculado).

Para HSC-TTiO<sub>2</sub> en comparación con HTC-TTiO<sub>2</sub> se observa un menor porcentaje de Al (8.37 y 8.99%) y un aumento en la proporción de Mg en la superficie (2.99 y 19.54%) que coinciden también con el aumento de la distancia entre cationes y láminas (parámetros *a* y *c*) que se obtienen en la hidrotalcita sintetizada por sol-gel. La proporción de Ti en la superficie del material (16.15 y 12.93% atómico y calculado respectivamente) es también mayor en HSC-TTiO<sub>2</sub> en relación con HTC-TTiO<sub>2</sub>, revelando que el Ti se encuentra impregnado en mayor proporción en la superficie del compósito, permaneciendo durante la fotodegradación más expuesto a la energía radiante y al contacto directo con el fenol, siendo esta una de las razones

del mejor rendimiento fotocatalítico de la muestra HSC-TTiO<sub>2</sub> tal como se verá más adelante en las pruebas de fotodegradación (124, 127).

## 3.2 Pruebas de degradación

### 3.2.1 Azul de metileno

#### 3.2.1.1 Hidrotalcitas, titanio sintetizado y TiO<sub>2</sub>P25

Para verificar la capacidad fotocatalítica de los materiales sintetizados, además del TiO<sub>2</sub>P25; se utilizó la reacción de descomposición del azul de metileno (AM), que es la molécula usualmente empleada como referencia para esta prueba (128). En los experimentos de degradación concurren los fenómenos de fotólisis (procesos de degradación directa sin el agregado del reactivo químico), adsorción (previa a la irradiación) y fotocátalisis (129). Los resultados obtenidos para la degradación de AM se presentan en la figura 3.18 donde se observa la actividad fotocatalítica de las hidrotalcitas (HT, HTC, HS y HSC), dióxidos de titanio (TiO<sub>2</sub>P25, TiO<sub>2</sub>T, TiO<sub>2</sub>Et y TiO<sub>2</sub>SG) y los compósitos (HT-TiO<sub>2</sub>, HTC-TiO<sub>2</sub>, HT-TTiO<sub>2</sub>, HTC-TTiO<sub>2</sub>, HS-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>).

Se observa que el dióxido de titanio TiO<sub>2</sub>P25 es el que presenta la mayor actividad fotocatalítica logrando degradar el 94% de azul de metileno en un lapso de 120 minutos de irradiación UV lo cual se puede atribuir en mayor medida a la proporción de las fases en que está compuesto este material (21.62% rutilo, 78.38% anatasa) y no al área superficial del material tal como se observa en la tabla 3.3 (29).

El TiO<sub>2</sub>SG exhibe 78% de eficiencia debido a su alta área superficial (270 m<sup>2</sup>/g), mientras que el TiO<sub>2</sub>T presenta una tasa de degradación de 66% a causa de una menor proporción de la fase anatasa en esta muestra (35.86% rutilo, 64.14% anatasa) en comparación con el TiO<sub>2</sub>P25. La presencia de grupos hidroxilo en TiO<sub>2</sub>Et tiene un efecto negativo en la fotodegradación debido a una sobreacumulación de estos grupos inhibiendo el contacto directo entre el fenol y los centros activos del fotocatalizador, resultando en un 58% porcentaje de degradación (29).

Tabla 3.3 Relación de porcentaje degradado de AM y el área superficial de los materiales

| Catalizador          | Porcentaje de degradación AM | AS <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | Diámetro medio de poro (nm) |
|----------------------|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| TiO <sub>2</sub> P25 | 94%                          | 45.20                                 | 19.01                       |
| TiO <sub>2</sub> T   | 66%                          | 261.71                                | 4.15                        |
| TiO <sub>2</sub> Et  | 58%                          | 65.87                                 | 7.18                        |
| TiO <sub>2</sub> SG  | 78%                          | 270.00                                | 5.99                        |

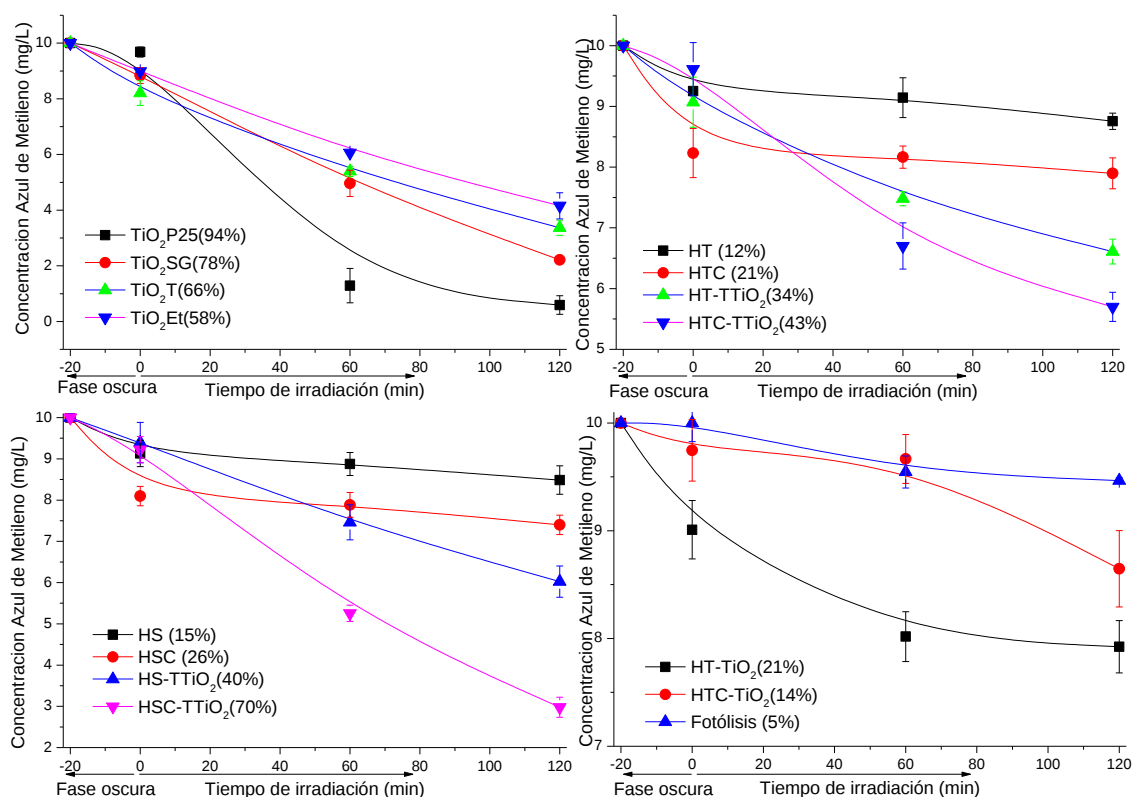


Figura 3.18 Porcentajes de fotodegradación de AM con hidrotalcitas y dióxidos de titanio

Para las hidrotalcitas HT y HTC se tiene un porcentaje de degradación de 12 y 21% respectivamente lo cual se atribuye a la capacidad adsortiva del material y no a la degradación del reactivo, la muestra que se irradió sin la presencia de algún material (fotólisis) presenta una degradación del 5% (50).

La hidrotalcita impregnada con TiO<sub>2</sub> (HT-TTiO<sub>2</sub>) tuvo una eficiencia del 34%, lo cual se atribuye a que el TiO<sub>2</sub> no se incorporó adecuadamente sobre la hidrotalcita ya que los intersticios interlaminares se encuentran ocupados por el anión carbonato (94), en cuanto a la

hidrotalcita calcinada e impregnada (HTC-TTiO<sub>2</sub>) se observa que el porcentaje de degradación aumenta a 43% que se atribuye a que se logró una mejor sinergia entre la HTC y el TiO<sub>2</sub>, debido a que la hidrotalcita presenta un área superficial mayor después de calcinarla, lo que favorece a que se acreciente el número de moléculas de TiO<sub>2</sub> impregnadas en el material. Además, la hidrotalcita dentro de su estructura cuenta con grupos OH, los cuales durante el proceso de fotodegradación son tomados por el TiO<sub>2</sub> para la formación de radicales OH• siendo este otro aspecto que favorece la sinergia entre la HTC y el TiO<sub>2</sub> (98).

Para el caso de las hidrotalcitas sintetizadas por sol-gel se tuvieron mejores porcentajes de degradación en comparación con los materiales sintetizados por precipitación, para HSC se tuvo una remoción de AM del 26% contra el 21% que se consiguió con HTC. Estos incrementos en la eliminación del colorante en primera instancia se atribuyen a la mejor capacidad de adsorción de HS y HSC, ya que generalmente el método de síntesis por sol-gel genera hidrotalcitas con gran homogeneidad y pureza en el material final (45, 130).

En lo que se refiere a los materiales impregnados obtenidos a partir de la hidrotalcita por sol-gel (HS-TTiO<sub>2</sub>), también se observó un mejor rendimiento fotocatalítico consiguiéndose un porcentaje de degradación del 40% mientras que HSC-TTiO<sub>2</sub> se alcanzó a degradar el 70% de AM, en comparación con el 43% obtenido con el compuesto HTC-TTiO<sub>2</sub>. Este comportamiento se atribuye al efecto cooperativo entre el TiO<sub>2</sub> y HSC, lográndose una mejor adsorción del contaminante en la superficie del material y aumentando la concentración del colorante sobre las partículas del TiO<sub>2</sub>, por lo que se incrementa el contacto directo con los radicales OH• y los huecos fotogenerados durante la irradiación aumentando de esta forma el proceso de fotodegradación (22, 55).

Por otra parte el material que se impregnó con TTIP en presencia de etanol tiene valores de degradación menores que van de 21 y 14% para los materiales HT-TiO<sub>2</sub> y HTC-TiO<sub>2</sub> respectivamente, debido a que no hubo una adecuada integración de las partículas de titanio sobre la estructura de la hidrotalcita, inhibiendo su activación por el bloqueo del paso de luz UV a las partículas de TiO<sub>2</sub> (131), y/o una aglomeración excesiva de partículas que dificultan el mecanismo de transferencia electrónica para la formación de radicales OH• (131, 132).

En general, la baja capacidad de degradación de los materiales impregnados (HT-TiO<sub>2</sub> y HTC-TiO<sub>2</sub>) se puede atribuir a que la cantidad del catalizador (TiO<sub>2</sub>) soportado sobre la hidrotalcita no es la óptima, si durante el proceso de impregnación existe un exceso de hidrotalcita sucede que los núcleos del TiO<sub>2</sub> se cubren por la misma hidrotalcita, dificultando la formación de los radicales OH• por el bloqueo del paso de luz UV al TiO<sub>2</sub>, aumentando la distancia de los grupos hidroxilo (OH) a los átomos de Ti (131).

Una cantidad en exceso del catalizador soportado sobre la hidrotalcita dificulta la penetración de la luz UV, lo que también provoca un decremento en la fotoadsorción, que se refleja en una baja adsorción del fenol sobre la superficie del catalizador, minimizando los porcentajes de degradación como se ve en las muestras HT-TiO<sub>2</sub> y HTC-TiO<sub>2</sub> (133-136). De igual forma no se descarta la posibilidad de un efecto de pantalla de la hidrotalcita sobre el TiO<sub>2</sub> que bloquee el paso de la irradiación UV a las partículas de titanio alojadas en la estructura de la hidrotalcita (131).

#### **3.2.1.2 Impregnación con diferentes cantidades de TTIP (HT-TTiO<sub>2</sub>)**

Para determinar la cantidad óptima de TTIP a utilizar para impregnar la hidrotalcita se probaron diferentes cantidades (6, 7, 8, 9 y 10 mL) de TTIP y (8 mL) de butóxido de titanio mezclados con 0.5 g de HT. Los resultados de la fotodegradación de una solución de AM en concentración de 10 mg/L, durante 120 minutos y con una concentración de material impregnado de 2g/L se muestran en la figura 3.19.

Una mayor cantidad de TTIP utilizado para impregnar la HT no se traduce en un aumento en la capacidad fotocatalítica del material, como se observa en la HT-TTiO<sub>2</sub>-10 que muestra un porcentaje de degradación del 30%, mientras que la muestra HT-TTiO<sub>2</sub>-9 presenta un 34% de degradación del colorante. Esta diferencia se explica por la aglomeración excesiva de partículas de TiO<sub>2</sub> que inhiben la reacción fotocatalítica y se forman con mayor frecuencia al utilizar una mayor cantidad de TTIP respecto a la óptima, que resulto en 9 mL.

Al utilizar cantidades mayores del catalizador ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible, es decir la concentración óptima de catalizador se corresponderá con la mínima cantidad del mismo para obtener la reacción máxima (22), además a medida que aumenta la proporción de catalizador en el material de soporte, el porcentaje de AM retenido, es cada vez menor debido a la disminución progresiva del número de poros accesibles (129).

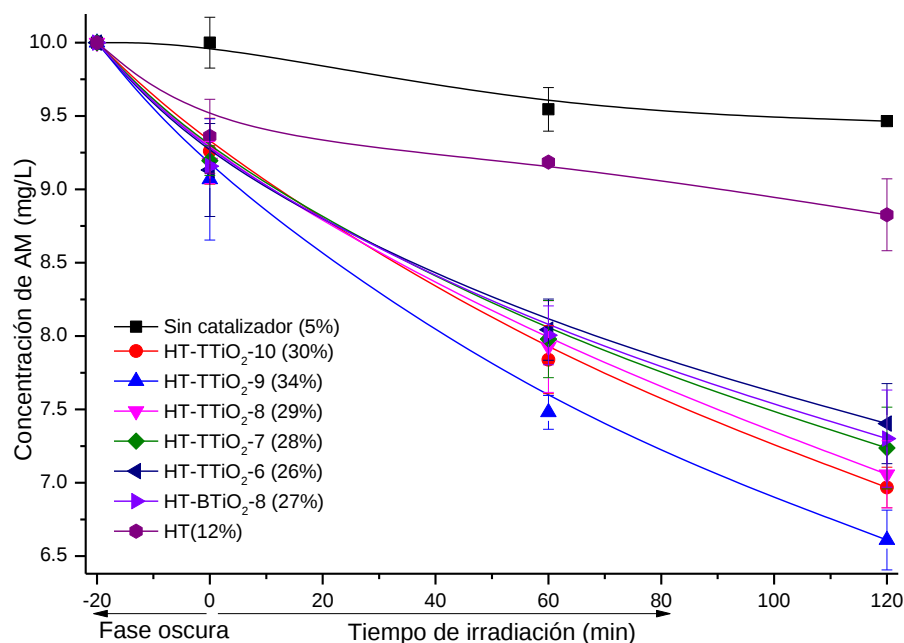


Figura 3.19 Fotodegradación de AM con HT impregnadas con distintas cantidades TTIP

La cantidad de 9 mL de TTIP comprueba lo citado en la literatura (131, 132) acerca de que una cantidad de catalizador diferente a la óptima del catalizador soportado, puede inhibir la reacción de fotodegradación, en este caso del AM, se tiene entonces que cantidades por debajo del punto óptimo de TiO<sub>2</sub> soportado impiden el paso de la energía UV por el bloqueo que la hidrotalcita ejerce hacia el catalizador; al aumentar la proporción del catalizador sobre el material de soporte por arriba del valor óptimo, el número de poros accesibles disminuye reduciendo el porcentaje de colorante retenido declinando en ambos casos la actividad fotocatalítica del material (129).

Dada la proximidad entre los resultados obtenidos en esta prueba de fotodegradación, se realizó un análisis estadístico anova (anexo 2), concluyendo que existe evidencia estadística de

que los factores tiempo y material afectan significativamente la variable de respuesta (concentración de AM) por lo que se puede afirmar que los materiales impregnados son estadísticamente diferentes, descartando su equivalencia, además la diferencia se enfatiza entre el material impregnado con 9 mL de TTIP respecto a los que se impregnaron con diferentes cantidades de TTIP (6, 7, 8 y 10 mL), sin catalizador y con la muestra que no se impregno (HT), confirmando la cantidad óptima de 9 mL de TTIP para agregar a la hidrotalcita.

### 3.2.2 Fenol

#### 3.2.2.1 Determinación de fenol

La curva de calibración para determinar la concentración de fenol se presenta en la figura 3.20. El coeficiente de correlación es cercano a la unidad lo que indica una relación lineal entre la concentración y la absorbancia, garantizando una mayor certeza en las lecturas de determinación de fenol (137).

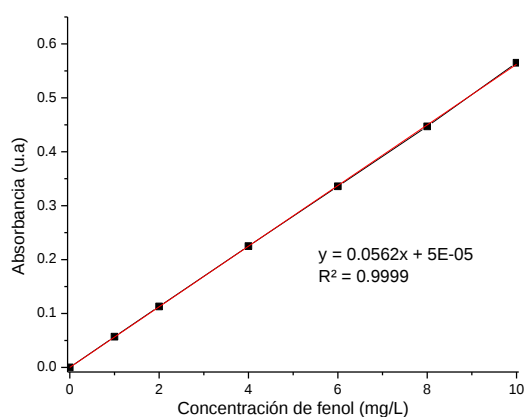


Figura 3.20 Curva de calibración para la determinación de la concentración de fenol

#### 3.2.2.2 Fotodegradación sin material

Los resultados obtenidos del experimento de fotodegradación de la solución de fenol, sin utilizar material se presentan a continuación. La reacción fotolítica en la degradación de fenol

durante 120 minutos de irradiación alcanza un porcentaje mínimo de degradación (3.2%). Una vez transcurrido este tiempo el proceso parece llegar a un equilibrio con bajos niveles de degradación precisamente debido a la falta de un catalizador (138).

La degradación de fenol por efecto de la irradiación UV en la longitud de onda empleada (254 nm) no tiene la energía suficiente para afectar de manera significativa los enlaces en la molécula de fenol. En ausencia de catalizador la degradación de fenol en solución en concentración de 10 mg/L, en un tiempo de 120 minutos reduce la concentración del compuesto a 9.68 mg/L. También se observa que la reacción llega a alcanzar un comportamiento más estable sin llegar al equilibrio a partir de los 80 minutos en donde la degradación se hace menos perceptible debido a la carencia de agentes oxidantes y reductores que favorezcan la formación de radicales  $\text{OH}\cdot$  para la degradación del compuesto orgánico (18, 139, 140).

### 3.2.2.3 Fotodegradación con HT y HTC

En la figura 3.21 se grafica el comportamiento que tuvieron la hidrotalcita sin y con calcinación HT y HTC en la degradación de fenol. Estos materiales poseen una alta capacidad adsorbente que se pone de manifiesto durante la fase oscura del experimento (41, 83).

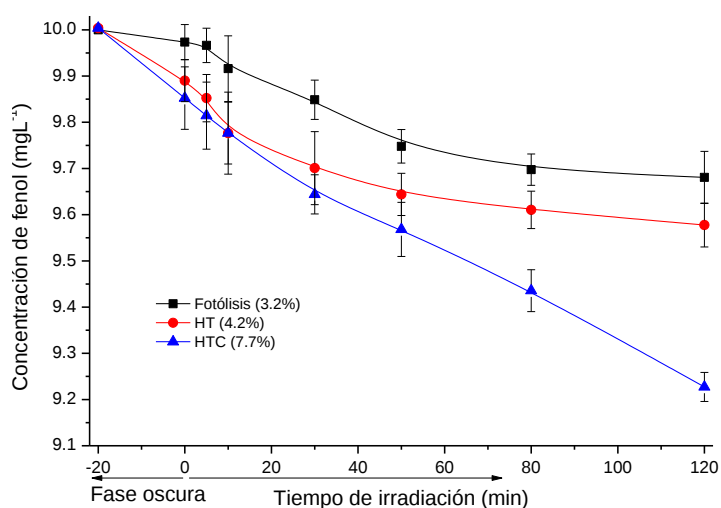


Figura 3.21 Degradación de fenol con hidrotalcita sintetizada por precipitación HT y HTC

Para HT durante los primeros minutos se puede observar una mayor proporción de fenol removido, al final de la etapa de equilibrio de adsorción (fase oscura), se logra remover el 1.1% de fenol, alcanzando a los 5 y 10 minutos de irradiación el 1.5 y 2.1% respectivamente. Esta tendencia cambia a partir de este momento debido a la saturación de los sitios activos de adsorción y a la gran afinidad de la hidrotalcita por iones  $\text{CO}_3^{2-}$  limitando la retención de fenol sobre la superficie y a la entrada de los espacios interlaminares, debido a que su interior ya se encuentra ocupado por aniones carbonato (53, 58). Al final de los 120 minutos de irradiación la concentración inicial de fenol disminuye 4.2%.

La regeneración rápida de la estructura de la hidrotalcita calcinada una vez que se pone en contacto con la solución acuosa acelera la adsorción de fenol (53). Para HTC durante la fase oscura la concentración inicial de fenol decrece un 1.5%, a los 120 minutos de irradiación se llega a una concentración de 9.23 mg/L (7.7%).

Un estudio con hidrotalcitas calcinadas de Zn/Al/La describe que el proceso de fotodegradación del fenol en estos materiales se puede explicar en términos de su estructura, el ZnO que se forma en este compuesto toma las especies hidroxilo de la solución acuosa mediante el proceso de reconstrucción laminar para convertirlos en radicales  $\text{OH}^\bullet$  que intervienen directamente en la degradación del fenol, mientras que los cationes de La actúan como captadores de electrones aumentando la eficiencia fotocatalítica (98), sin embargo en HTC la eliminación de fenol, se atribuye solamente a la capacidad adsorptiva del material como se corrobora en las pruebas de adsorción. Las propiedades como adsorbente que presentan los materiales (131) debido al aumento en el área superficial de la muestra amplifica el número de sitios activos en los que el fenol puede ser retenido (58).

#### **3.2.2.4 Fotodegradación con HS y HSC**

Para los resultados de fotodegradación de fenol en las muestras HS y HSC se tiene el comportamiento que se presenta en la figura 3.22, teniendo para el caso de HS una disminución del 12.4% de fenol al cabo de 120 minutos de irradiación (41). La competencia existente principalmente entre el  $\text{CO}_3^{2-}$  y los grupos hidroxilo con el fenol (98), dan como

resultado un decremento en la cantidad de contaminante removido a partir de los 10 minutos de irradiación por la disminución progresiva de los sitios activos en donde el fenol pudiera ser adsorbido sobre HS (130).

La pérdida de los iones carbonato y la parcial deshidroxilación del sólido en HSC y HTC resultan en una mejor adsorción de fenol llegando a remover el 15.7% (HSC) (98), después de los 30 minutos de contacto la adsorción de fenol decrece significativamente por la competencia que se tiene con el  $\text{CO}_3^{2-}$  del ambiente teniéndose un rendimiento superior con las hidrotalcitas sol-gel comparado con las obtenidas por precipitación debido a la mayor homogeneidad, porosidad y menor tamaño de cristal (12.05 nm) presentado por las primeras en relación con las segundas (24.59 nm), traduciéndose en un aumento de los sitios catalíticamente activos (83).

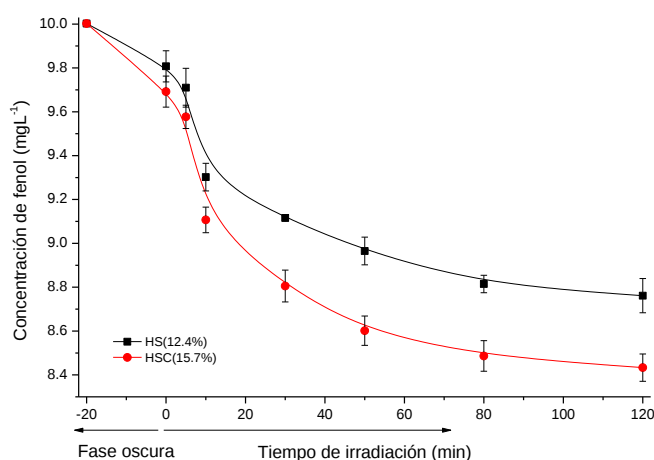


Figura 3.22 Degradación de fenol con hidrotalcita sintetizada por sol-gel HS y HSC

La disminución de fenol en las hidrotalcitas calcinadas se debe al fenómeno de adsorción, ya que no hay evidencia de que los óxidos de Al y Mg de su estructura promuevan la generación de especies oxidantes que fomenten la degradación fotocatalítica de fenol.

### 3.2.2.5 Fotodegradación con HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>

Los resultados correspondientes a la prueba de fotodegradación del fenol HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> se presentan en la figura 3.23. En ambas muestras la concentración inicial de fenol

decrece durante la fase oscura hasta 4.5 y 4.8% respectivamente que se atribuye a la capacidad adsorptiva del material hasta lograr degradar a los 120 minutos de irradiación 12.3 y 17.4% del fenol respectivamente.

Al tratarse de una muestra calcinada se promueve la adsorción del fenol en el material, además mediante el proceso de reconstrucción de las hidrotalcitas los grupos hidroxilo que se generan en su estructura promueven la formación de radicales  $\text{OH}\cdot$  necesarios para la degradación (81, 131).

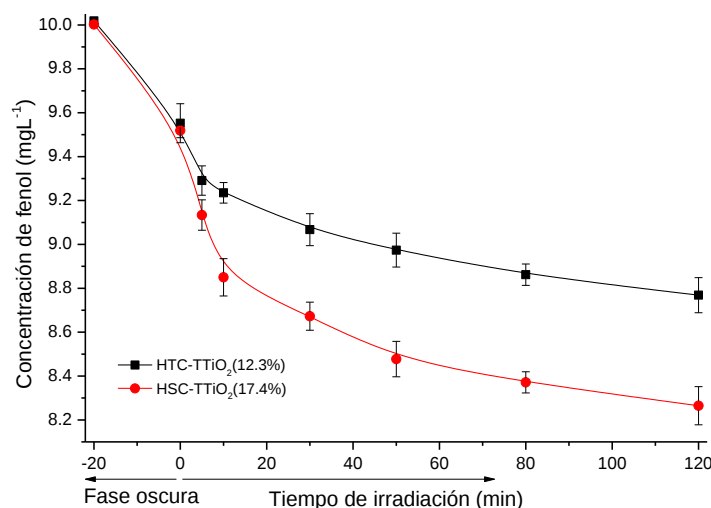


Figura 3.23 Degradación de fenol con los compósitos HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>

Para HSC-TTiO<sub>2</sub> se obtiene el mejor porcentaje de fotodegradación de todos los materiales sintetizados en este trabajo (17.4%). De este resultado se deduce que el efecto de sinergia entre el TiO<sub>2</sub> y la hidrotalcita que se potencia en mayor medida con la arcilla sintetizada por el método de sol gel, debido a que se logró una impregnación del TiO<sub>2</sub> de manera más uniforme en la hidrotalcita, minimizándose el fenómeno de apantallamiento del catalizador y aumentando la superficie expuesta durante la irradiación favoreciendo al mismo tiempo contacto directo entre el fenol y el catalizador (22, 83, 131).

El TiO<sub>2</sub> impregnado en el compósito HSC-TTiO<sub>2</sub> se presenta en una fase mixta anatasa-rutilo, se sabe que la fase anatasa pura tiene una mayor afinidad por la adsorción de compuestos orgánicos y exhibe menores tasas de recombinación electrón-hueco, pero una fase mixta en proporción anatasa/rutilo  $\approx 4/1$  tiene mejor rendimiento fotocatalítico debido a que el TiO<sub>2</sub>

anatasa actúa como la parte activa del catalizador transfiriendo los electrones a la fase rutilo el cual los atrapa reduciendo las tasas de recombinación de la fase anatasa y promoviendo los huecos a la superficie de la partícula (141). Por otro lado, según los resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX), la fase anatasa en el  $\text{TiO}_2$  impregnado en HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> es menor que en  $\text{TiO}_2\text{P25}$ , lo que también tiene un efecto negativo en el proceso de fotodegradación de fenol ya que no se cumple la relación 4/1 de anatasa/rutilo.

En la figura 3.23 se puede observar que la velocidad de degradación para HSC-TTiO<sub>2</sub> durante los primeros 10 minutos es mayor debido a que el proceso de adsorción se facilita durante el inicio y va decayendo progresivamente a medida que entran en competencia con el fenol otras partículas (principalmente  $\text{CO}_3^{2-}$ ) reduciéndose así los sitios activos disponibles para la adsorción del contaminante (83). Por otro lado, en el proceso de fotodegradación la acumulación de intermediarios en la superficie del catalizador pueden ser la causa de la declinación de la actividad fotocatalítica después de los 30 minutos de irradiación (22, 129).

Además en los compósitos, los cationes metálicos del óxido mixto Mg-Al funcionan como captadores de electrones, fomentando la separación de los pares electrón-hueco fotoinducidos evitando su recombinación y aumentando la eficiencia en la fotodegradación del fenol (83, 98).

### 3.2.2.6 Fotodegradación con $\text{TiO}_2\text{T}$ y $\text{TiO}_2\text{P25}$

En la figura 3.24 se presenta la degradación de fenol utilizando  $\text{TiO}_2\text{T}$  (lámpara de 4w) y  $\text{TiO}_2\text{P25}$  (lámparas de 4 y 8w). La concentración inicial de fenol decrece durante la fase oscura un 3.2% para  $\text{TiO}_2\text{T}$ , 2.0% para  $\text{TiO}_2\text{P25}$  con la lámpara de 4w y 2.4% para  $\text{TiO}_2\text{P25}$  haciendo uso de la lámpara de 8w.

Para  $\text{TiO}_2\text{P25}$  se observa durante los primeros 5 minutos de irradiación que la concentración de fenol decrece 3.1 y 9.4% para la lámpara de 4 y 8w respectivamente, a los 10 minutos se da el más importante porcentaje de degradación llegando hasta el 12.7 y 13.8% para ambas lámparas, durante los siguientes minutos esta tendencia parece disminuir debido a que las

distancias entre los grupos hidroxilo y los núcleos de Ti se van volviendo más grandes bloqueando la transferencia electrónica por la competencia que se da entre los grupos hidroxilo y otras especies como el  $\text{CO}_2$  ambiental (131, 142). La concentración inicial de fenol decrece a los 120 minutos de irradiación a 11.1, 31.3 y 46.1% para  $\text{TiO}_2\text{T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{P25}$  (lámpara de 4w) y  $\text{TiO}_2\text{P25}$  (lámpara de 8w) respectivamente.

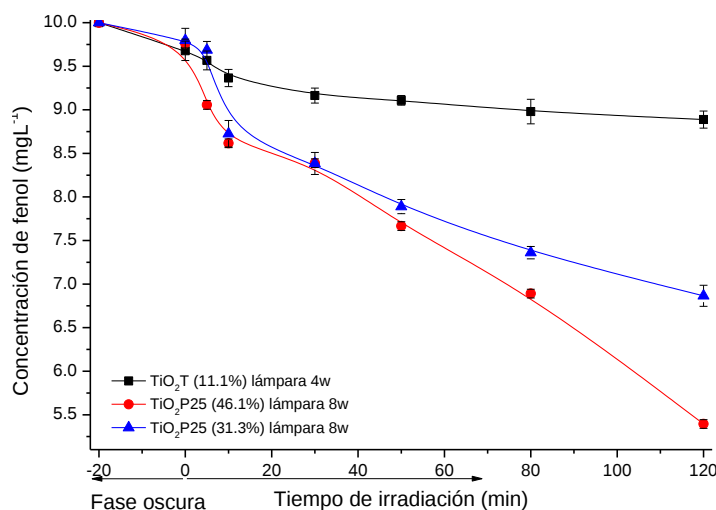


Figura 3.24 Degradación de fenol con  $\text{TiO}_2\text{T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{P25}$  y  $\text{TiO}_2\text{P25}$  con lámparas de 4 y 8w.

La actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  depende de las propiedades estructurales de su superficie, de la distribución del tamaño de partícula, de la densidad del grupo hidroxilo en su superficie y de la composición del cristal (81). Para el caso del  $\text{TiO}_2\text{T}$  los bajos porcentajes de degradación se atribuyen a la proporción de fases anatasa-rutilo (64.14-35.86%) y a la potencia de la fuente de radiación empleada, a esta intensidad de luz (4 w), las reacciones de formación de los pares electrón-hueco se dan casi a la par de las recombinaciones (81) disminuyendo la creación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  requeridos en la fotodegradación del fenol.

Lo anterior queda en evidencia al observar la degradación de fenol con  $\text{TiO}_2\text{P25}$  con una relación de fases anatasa-rutilo 78.38-21.62% y utilizando la lámpara de 8w (46.1% de degradación), en comparación con la de 4w con la cual solo se logra degradar un 31.3% de fenol, confirmando que al usar una lámpara con igual longitud de onda pero de potencia mayor y que es capaz de cubrir un área más grande, se aumenta la eficiencia de fotodegradación (22). Además una proporción de la fase rutilo cercana al 20% (141) actúa

como un captador de electrones reduciendo las tasas de recombinación aumentando la eficiencia fotocatalítica, lo cual se corrobora con la muestra  $\text{TiO}_2\text{P25}$ . Los porcentajes de degradación que se reportan son válidos para las condiciones experimentales de este trabajo (4, 92, 143, 144).

En la Tabla 3.4 se tiene el resumen de los porcentajes de degradación de fenol en los materiales empleados encontrándose la siguiente relación de eficiencia:  $\text{TiO}_2\text{P25} > \text{HSC-TTiO}_2 > \text{HSC} > \text{HS} > \text{HTC-TTiO}_2 > \text{TiO}_2\text{T} > \text{HTC} > \text{HT} > \text{sin catalizador}$ .

Tabla 3.4 Porcentajes de fotodegradación de fenol, lámpara 4w(\*), 8w(\*\*)

| Material empleado         | Fase oscura<br>(20 min) | % de degradación de fenol para los tiempos de irradiación en minutos |      |      |      |      |      |
|---------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                           |                         | 5                                                                    | 10   | 30   | 50   | 80   | 120  |
| Sin catalizador (*)       | 0.0                     | 0.3                                                                  | 0.8  | 1.5  | 2.5  | 3.0  | 3.2  |
| HT(*)                     | 1.1                     | 1.5                                                                  | 2.1  | 3.0  | 3.6  | 3.9  | 4.2  |
| HTC(*)                    | 1.5                     | 1.9                                                                  | 2.2  | 3.6  | 4.3  | 5.6  | 7.7  |
| HTC-TTiO <sub>2</sub> (*) | 4.5                     | 7.1                                                                  | 7.6  | 9.3  | 10.3 | 11.4 | 12.3 |
| HS(*)                     | 1.9                     | 2.9                                                                  | 6.8  | 8.8  | 10.3 | 11.6 | 12.4 |
| HSC(*)                    | 3.1                     | 4.2                                                                  | 8.9  | 11.9 | 14.0 | 15.1 | 15.7 |
| HSC-TTiO <sub>2</sub> (*) | 4.8                     | 8.7                                                                  | 11.5 | 13.3 | 15.2 | 16.3 | 17.4 |
| TiO <sub>2</sub> T(*)     | 3.2                     | 4.3                                                                  | 6.3  | 8.4  | 8.9  | 10.2 | 11.1 |
| TiO <sub>2</sub> P25(*)   | 2.0                     | 3.1                                                                  | 12.7 | 16.2 | 21.1 | 26.4 | 31.3 |
| TiO <sub>2</sub> P25(**)  | 2.4                     | 9.4                                                                  | 13.8 | 16.9 | 23.3 | 31.1 | 46.1 |

En general se observa una tendencia de disminución en la velocidad de degradación debido a que en los primeros minutos el proceso se ve favorecido por una buena adsorción del fenol en las partículas de los materiales, promoviéndolo a la fase activa de la partícula del  $\text{TiO}_2$  (en los materiales que lo contienen) esta capacidad se va minimizando por que el fenol entra en competencia con otras partículas ( $\text{CO}_2$  ambiental y grupos hidroxilo), además se forman y se acumulan compuestos intermedios (hidroquinona y catecol principalmente) que son más difíciles de degradar que el compuesto original (142) .

Los resultados obtenidos también ponen de manifiesto el efecto cooperativo que existe entre la hidrotalcita calcinada y el  $\text{TiO}_2$  obtenido a partir de TTIP en el compuesto que ambos forman y que se potencia en mayor medida con la hidrotalcita sintetizada por sol-gel, ya que este

método permite obtener una mayor homogeneidad en el material y tamaños de cristales pequeños con mayor espacio interlamilar, facilitando la introducción de nuevos elementos en la red, mejorando el proceso de agregación del  $\text{TiO}_2$  y al mismo tiempo que se propicia la adsorción de fenol logrando transferirlo a la fase activa de las partículas del  $\text{TiO}_2$  impregnado.

### 3.2.2.7 Fotodegradación de fenol en ciclos con HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>

Los resultados obtenidos al reutilizar los sólidos HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> en 4 ciclos se muestran en la figura 3.25 indicando la cantidad de material recuperado y que es vuelto a emplear en el ciclo de fotodegradación

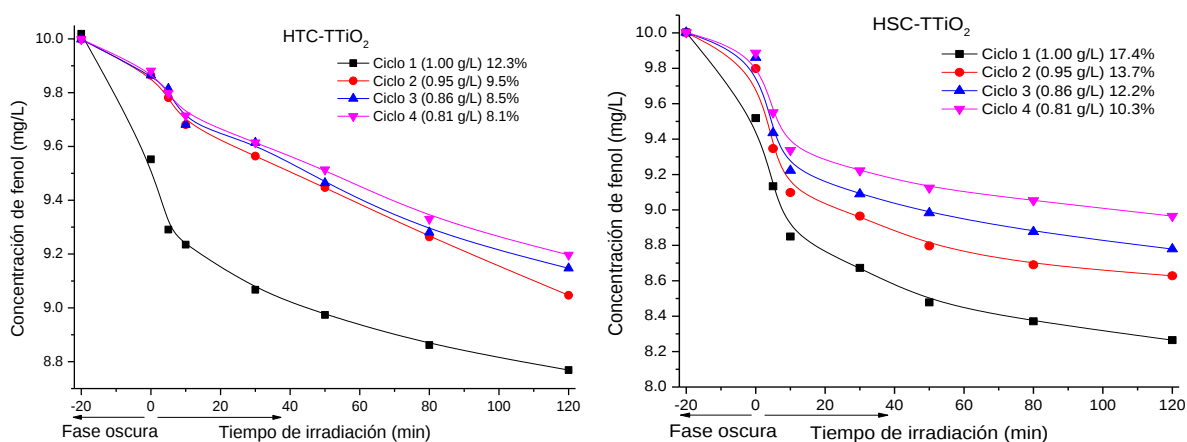


Figura 3.25 Fotodegradación de fenol con los compósitos HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> recuperados y empleados en cuatro ciclos continuos de fotodegradación de fenol

Este comportamiento resulta ventajoso para estos materiales ya que es posible recuperarlos de un proceso de fotodegradación y volverlos a utilizar hasta en 4 ciclos. Con esto se demuestra la sinergia existente entre la hidrotalcita calcinada y el  $\text{TiO}_2$  los cuales una vez que forman el compósito no es posible separarlos dando la oportunidad de utilizarlo de nueva cuenta en un ciclo de fotodegradación, este efecto cooperativo se ve favorecido en mayor medida en el compósito HSC-TTiO<sub>2</sub> ya que como se mencionó anteriormente el método de síntesis de la hidrotalcita por sol-gel permite obtener una estructura homogénea, tamaño de cristal más

pequeño y un espacio interlaminar mayor lo que favorece la impregnación del  $\text{TiO}_2$  y en consecuencia el proceso fotocatalítico.

Los resultados muestran que la capacidad fotocatalítica de los materiales se mantienen aunque el rendimiento de degradación disminuye. Para HTC-TTiO<sub>2</sub> se alcanzan porcentajes de degradación en los ciclos 1 a 4 de 12.3, 9.5, 8.5 y 8.1%; en cuanto a HSC-TTiO<sub>2</sub> se tienen 17.4, 13.7, 12.2 y 10.3% de fotodegradación para los ciclos 1 a 4 respectivamente. La declinación en la actividad fotocatalítica en los ciclos sucesivos de fotodegradación son atribuidos en mayor medida a la menor cantidad de material que fue posible recuperar de un ciclo a otro originando una relación mayor entre la cantidad de contaminante a degradar y la cantidad de fotocatalizador empleado, y en menor medida a la desactivación del catalizador en el compósito (22, 81, 145).

### 3.2.2.8 Hidrotalcitas impregnadas con $\text{TiO}_2$ a diferentes tiempos de calcinación

Para analizar el efecto en el tiempo de calcinación en la impregnación de las hidrotalcitas con TTIP se realizó un experimento de fotodegradación de fenol probando con las hidrotalcitas obtenidas por los métodos de precipitación y sol-gel impregnadas con  $\text{TiO}_2$  y calcinados a 550°C durante a 3.5 horas (tiempo original), a la mitad (1.75 horas) y el doble de este tiempo (7 horas). Los resultados de las pruebas de fotodegradación se presentan en la figura 3.26.

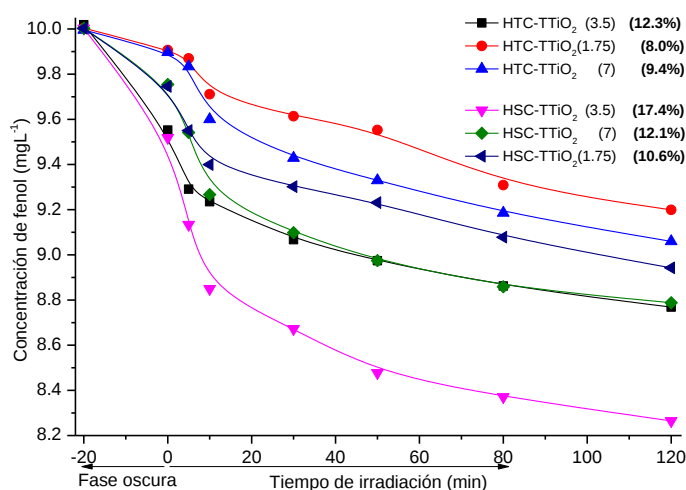


Figura 3.26 Fotodegradación de fenol con los compósitos a 1.75, 3.5 y 7 horas de calcinación

Los compósitos obtenidos a partir de la hidrotalcita sintetizada por sol-gel (HSC-TTiO<sub>2</sub>), al igual que en las pruebas anteriores presentaron un mejor rendimiento fotocatalítico que los obtenidos de la hidrotalcita obtenida por precipitación. El tiempo de calcinación influyó en la formación de la fase anatasa en el TiO<sub>2</sub> y en su impregnación en la hidrotalcita. Se encontró en ambos compósitos, que el tiempo con el que se lograron mejores resultados en la fotodegradación fue de 3.5 horas, seguido de 1.75 horas.

La formación de la fase cristalina anatasa en el TiO<sub>2</sub> se alcanza en un rango de temperatura de calcinación de 500 a 650 °C, un incremento en el tiempo de calcinación también lleva a un decremento en el porcentaje de fase anatasa en TiO<sub>2</sub>, esto indica que la formación de la fase anatasa no es solamente afectada por la temperatura de calcinación sino también por el tiempo de calcinación como ya se ha reportado en otras investigaciones (29, 146) debido a que la fase anatasa es menos estable y pueden transformarse irreversiblemente a las fases rutilo o amorfa.

### 3.2.2.9 Evaluación del pH durante las pruebas de fotodegradación

En el proceso de fotodegradación el valor de pH tiene efecto sobre algunas propiedades como el estado de carga superficial del semiconductor y la constante de disociación del fenol. De acuerdo a la literatura (146), cuando el pH se incrementa, los grupos hidroxilo en la superficie del TiO<sub>2</sub> se incrementan también, consecuentemente una generación más rápida de grupos OH<sup>-</sup> acelera la oxidación de fenol por la generación de radicales OH•. En condiciones muy acidas (pH<2) la reacción no es muy favorecida pero a valores de 3 a 6 se mejora la eliminación. A mayores valores de pH (9 a 11) el porcentaje de eliminación decrece, por arriba de pH=12 nuevamente se incrementa la velocidad de reacción.

Se tiene entonces que el valor de pH determinará la competencia entre la disociación del fenol, la adsorción de iones OH<sup>-</sup> y la adsorción de iones fenóxido; estableciendo así el proceso predominante en el mecanismo de fotodegradación. A bajos pH la protonación de la superficie del TiO<sub>2</sub> conduce a un mecanismo de degradación en donde predomina la adsorción del ion fenóxido y la presencia de H<sup>+</sup> minimiza la recombinación electrón-hueco. Generalmente a valores alcalinos de pH se favorece la disociación del fenol en fenóxido y por lo tanto este ion

aumentara conforme lo hace el valor del pH, acorde el valor de pH se incrementa los iones fenóxido tienden a reemplazar los iones  $\text{OH}^-$  sobre la superficie del catalizador. Para valores de pH arriba de 11 la concentración de iones  $\text{OH}^-$  es lo suficientemente grande como para competir con los iones fenóxido de la superficie del  $\text{TiO}_2$ . A valores de pH superiores a 12 la oxidación fotocatalítica mejora de forma significativa inicialmente, sin embargo la degradación de fenol después de subir un poco cae posteriormente. La razón de esto se debe a una condensación excesiva de los grupos  $\text{OH}^-$ , reduciendo el poder de oxidación de los huecos fotogenerados en disoluciones tan altamente alcalinas (146).

Los resultados para esta prueba se presentan en la figura 3.27. El fenol en soluciones básicas como las de los experimentos, se disocia en el ion fenóxido, la disociación del fenol favorece su adsorción en mayor medida en las hidrotalcitas calcinadas y en menor grado en los compósitos y las hidrotalcitas sin tratamiento térmico como se verá a continuación en las pruebas de adsorción (41). En todas las muestras se parte de un pH inicial de 8.01. Después de los 20 minutos de fase oscura, para el caso del  $\text{TiO}_2\text{T}$  se tiene un pequeño aumento (8.16), mientras que para la muestra  $\text{TiO}_2\text{P25}$  el valor del pH baja a 7.78 favoreciendo el proceso de degradación con este material.

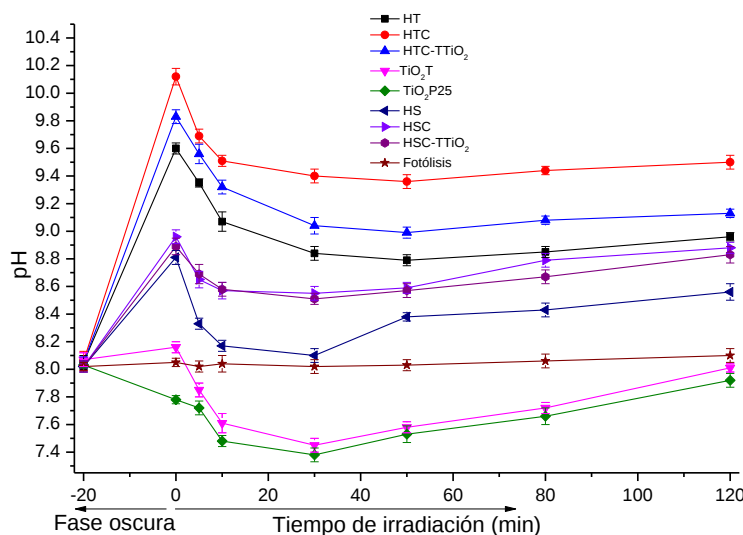


Figura 3.27 Valores de pH durante la fotodegradación de fenol con los materiales

Se puede observar que para las muestras HTC y HSC se tiene el mayor aumento en el valor de pH al término de la fase oscura, debido al proceso de reconstrucción en capas de la hidrotalcita

el cual aporta iones  $\text{OH}^-$  a la solución incrementando así el pH hasta 10.12 y 8.96 (58), mientras al mismo tiempo se favorece la adsorción del fenol por el proceso de reconstrucción, esta misma tendencia se observa en menor medida en las muestras sin calcinar HT y HS aumentando el pH a 9.60 y 8.81 respectivamente. Para las muestras impregnadas HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> los valores de pH aumentan hasta 9.83 y 8.89 respectivamente.

Una vez que el pH de la solución llega a su mínimo, el fenol adsorbido comienza a ser desplazado de nuevo por los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  presentes en la solución, disminuyendo la cantidad de fenol que puede ser promovido a la fase del TiO<sub>2</sub> impregnado y en consecuencia reduciendo la velocidad de degradación en los compósitos (41, 97).

Después de este incremento se tiene una tendencia a la baja en el valor de pH, que coincide en un mínimo que se alcanza alrededor de los 30 y 50 minutos de irradiación en todos los sólidos observándose que en este rango de tiempo se alcanza la mayor proporción de degradación debido a que al disminuir el pH empieza a haber una interacción favorable entre la superficie del catalizador y el fenol beneficiando el proceso de degradación. El caso contrario sucede cuando el valor de pH aumenta y la superficie del catalizador se va cargando negativamente lo que resulta en una repulsión (dificultando la adsorción) y por lo tanto un menor valor en la velocidad de degradación. En la solución que se irradia sin ningún material (fotólisis) los valores de pH tienen un aumento de 8.00 a 8.10 tras 120 minutos de irradiación atribuidos a la disociación del fenol en iones fenóxido.

El mismo comportamiento se observa en la figura 3.28 y figura 3.29 que corresponden a la impregnación en diferentes tiempos de calcinación y la degradación en ciclos con HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>.

Al iniciar un ciclo de fotodegradación, la hidratación en los compósitos genera un consumo de protones que produce grupos hidroxilos, elevando el pH de la solución y favoreciendo al mismo tiempo la adsorción de fenol en el material. Al transcurrir el tiempo este proceso disminuye debido a la competencia entre el fenol y los aniones hidroxilo por el aumento del pH. Por otra parte con el TiO<sub>2</sub> impregnado en el compósito, se sabe que a bajos pH las especies de mayor oxidación son los huecos fotogenerados y en pH altos los radicales  $\text{OH}^\bullet$  son

las especies predominantes. Sin embargo en soluciones alcalinas el  $\text{TiO}_2$  tiende a cargarse negativamente, por lo que se inhibe el proceso de adsorción de fenol debido a la fuerza de repulsión que se origina entre las partículas (147), es aquí donde la capacidad adsorptiva de la hidrotalcita entra en juego para promover las moléculas del fenol a los sitios catalíticamente activos del  $\text{TiO}_2$  logrando su degradación a través del mecanismo de generación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  promovidos por la alcalinidad en la solución y el carácter básico de las hidrotalcitas.

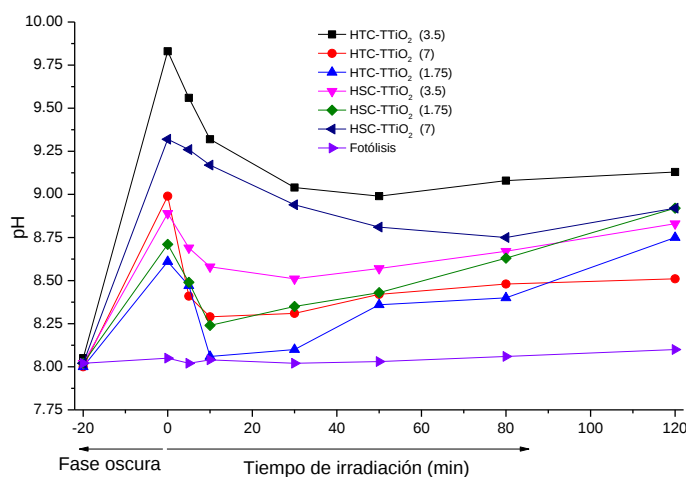


Figura 3.28 Valores de pH obtenidos durante la fotodegradación de fenol con los compósitos a 1.75, 3.5 y 7 horas de calcinación

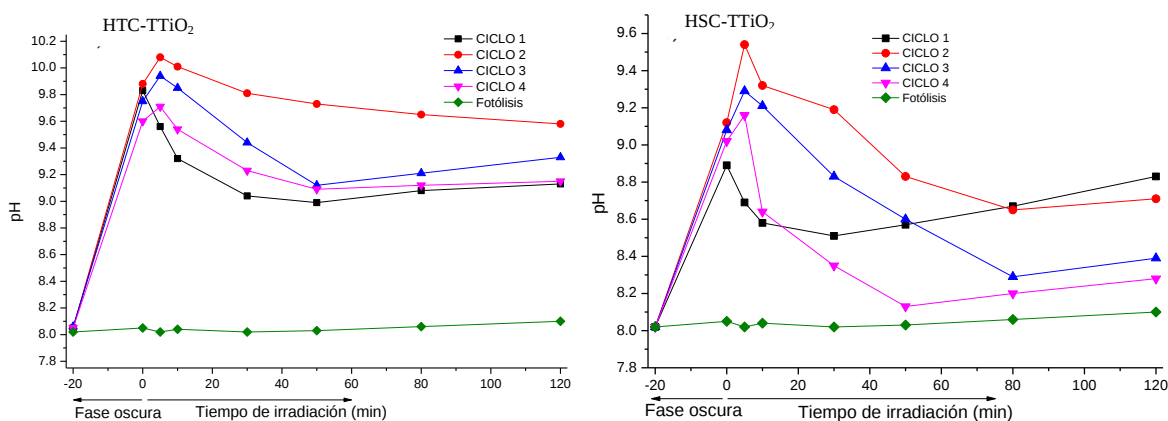


Figura 3.29 Valores de pH obtenidos en las pruebas de fotodegradación de fenol con los compósitos recuperados y empleados en cuatro ciclos continuos

### 3.3 Pruebas de adsorción

#### 3.3.1 HT y HS

Los resultados de las pruebas de adsorción entre los materiales sintetizados y el fenol se presentan a continuación. En la figura 3.30 se observan las isotermas para los materiales HT y HS.

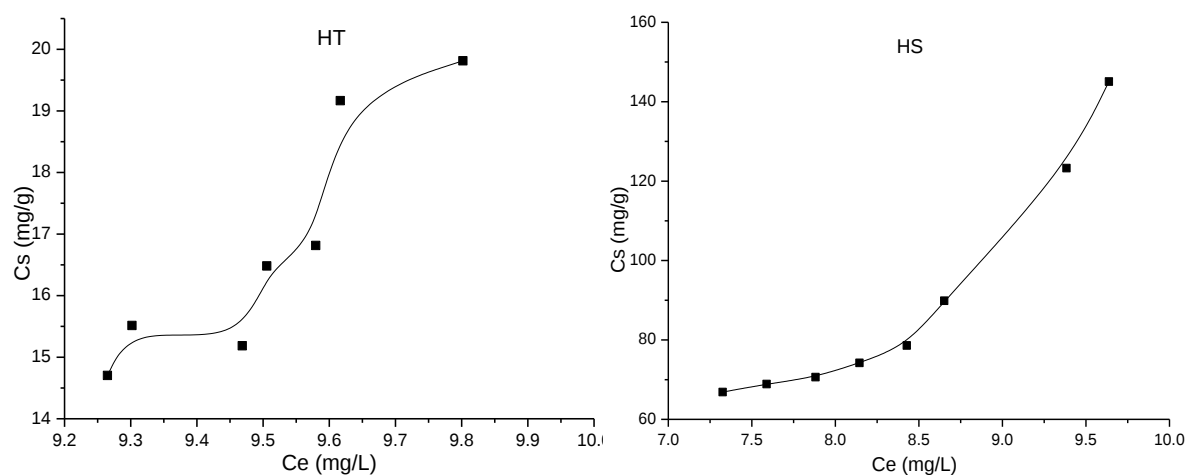


Figura 3.30 Isotermas de adsorción de fenol HT y HS

El carácter hidrofílico de la hidrotalcita favorece la capacidad de retención del fenol que le permite interactuar con la superficie hidroxilada del material, el resultado indica que el porcentaje de fenol removido se incrementa cuando se aumenta la cantidad de adsorbente (HT y HS). Sin embargo la mayor proporción de adsorción en el material se da al emplear menor cantidad y se debe al número de sitios vacantes disponibles en el adsorbente, al aumentar la cantidad se van formando agregados del mismo material que dificultan la retención del fenol en las hidrotalcitas (14).

El fenol se adsorbe principalmente sobre la superficie hidroxilada de la hidrotalcita, la presencia de aniones interlaminares ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) inhiben el proceso de adsorción de moléculas como el fenol creando en el interior del sólido una condensación superficial (58). El comportamiento de las isotermas es parecido al tipo S en el que la adsorción moderada de una molécula monofuncional aumenta con la cantidad de material. El número de sitios de

adsorción disponibles crece pero no en la proporción en que se aumenta la cantidad de adsorbente y, por lo tanto, se traduce en la disminución de la eficacia del proceso.

La reducción de la cantidad adsorbida, al aumentar la dosis de adsorbente se debe principalmente a la insaturación de los sitios de adsorción. Otra razón es debido a la interacción de las partículas del adsorbente resultado de la agregación, que resulta por la alta concentración de adsorbente, dicha agregación lleva a disminuir la superficie total del adsorbente. La interacción entre partículas también puede desorber algunas moléculas del fenol adsorbido que queda reversiblemente y débilmente unido a la superficie del adsorbente (148, 149), este mismo mecanismo se presenta en todos los materiales analizados.

### 3.3.2 HTC y HSC

Los resultados correspondientes a la hidrotalcita calcinada HTC y HSC se presentan en la figura 3.31.

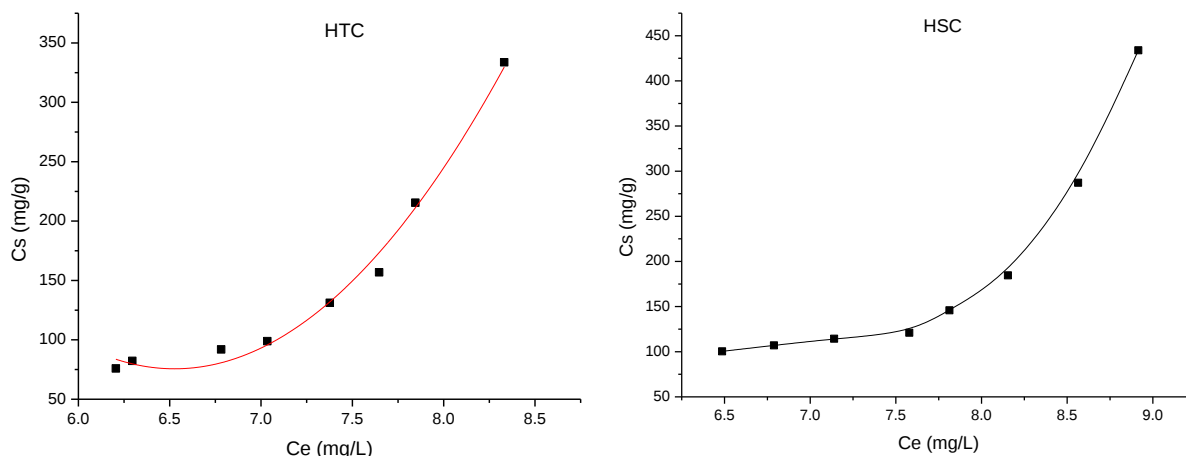


Figura 3.31 Isothermas de adsorción de fenol de HTC y HSC

En particular, las hidrotalcitas calcinadas son materiales que muestran una adsorción eficaz para fenoles en solución acuosa debido a que el óxido mixto se puede reconstruir fácilmente a la estructura de hidrotalcita, durante el cual el fenol y el ion fenóxido  $\text{PhO}^-$  se intercalan entre las láminas o en la superficie de la estructura (41). El efecto memoria de la hidrotalcita calcinada induce la reconstrucción de su estructura original, tomando de la solución acuosa

aniones, consecuentemente el fenol puede participar en dicha reconstrucción y la adsorción toma lugar dentro de este proceso (37).

El tratamiento térmico en la hidrotalcita favorece la retención de fenol debido a la alteración estructural que sufre el material aumentando su área específica ( $236.08 \text{ m}^2/\text{g}$ ), que se traduce en un mayor cantidad de fenol retenido. Se observa que a medida que aumenta la cantidad de material adsorbente la tasa de retención disminuye progresivamente debido a la formación de agregados que impiden la difusión y retención del fenol en la estructura de la hidrotalcita calcinada (52, 150).

El mecanismo de adsorción del fenol (figura 3.32) se lleva a cabo mediante la formación de enlaces de tipo puente de hidrógeno del grupo hidroxilo de la molécula del fenol con la superficie y las galerías interlaminares hidroxiladas de la hidrotalcita calcinada debido a la electronegatividad del oxígeno. Esta interacción generalmente es una fisisorción característica de fuerzas débiles de enlace (Van Der Waals) donde el oxígeno del adsorbente interactúa con los grupos hidroxilo de las moléculas de fenol (14, 58). A valores de pH de 8 a 9, aproximadamente el 13% de fenol ( $\text{pka}=9.8$ ) se disocia en su forma aniónica, mientras que en el rango de pH de 9 a 10 el porcentaje de disociación se incrementa hasta 65% pudiendo facilitar la intercalación del ion fenóxido en el espacio interlaminar de la hidrotalcita calcinada, sin embargo en ambientes alcalinos la inserción del ión fenóxido en la hidrotalcita estará limitada por la competencia con los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  (41).

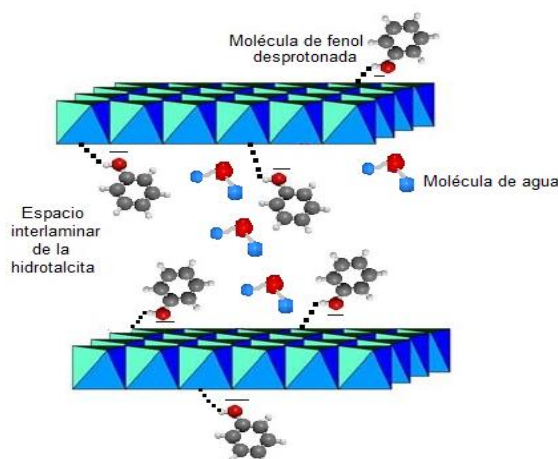


Figura 3.32 Mecanismo de adsorción del fenol en la hidrotalcita

Las isothermas de adsorción en las hidrotalcitas calcinadas también presentan un comportamiento del tipo S en donde la moderada atracción entre el grupo aromático y el material hacen que la adsorción se facilite a medida que aumenta la concentración o cantidad de HTC o HSC, es un comportamiento característico para moléculas monofuncionales (37). Cabe mencionar que la muestra HSC es la que exhibe el mejor rendimiento de adsorción de todos los materiales analizados en este trabajo, atribuido a la buena homogeneidad, un menor tamaño de cristal y mayor espacio interlamilar característicos del proceso de síntesis sol-gel.

### 3.3.3 HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>

En los compósitos HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> el fenol tiene un menor número de sitios activos disponibles para adsorberse debido a que ya están ocupados por las partículas de TiO<sub>2</sub> impregnado, dificultando la intercalación de moléculas de fenol en el espacio interlamilar de la hidrotalcita reduciendo el porcentaje de contaminante removido (53).

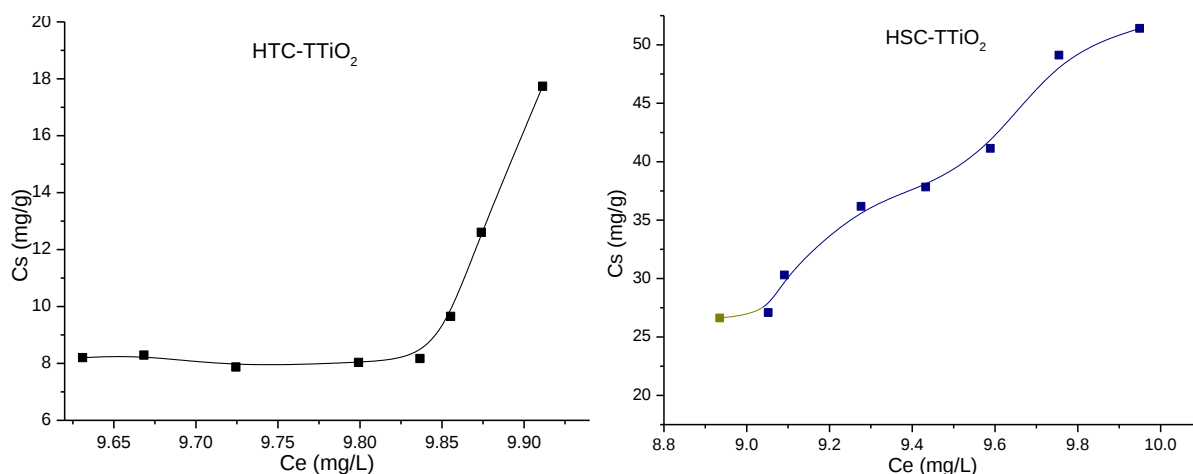


Figura 3.33 Isothermas de adsorción de fenol HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>

Los materiales tipo hidrotalcita pueden tomar aniones de una solución acuosa de tres modos distintos, por adsorción, intercalación en la estructura laminar por intercambio iónico y por la inserción en la reconstrucción de la estructura calcinada (151, 152). En HSC-TTiO<sub>2</sub> el aumento en el espacio interlamilar y la distribución homogénea de las partículas resultado de la síntesis de la hidrotalcita por sol-gel da como consecuencia una mayor adsorción de fenol si

se le compara con el compuesto obtenido de la síntesis de precipitación, lo que conduce también a mejores rendimientos fotocatalíticos como ya se ha visto.

El comportamiento de las isothermas que se observa en la figura 3.33 es de nueva cuenta del tipo S que indica que el proceso de adsorción mejora a medida que se incrementa la cantidad de material adsorbente, condición que es más notoria al emplear las mayores cantidades de material en donde el proceso de difusión y conglomeración de este se hace presente.

### 3.3.4 $\text{TiO}_2\text{T}$ y $\text{TiO}_2\text{P25}$

La figura 3.34 presenta las isothermas de adsorción de fenol con  $\text{TiO}_2\text{T}$  y  $\text{TiO}_2\text{P25}$ . En los experimentos de fotodegradación en donde se monitoreo el comportamiento del pH se pudo observar que en un ambiente alcalino (por arriba de su punto isoelectrico) la superficie del  $\text{TiO}_2$  se carga negativamente, en este estado tiende a repelerse con la molécula de fenol dando como resultado bajas tasas de adsorción (154).

Además se sabe que la fase anatasa pura tiene mayor afinidad a la adsorción de compuestos orgánicos teniendo el material evaluado una proporción de fases anatasa/rutilo de 64.14 y 35.86% siendo esta una de las razones que originan una menor tasa de adsorción en el material (32, 81, 141, 153).

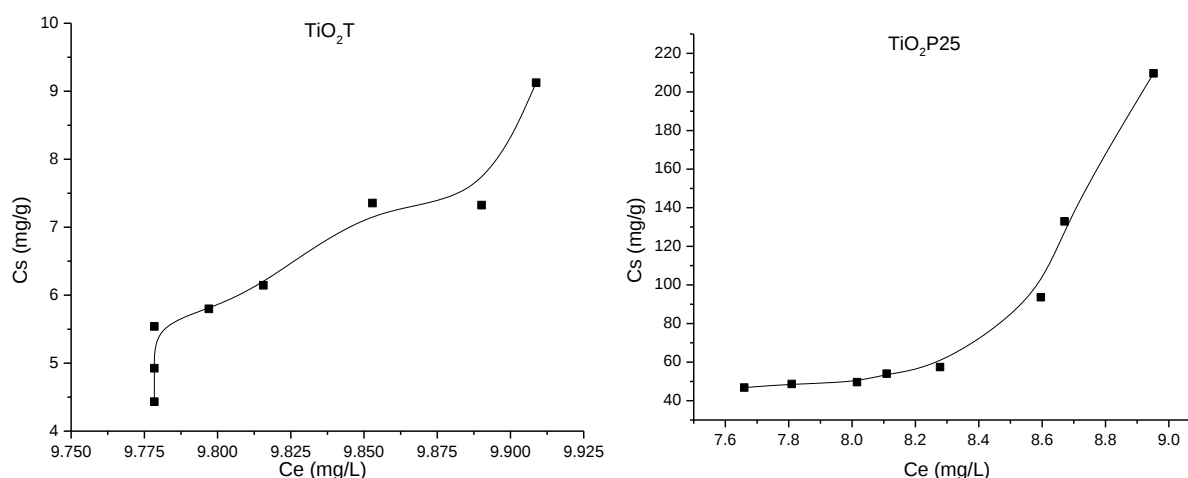


Figura 3.34 Isothermas de adsorción de fenol para  $\text{TiO}_2\text{T}$  y  $\text{TiO}_2\text{P25}$

El anterior comportamiento se puede explicar en función de la proporción en fases de anatasa-rutilo, una mayor cantidad la fase cristalina anatasa provoca una protonación en la superficie de la partícula y en consecuencia la disminución en el valor del pH de la solución (lo cual se corrobora en los experimentos de medición de pH) lo que origina que haya una mayor atracción por las moléculas de fenol en TiO<sub>2</sub>P25 (71, 147).

Se observa que para cantidades mayores del adsorbente no se registra un incremento sustancial en la adsorción de fenol, lo cual se atribuye a un efecto de filtrado de las partículas de adsorbente en exceso, lo cual enmascara parte de la superficie de los sitios de adsorción disponibles en el material inhibiendo el proceso de adsorción de fenol (22, 145).

Las isothermas presentan un comportamiento del tipo S en donde la remoción de fenol adsorbido aumenta (en menor medida que los otros materiales) cuando se incrementa la dosificación del adsorbente, sin embargo al mismo tiempo la formación de agregados dificulta la adsorción del contaminante (141).

En la tabla 3.5 se presentan los valores para los ajustes de las isothermas a los modelos de Freundlich y Langmuir.

Tabla 3.5 Valores obtenidos para los modelos de isothermas de adsorción de los materiales

| Material              | Modelo de isoterma |          |              |          |        |              |
|-----------------------|--------------------|----------|--------------|----------|--------|--------------|
|                       | Freundlich         |          |              | Langmuir |        |              |
|                       | $nf$               | $kf$     | $r$          | $C_m$    | $L$    | $r$          |
| HT                    | 5.673              | 4.61E-05 | 0.857        | 0.287    | 11.335 | <b>0.869</b> |
| HTC                   | 4.518              | 1.87E-02 | 0.952        | 4.107    | 9.475  | <b>0.980</b> |
| HTC-TTiO <sub>2</sub> | 25.993             | 1.74E-25 | 0.844        | 0.046    | 10.256 | <b>0.888</b> |
| HS                    | 2.842              | 2.07E-01 | 0.952        | 3.956    | 13.739 | <b>0.962</b> |
| HSC                   | 4.329              | 2.45E-02 | 0.919        | 5.485    | 10.599 | <b>0.954</b> |
| HSC-TTiO <sub>2</sub> | 6.804              | 8.91E-06 | <b>0.989</b> | 0.567    | 11.016 | 0.981        |
| TiO <sub>2</sub> T    | 41.331             | 5.98E-41 | <b>0.941</b> | 0.019    | 10.137 | 0.906        |
| TiO <sub>2</sub> P25  | 9.631              | 1.14E-07 | 0.950        | 1.043    | 9.420  | <b>0.970</b> |

En las isothermas de Freundlich el valor de  $kf$  determina la fuerza de adsorción del adsorbente por el adsorbato expresado en mg/g de fenol que es capaz de adsorber el material,  $nf$  indica la intensidad de adsorción. Para las isothermas de Langmuir el valor de  $C_m$  indica la capacidad

máxima de adsorción del material sobre el fenol expresada en mg/g,  $L$  indica el número de moles de soluto para formar una monocapa en la superficie del adsorbente y está relacionada también con la energía de calor de adsorción (155).

De acuerdo a los resultados obtenidos, los materiales HSC-TTiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>T se ajustan mejor al modelo de Freundlich, lo que significa que en ambos sólidos existe una baja fuerza de adsorción que se traduce en una muy baja cantidad de fenol adsorbido en mg/g. Los compósitos sintetizados no funcionan como materiales adsorbentes debido a que el espacio interlaminar de las hidrotalcitas en donde se puede llevar a cabo la adsorción, está ocupado con las moléculas de TiO<sub>2</sub> que se encuentran impregnadas, más que funcionar como adsorbentes, estos materiales pueden trabajar como fotocatalizadores. Además, en el resto de los compuestos, según los ajustes al modelo de Freundlich, la fuerza de adsorción es baja para todos mostrando una eficiencia de remoción en el siguiente orden: HS>HSC>HTC>HT>HSC-TTiO<sub>2</sub>> TiO<sub>2</sub>P25> HTC-TTiO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>T.

En el modelo de Langmuir la mayoría de los sólidos se ajustaron mostrando el siguiente orden en cuanto a la cantidad adsorbida: HSC>HTC>HS>TiO<sub>2</sub>P25>HSC-TTiO<sub>2</sub>>HT>HTC-TTiO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>T. Esta secuencia confirma lo que se ha discutido en el trabajo, las muestras calcinadas HTC y HSC son las que presentan una mejor capacidad adsorptiva, mientras que los materiales impregnados pierden esa capacidad debido a la presencia del TiO<sub>2</sub> en el espacio interlaminar de la hidrotalcita y, por lo tanto, adsorben cantidades muy bajas de fenol, siendo el proceso de fotocátalisis el predominante para remover el fenol en solución acuosa.

## Conclusiones

Se prepararon hidrotalcitas por los métodos de precipitación y sol-gel de manera exitosa como lo corroboran los resultados de caracterización, asimismo se sintetizaron los compósitos HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> los cuales presentan las propiedades de los materiales que los conforman y que se obtienen en una relación de 0.5 g de hidrotalcitas calcinadas que son impregnadas utilizando 9 mL de TTIP, con dicha proporción se promueve una incorporación óptima del TiO<sub>2</sub> en la estructura de la hidrotalcita, minimizando el fenómeno de apantallamiento del catalizador, lo cual se confirma en las pruebas de fotodegradación, ratificando que el TTIP es un buen precursor para obtener TiO<sub>2</sub> por medio del tratamiento térmico, logrando conseguir una mayor proporción de la fase anatasa la cual resulta favorable en el proceso fotocatalítico.

Los compósitos sintetizados presentan actividad fotocatalítica en la degradación de fenol ( $C_i=10$  mg/L) durante 120 minutos de irradiación ( $\lambda_{UV}=254$  nm), en relación al porcentaje de degradación de fenol con los materiales empleados en esta investigación el orden es como sigue: TiO<sub>2</sub>P25>HSC-TTiO<sub>2</sub>>HTC-TTiO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>T.

En los compósitos HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> se pone de manifiesto un efecto de sinergia entre los materiales que los componen (hidrotalcita calcinada y el TiO<sub>2</sub>), debido a que se favorece la adsorción del fenol, promoviendo a que entre en contacto con la superficie del TiO<sub>2</sub> impregnado pese a la alcalinidad de la solución, mejorando los rendimientos de fotodegradación. Este proceso se ve potenciado en el compósito HSC-TTiO<sub>2</sub> derivado del método de síntesis sol-gel ya que permite obtener tamaños de cristal más pequeño y una distancia interlamina mayor, lo que favorece también una impregnación del TiO<sub>2</sub> más homogénea sobre la estructura de la hidrotalcita y que se traduce en un mejor rendimiento fotocatalítico, además de que facilita la separación de la fase acuosa de los sólidos en comparación con el TiO<sub>2</sub>P25.

Un mismo sólido de los compósitos obtenidos (HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub>) es capaz de ser reutilizado en cuatro ciclos para la fotodegradación de fenol, encontrándose que la actividad fotocatalítica en cada una de las pruebas fotocatalíticas no disminuye de manera drástica, además en ambos materiales compuestos, la fotodegradación de fenol estará en función en

mayor medida de la cantidad de material recuperado y que es reutilizado en el ciclo de fotodegradación siguiente y en menor grado a la desactivación del catalizador.

Por último, las muestras calcinadas HTC y HSC presentan una mejor capacidad como adsorbentes frente al fenol en comparación con las hidrotalcitas sin tratamiento térmico HT y HS, los compósitos HTC-TTiO<sub>2</sub> y HSC-TTiO<sub>2</sub> presentan una mínima capacidad de adsorción siendo el proceso de fotocátalisis el predominante en estos materiales para remover el fenol mediante la generación de radicales OH•.

## Fuentes de consulta

1. Mahmoodi N., Armani M., Lymaee N., Gharanjig K. 2007. Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania. *Journal of Hazardous Materials*. 145(1). 65-71.
2. Eriksson E., Baun A., Mikkelsen P., Ledin A. 2007. Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestup Denmark. *Desalination*. 215(1). 187-197.
3. Gobierno del Estado de México. 2011. Plan Maestro para la Restauración Ambiental de la Cuenca Alta del Río Lerma. Consultado: diciembre 15, 2013, de [www.edomex.gob.mx](http://www.edomex.gob.mx)
4. Domenech X., Jardim W. F., Litter M. I. 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. (1ª ed.). C. N. Atómica, Ed. Buenos Aires, Argentina: Unidad de Actividad Química. 3-25.
5. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. 2004. *Handbook of Layered Materials* (1 ed). New York, U.S.A.: Marcel Dekker. 26-32.
6. Manahan S. E. 2004. *Green Chemistry: Fundamentals of sustainable chemical science and technology* (2ª ed., Vols. 12-23). Columbia, U.S.A: Chem Char Research. 142-147.
7. Manahan S. E. 2005. *Environmental Chemistry* (8ª ed.). Florida, U.S.A: Lewis Publisher. 12-14.
8. Tebbutt T. 1998. *Principles of water quality control*, Chapter 7: Water pollution and its control (5ª ed.). Oxford, U.K.: Pergamon. 76-91.
9. McMurry J. 2008. *Química orgánica* (7ª ed.). D.F., México: Thomson Editores. 628-629.
10. Manahan S. 2003. *Toxicological chemistry and biochemistry* (3ª ed). Florida, U.S.A.: Lewis Publishers. 24-25, 296.
11. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2008. Toxicological profile for phenol. United States Public Health Service, Washington D.C. 6-24.
12. NOM-127-SSA1-1994. 2012. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano, límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México D.F.: Secretaría de Economía.

13. Rashed M. N. 2013. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. In Intech (1<sup>a</sup> ed.). Organic pollutants - monitoring, risk and treatment. Aswan: Intech. 167-195.
14. Dakhil I. H. 2013. Removal of phenol from industrial wastewater using sawdust. International Journal of Engineering and Science. 3(1). 25-31.
15. Dhidan K. S. 2012. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from date. Journal of Engineering. 18(1). 63-77.
16. Cortés M. R., Solache R. M., Martínez M., Alfaro C. V. 2007. Sorption behavior of 4-chlorophenol from aqueous solutions by surfactant-modified Mexican zeolite rock in batch and fixed bed systems. Water Air Soil Pollutants. 1(24). 85-94.
17. Forero J. E., Ortiz O., Ríos F. 2005. Tratamientos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. Ciencia, Tecnología y Futuro. 3(1). 97-112.
18. Liotta L., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librandi V. 2009. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. Journal of Hazardous Materials. 162(1). 588-606.
19. Meshram S., Limaye R., Ghodke S., Nigam S., Sonawane S., Chikate R. 2011. Continuous flow photocatalytic reaction using ZnO-bentonite nanocomposite for degradation of phenol. Chemical Engineering Journal. 172(1). 1008-1015.
20. Bayarri B., Giménez J., Curcó D., Espulgas S. 2005. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO<sub>2</sub>/UV: kinetics, actinometries and models. Catalysis Today. 101(3-4). 227-236.
21. Blanco J., Malato S., Estrada C., Bandala E., Gelover S., Leal T. 2001. Purificación de aguas por medio de fotocatálisis heterogénea (1 ed.). Buenos Aires: Unidad de Actividad Química. 51-68.
22. Kish H. 2010. On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Angewandte Chemie International Edition. 49(1). 9588-9589.

23. Hanour P. A., Chironi I., Karatchevtseva I., Triani G., Sorrell C. C. 2012. Single and mixed phase  $\text{TiO}_2$  powders by hydrolysis of Ti isopropoxide. *Journal Advances in Applied Ceramics*. 111(3). 149-158.
24. Wang C. C., Ying J. Y. 1999. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chemical of Materials*. 11(11). 3113-3120.
25. Fernández A. M., Guzmán A., M., Vera E., Rodríguez J. E. 2008. Efectos de fotodegradación propiciados por recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  obtenidos por sol-gel. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 47(5). 259-266.
26. Chen J., Eberlein L. Langford H. 2002. Pathways of phenol and benzene photooxidation using  $\text{TiO}_2$  supported on a zeolite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 148(1). 183-189.
27. Medina J., Garcia J., Frausto C., Calixto S. 2005. Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  depositadas en microrodillos de vidrio para la fotodegradación de fenol. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 4(2). 191-200.
28. Sivalingam G., Nagaveni K., Hedge M., Madras G. 2003. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase Titania. *Applied Catalysis B: Environmental*. 45(1). 23-38.
29. Lin S. H., Chiou C. H., Chang C. K., Juang R. S. 2011. Photocatalytic degradation of phenol on different phases of  $\text{TiO}_2$  particles in aqueous suspensions under UV irradiation. *Journal of Environmental Management*. 13. 1-7.
30. Carriazo D., Addamo M., Marcí G., Martín C., Palmisano L., Rives V. 2009. Tungstophosphoric acid supported on polycrystalline  $\text{TiO}_2$  for the photodegradation of 4-nitrophenol in aqueous solution and 2-propanol in vapour phase. *Applied Catalysis A: General*. 356(1). 172-179.
31. Kagaya S., Bitoh, Y., Hasegawa K. 1997. Photocatalized degradation of metal-EDTA complexes in  $\text{TiO}_2$  aqueous suspensions and simultaneous metal removal. *Chemical Letters*. 155-156.
32. Matos J., Corma A. 2011. Selective phenol hydrogenation in aqueous phase on Pd-based catalysts supported on hybrid  $\text{TiO}_2$ -carbon materials. *Applied Catalysis A: General*. 404(1). 103-112.

33. 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(1). 168-182.
34. Bergaya F., Theng B. K., Lagaly G. 2006. *Handbook of Clay Science: Clays, Clays minerals and Clays science* (1 ed.). Oxford, U.K.: Elsevier. 10-11.
35. 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(1). 3091-3102.
36. 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.
37. Yapar S., Klahre P., Klumpp E. 2004. Hydrotalcite as a potential sorbent for the removal of 2,4-dichlorophenol. *Turkish Journal Engineering Environmental Science*. 28(1). 41-48.
38. Roy A., Forano C., Besse J. P. 2001. Layered double hidroxides: synthesis and post-synthesis modification. *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (1<sup>a</sup> ed.). Boston: Nova Science Publishers. 24-26.
39. Ocaña M. A. 2005. Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 25-29.
40. Misra C., Perrotta A. J. 1992. Composition and properties of synthetic hydrotalcites. *Clays and Clay Minerals*. 40(2). 145-150.
41. Chen S., Ping Z., Zhang Q., Lu M., Ping Z., Liu S. 2009. Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide. *Separation and Purification Technology*. 67(1). 194–200.
42. Zhao H., Nagy K. L. 2004. Dodecyl Sulfate-hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 274. 613-62.
43. Balsamo N., Mendieta S., Oliva M., Eimer G., Crivello M. 2012. Synthesis and characterization of metal mixed oxides from Layered Double Hydroxides. *Procedia Materials Science* 1. 1(1). 506–513.

44. Smart L. E., Moore E. A. 2005. Solid state chemistry: An introduction (3<sup>a</sup> ed.). LLC, Ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group. 52-75.
45. López T., Bosch P., Ramos E., Gomez R., Novaro O., Acosta D. 1996. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites, structure and texture. *Langmuir*. 12(1). 189-192.
46. Nguyen Q. T., Baird D. G. 2006. Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties. *Advances in Polymer Technology*. 25(4). 270-285.
47. Reddy B. 2012. Polymer/Clay Nanocomposites: advances in diverse industrial applications of nanocomposites (1<sup>a</sup> ed.). Intech. Rijeka, Croatia: Intech. 65-69.
48. Dou B., Chen H., Song Y., Tan C. 2011 A. Synthesis and characterization of heterostructured nanohybrid of MgO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/montmorillonite. *Materials Chemistry and Physics*. 130(1). 63-66.
49. Dou B. Dupont V., Pan W., Chen B. 2011 B. Removal of aqueous toxic Hg(II) by synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*. 166, 631-638.
50. Matos J., Laine J., Herrmann J. M., Uzcategui D., Brito J. L. 2007. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 70. 461-469.
51. Matos J., Garcia E., Palmisano L., Garcia A., Marci G. 2010. Influence of activated carbon in TiO<sub>2</sub> and ZnO mediated photo-assisted degradation of 2-propanol in gas-solid regime. *Applied Catalysis B: Environmental*. 99. 170-180.
52. Anirudhan T. S., Suchithra P. S. 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrotalcite. *Indian Journal of Chemical Technology*. 17(1). 247-259.
53. Yapar S., Yilmaz M. 2004. Removal of phenol by using montmorillonite, clinoptilolite and hydrotalcite. *Adsorption*. 10(1). 287-298.
54. Petrucci R. H., William S. H., Herring F. G. 2003. Química General: Líquidos, sólidos y fuerzas intermoleculares (8<sup>a</sup> ed.). Madrid: Prentice Hall. 514-515.
55. Prince J., Montoya A., Ferrat G., Valente J. 2009. Proposed general sol-gel method to prepare multimetallic layered double hydroxides: synthesis, characterization and envisaged application. *Chemistry of Materials*. 21(1). 5826-5835.

56. Martínez D. R., Carbajal G. G. 2012. Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en Química*. 7(1). 87-99.
57. Obadiha A., Kannan R., Ravichandran P., Ramasubbu A. 2012. Nano hydrotalcite as novel catalyst. *Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 7(1). 321-327.
58. Ulibarri M. A., Pavlovic I., Barriga C., Cornejo J. 2001. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity. *Applied Clay Science*. 18(1). 17-27.
59. Mokhtar M., Saleh T. S., Basahel S. N. 2012. Mg–Al hydrotalcites as efficient catalysts for aza-Michael addition reaction: A green protocol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 353(354). 122-131.
60. Liu G., Yan X., Chen Z., Wang X., Wang L., Qing G. 2009. Synthesis of rutile–anatase core–shell structured TiO<sub>2</sub> for photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry*. 19(1). 6590-6596.
61. Vijayabalan A., Selvam K., Velmurugan R., Swaminathan M. 2009. Photocatalytic activity of surface fluorinated TiO<sub>2</sub>-P25 in the degradation of Reactive Orange 4. *Journal of Hazardous Materials*. 172(1). 914-921.
62. Ahmad A., Hameed G., Aziz S. 2007. Synthesis and applications of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Engineering Advances*. 1(1). 403-413.
63. Hesse M., Meir H., Zeeh B. 1999. Métodos espectroscópicos en química orgánica, Capítulo 2: Espectrometría infrarroja y Raman (2<sup>a</sup> ed.). Madrid: Síntesis. 29-30.
64. Chang R. 2007. Química (9<sup>a</sup> ed.). Mexico, D.F.: McGraw Hill Interamericana. 284.
65. Goldstein J. I. 2003. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis (3 ed.). New York: Springer. 312-313.
66. International Standar ISO 9277-2010. 2010. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption-BET method. Amsterdam: Global Reporting Initiative. 12-13.
67. Smith J. M. 1991. Ingeniería de la cinética química, catalizadores sólidos (3<sup>a</sup> ed.). C.E.C.S.A., Ed. Mexico D.F: McGraw-Hill Book Company. 383-386.
68. Huang D., Miyamoto Y., Matsumoto T., Tojo T., Fan T., Ding J. 2011. Preparation and characterization of high-surface-area TiO<sub>2</sub>/activated carbon by low-temperature impregnation. *Separation and Purification Technology*. 78(1). 9–15.

69. Zschornack G. H. 2007. Handbook of X-ray data (9<sup>a</sup> ed). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 124-125.
70. Martinez-Gallegos S., Pfeiffer H., Lima E., Espinosa M., Bosch P., Bulbulian S. 2006. Cr(VI) immobilization in mixed (Mg,Al) oxides. Microporous and Mesoporous Materials. 94 (1). 234–242.
71. Lee J. M., Kim M. S., Kim B. W. 2004. Photodegradation of bisphenol-A with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. Water Research. 38(1). 3605–3613.
72. Kang M., Lee S. Y., Chung C. H., Cho S. M., Han G., Kim B. W. 2001. Characterization of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst synthesized by the solvothermal method and its catalytic performance for CHCl<sub>3</sub> decomposition. Journal of Photochemical and Photobiology A. 144(1). 185–191.
73. Karami A. 2010. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nano powder by the sol-gel method and its use as a photocatalyst. Journal of the International Chemical Society. 7(1). 154-160.
74. Sharma S. K., Kushwaha P., Srivastava V., Bhatt S. 2007. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. Industrial Engineering Chemical Research. 46(1). 4856-4865.
75. Kovanda F., Kolousek D., Cilova Z., Hulinsky V. 2005. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. Applied Clay Science. 28(1). 101-109.
76. Oh J. M., Hwang S. H., Choy J. H. 2002. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. Solid State Ionics. 151(1). 285-291.
77. Rodier J. 1981. Análisis de aguas (1<sup>a</sup> ed.). Madrid, España: Omega. 50-62.
78. NMX-AA-050-SCFI-2001. Análisis de agua-Determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-metodo de prueba. Mexico, D.F. : Secreraria de Economía, 2001.
79. González-Juárez J. C., Jiménez-Becerril J., Carrasco-Ábrego H. 2008. Influence of pH on the degradation 4-chlorophenol by gamma radiocatalysis using SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 275(2). 257-260.
80. An T., Chen J., Li G., Ding X., Sheng G., Fu J. 2008. Characterization and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized hydrophobic. Catalysis Today. 139(1). 69–76.

81. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K. 2001. Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis*. 203(1). 82-86.
82. Valente J. S., Tzompantzi F., Prince J. 2011. Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 102(1). 276–285.
83. Valente J., Tzompantzi F., Prince J., Cortez J., Gomez R. 2009. Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 90 (1). 330–338.
84. Araña J., Pulido E., Rodríguez V., Peña A., Doña J., González O. 2007. Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study. *Journal of Hazardous Materials*. 146(1). 520–528.
85. Araña J., Peña A., Doña J., Colón G., Navio J., Pérez J. 2009. FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 89(1). 204-213.
86. Bagheri S., Shameli K., Abd S. 2012. Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via sol-gel method. *Journal of Chemistry*. 201(1). 1-5.
87. Indrea E., Suci R. C., Rosu M. C., Silipas T. D. 2011. Rietvel analysis of nanocrystalline titania prepares by sol gel method. *Revue Roumaine de Chimie*. 56(6). 613-618.
88. Alonso-Tellez A., Romainn M., Didier R., Kellera N., Kellera V. 2012. Comparison of Hombikat UV100 and P25TiO<sub>2</sub> performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 250(1). 58– 65.
89. 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.
90. Ba-Abbad M. M., Kadhum A. A., Mohamad A. B., Takriff M., Sopian K. 2012. Photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation. *International Journal of Electrochemical Science*. 7(1). 4871-4888.

91. Yin W. Y., Chen Y., Yang J. H., Gong X. G., Yan Y. 2010. Effective band gap narrowing of anatase  $\text{TiO}_2$  by strain along a soft crystal direction. *Applied Physics Letters*. 96(1). 1-3.
92. Mishra P., Srivastava O. N. 2008. On the synthesis, characterization and photocatalytic applications of nanostructured  $\text{TiO}_2$ . *Bulleting of Materials and Science*. 31(3). 545-550.
93. Vijayalakshmi R., Rajendran V. 2012. Synthesis and characterization of nano- $\text{TiO}_2$  via different methods. *Archives of Applied Science Research*. 4(2). 1183-1190.
94. Seftel E., Popovici E., Pode V. G. 2007. Synthesis, characterization and thermal behavior of hydrotalcite-type Mg Zn Al. *Revue Roumaine de Chimie*. 52(11). 1033-1037.
95. Britto S., Thomas G., Kamath P., Kannan S. 2010. Structure-surface-activity studies over hydrotalcite-like materials as solid base catalysts. *Applied Clay Science*. 48(1). 243-253.
96. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 1(11). 173-301.
97. Ulibarri M. A., Pavlovic I., Hermosin M. C., Cornejo J. 1995. Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water. *Applied Clay Science*. 10(1). 131-145.
98. Tzompantzi F., Mendoza-Damián G., Rico J. L., Mantilla A. 2014. Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs. *Catalysis Today*. 56(60). 220– 222.
99. Yu J., Yu H., Cheng B. 2006. Enhanced photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  powder (P25) by hydrothermal treatment. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 253(1). 112–118
100. Balanchandaran T. 2011. Synthesis and characterization of nano  $\text{TiO}_2$ -PEG composite. *International Journal of Engineering Science and Technology*. 3(5). 4200-4203.
101. Myronyuk L., Myronyuk I., Chelyadyn V., Sachko V., Nazarkovsky M., Leboda R. 2013. Structural and morphological features of crystalline nanotitania synthesized in different aqueous media. *Chemical Physics Letters*. 1(1). 1-18.
102. Soler-Illia G., Louis A., Sanchez C. 2002. Synthesis and characterization of mesostructured titania-based materials through evaporation-induced self-assembly. *Chemistry of Materials*. 14(2). 750–759.

103. Kameda T., Saito M., Umetsu Y. 2006. Preparation and Characterisation of Mg–Al Layered Double Hydroxides. *Materials Transactions*. 47(3). 923-930.
104. Wang J., Kalinchev A., Amonette J., Kirkpatrick J. 2003. Interlayer structure and dynamics of Cl-bearing hydrotalcite: far infrared spectroscopy and molecular dynamics modeling. *American Mineralogist*. 88(1). 398-409.
105. Kloprogge J., Ray L., Hickey L. 2004. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of the local structure of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *Journal of Raman Spectroscopy*. 35(1). 967-974.
106. Cochechi L., Barvinschi P., Pode R., Popovici E., Seftel E. 2010. Structural characterization of come Mg/Zn-Al type hydrotalcites prepared for chromate sorption from wastewater. *Series of Chemistry and Environmental Engineering*. 55(69). 40-45.
107. Bruna F., Celis R., Real M., Cornejo J. 2012. Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil–water systems. *Journal of Hazardous Materials*. 74(80). 225– 226.
108. Xiao L., Ma W., Han M., Cheng Z. 2011. The influence of ferric iron in calcined nano-Mg/Al hydrotalcite on adsorption of Cr (VI) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 186 (1). 690–698.
109. Thangavelu K., Annamalai R., Arulnandhi D. 2013. Preparation and characterization of nanosized TiO<sub>2</sub> powder by sol-gel precipitation route. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 3(1). 636-639.
110. Viswanathan N., Meenakshi S. 2010. Selective fluoride adsorption by a hydrotalcite/chitosan composite. *Applied Clay Science*. 48 (1). 607–611.
111. He Z., Que W., Chen J., He Y., Wang G. 2013. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 74(1). 924–928.
112. Wang S., Huang J., Chen F. 2012. Study on Mg-Al hydrotalcites in flame-retardant paper preparation. *Bioresources*. 1(7). 997-1007.
113. 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.

114. Velásquez J., Valencia S., Rios L., Restrepo G., Marín J. 2012. Characterization and photocatalytic evaluation of polypropylene and polyethylene pellets coated with P25TiO<sub>2</sub> using the controlled-temperature embedding method. *Chemical Engineering Journal*. 203(1). 398-405.
115. Madarasz J., Okuya M., Varga P., Kaneko S., Pokol G. 2007. TG/DTA-EGA-MS studies on titania precursors with low content of organics for porous thin films of TiO<sub>2</sub>. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 79(1). 479-483.
116. Alapi T., Sipos P., Istvan I., Wittmann 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.
117. Ungureanu F., Medianu R., Ghita C., Negrila C., Ghita P., Manea L. M. 2007. Properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by different. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. 9(5). 1457-1461.
118. 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.
119. Pow-Seng Y., Yan-Ling C., Madhavi S., Teik-Thye L. 2012. Bimodal N-doped P25-TiO<sub>2</sub>/AC composite: Preparation, characterization, physical stability, and synergistic adsorptive-solar photocatalytic removal of sulfamethazine. *Applied Catalysis A: General*. 427(428). 125-136.
120. Othman M. R., Rasid N. M., Fernando W. J. 2006. Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Science*. 61(1). 1555 – 1560.
121. Gupta S., Agarwal D. D., Banerjee S. 2008. Synthesis and characterization of hydrotalcites: potential thermal stabilizers for PVC. *Indian Journal of Chemistry*. 47 A(1). 1004-1008.
122. Zammarano M., Bellaver B. F., Gilma J. W., Francesch M., Beyer F. L., Harris R. H. 2006. Delamination of organo-modified layered double hydroxides in polyamide 6 by melt processing. *Polymer*. 47(2). 652-662.

123. Castañeda L. 2010. Physical characterization of titanium dioxide thin films nanostructures deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Tecnología*. 3(1). 1-10.
124. Lucredio A. F., Filho G. T., Assaf E. M. 2009. Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions. *Applied Surface Science*. 255(1). 5851–5856.
125. Tsutsumi Y., Nishimura D., Doi H., Nomura N., Hanawa T. 2009. Difference in surface reactions between titanium and zirconium in Hanks' solution to difference in surface reactions between titanium and zirconium in Hanks' solution to cathodic polarization. *Materials Science and Engineering C*. 29(1). 1702–1708.
126. Kruse N., Chenakin S. 2011. XPS characterization of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects. *Applied Catalysis A: General*. 391(1). 367–376.
127. Huang Z., Wu P., Lu Y., Wang X., N., Z., Dang Z. 2013. Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO<sub>2</sub> immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: A mechanism study. *Journal of Hazardous Materials*. 70(78). 246–247.
128. Joshi K. M., Shrivastava V. S. 2012. Removal of methylene blue dye aqueous solution using photocatalysis. *International Journal of Nano Dimension*. 2(4). 241-252.
129. Lewandowski M., Ollis D. F. 2003. Extension of a two-site transient kinetic model of TiO<sub>2</sub> deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies. *Applied Catalysis B-Environmental*. 45(3). 223-238.
130. Valente J., Lima E., Toledo-Antonio J., Cortes-Jacome M., Lartundo-Rojas L., Montiel M. 2010. Comprehending the thermal decomposition and reconstruction process of sol-gel MgAl layered double hydroxides. *Journal of Physical Chemistry C*. 114(1). 2089–2099.
131. Paredes S. P., Valenzuela M. A., Fetter G., Flores S. O. 2011. TiO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalyst in phenol degradation. *Journal of physics and Chemistry of solids*. 72. 914-91.
132. Lu K., Yu J., Deng K., Li X., Li M. 2010. Effect of phase structures on the formation rate of hydroxyl radicals on the surface of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemicals Solids*. 71(1). 519-524.

133. Epling G., Lin C. O. 2002. Photo assisted bleaching of dyes utilizing  $\text{TiO}_2$  and visible light. *Chemosphere*. 46(1). 561-570.
134. Madhu G. M., Lourdu M. A., Vasantha K., Rao S. 2006. Photocatalytic degradation of orange III. *Chemical Product*. 25(1). 19-24.
135. Madhu G., Lourdu M. A., Vasantha K., Rao S. 2007. Photodegradation of methylene blue dye using  $\text{UV/BaTiO}_3$ ,  $\text{UV/H}_2\text{O}_2$  and  $\text{UV/ H}_2\text{O}_2/\text{BaTiO}_3$ , oxidation processes. *Journal of Chemical Technology*. 14(1). 139-14.
136. Zhu C., Wang L., Kong L., Yang X., Zheng S., Chen F. 2000. Photocatalytic degradation of azo dyes by supported  $\text{TiO}_2$ +UV in aqueous solution. *Chemosphere*. 41(1). 303-309.
137. Harris D. C. 2003. Quantitative chemical analysis (1<sup>a</sup> ed.). San Francisco: W.H. Freeman. 27-28.
138. Hermann J. M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53(1). 115-119.
139. Laoufi N. A., Tassalit D., Bentahar F. 2008. The degradation of phenol in water solution by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis. *Global NEST Journal*. 10(3). 404-418.
140. Sobczynski A., Duczmal, L., Zmudzinski W. 2004. Phenol destruction by photocatalysis on  $\text{TiO}_2$ : An attempt to solve the reaction mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 213(2). 225-230.
141. Hurum C. D., Agrios A. G., Gray K. A. 2003. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed phase  $\text{TiO}_2$  using EPR. *Journal Physics Chemical: B*. 107(1). 4545-4549.
142. Salah N., Bouhelassa M., Bekkouche S., Boultif A. 2004. Study of photocatalytic degradation of phenol. *Desalination*. 166(1). 347-354.
143. Hermann J. M. 2010. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 216(1). 85-93.
144. Beranek R., Kisch H. 2008. Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified  $\text{TiO}_2$ . *Photochemical and Photobiological Science*. 7(1). 40-48.
145. Bala H., Yu Y. H., Zhang Y. S. 2008. Synthesis and photocatalytic oxidation properties of titania hollow spheres. *Materials Letters*. 62(1). 2070-2073.

146. Ahmed S., Rasul M., Martens W., Brown R., Hashib M. 2010. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater. *Desalination*. 261(1-2). 3-18.
147. Madhu G. M., Lourdu M. A., Vasantha K. 2009. Titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) assisted photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Environmental Biologic*. 30(2). 259-264.
148. Ahmaruzzaman M. D. 2008. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 143(1). 48–67.
149. Grünewald G., Kaiser K., Jahn R. 2008. Hydrotalcite—A potentially significant sorbent of organic matter in calcareous alkaline soils. *Geoderma*. 147(1). 141–150.
150. Das N., Samal A. 2004. Synthesis, characterization and rehydration behavior of titanium(IV) containing hydrotalcite like compounds. *Microporous and Mesoporous Materials*. 72(1). 219–225.
151. Mantilla A., Tzompantzi F., Fernández, J. L., Díaz-Góngora J. L., Mendoza G. 2009. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using ZnAlFe layered double hydroxides as photocatalysts. *Catalysis Today*. 148(1). 119–123.
152. De Martino A., Iorio M., Prenzler P. D., Ryan D., Obied H. K., Arienzo M. 2013. Adsorption of phenols from olive oil waste waters on layered double hydroxide, hydroxyaluminium–iron-co-precipitate and hydroxyaluminium–iron–montmorillonite complex. *Applied Clay Science*. 80(81). 154–161.
153. Masuda Y., Kato K. 2008. Nanocrystal assembled TiO<sub>2</sub> particles prepared from aqueous solution. *Crystal growth and design*. 8(9). 3213-3218.
154. Grabowska E., Reszczynska J., Zaleska A. 2012. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO<sub>2</sub>: A review. *Water Research*. 46(1). 5453-5471.
155. Rubio-Granados S., Granados-Correa F., Jiménez-Becerril J. 2000. Retención de fenol en solución acuosa sobre carbón activado y Zeolita X. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 16(1). 37-40.
156. Miyata S. 1980. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Minerals*. 28(1). 50-56.

## Anexo 1

Los parámetros de la estructura y del tamaño promedio del cristal para HT y HS se determinan usando los valores FWHM de los planos (003) y (006) por medio de la ecuación (A.1) de Scherrer (74-76, 94), los resultados obtenidos se muestran en tabla A.1, en donde se corrobora la obtención de cristales de tamaño más pequeño por el método de síntesis sol-gel como se esperaba, consiguiendo una impregnación más homogénea del TiO<sub>2</sub> sobre la hidrotalcita.

$$\text{Tamaño de cristal} = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (\text{A.1})$$

Tabla A.1 Parámetros del tamaño de cristal calculados para las hidrotalcitas

| Plano de reflexión | HT            |                     | HS            |                     |
|--------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|
|                    | $2\theta$ (°) | Tamaño cristal (nm) | $2\theta$ (°) | Tamaño cristal (nm) |
| 0 0 3              | 11.71         | 30.1357             | 11.23         | 14.5190             |
| 0 0 6              | 23.5          | 19.0434             | 22.18         | 9.5921              |
|                    | Promedio      | 24.5896             | Promedio      | 12.0555             |

La señal de difracción utilizada comúnmente para elucidar la estructura de los compuestos tipo hidrotalcita es la correspondiente al primer plano de difracción, el (003). El ángulo de difracción ( $2\theta$ ) al que aparece dicho plano sirve para calcular, mediante la Ley de Bragg, la distancia interplanar de los compuestos ( $d_{003}$ ). Esta distancia es la suma de la altura de las láminas (4.78 Å, valor teórico calculado por Miyata (156) para hidrotalcitas Mg y Al) y del espacio interlaminar. A menores ángulos de difracción la distancia interplanar aumenta (98).

La calidad de apilamiento de las láminas se observa en las reflexiones encontradas alrededor a los  $35^\circ 2\theta$  en el patrón de difracción correspondientes al plano (012), donde la reflexión es simétrica, indicando que al apilarse las láminas no sufren una gran rotación sobre su eje c (39).

El valor de  $c$  da el espesor de la capa tipo brucita y la distancia entre capas obteniéndose con la ecuación (A.2) (59).

$$c = 3 * d_{(003)} \quad (\text{A.2})$$

El parámetro de la hidrotalcita correspondiente a la distancia cationes-cationes ( $a$ ) puede ser calculado con la ecuación (1.7):

$$a = 2 * d_{(110)} \quad (\text{A.3})$$

Considerando un valor de ancho de capa de brucita de  $b=0.477 \text{ nm } \text{\AA}$  (valor teórico patrón JCPDS 22-0700) y el espaciado del plano (001) se calcula la distancia interlaminar entre capas  $e$  con las ecuaciones (A.4) y (A.5):

$$\text{Para HT: } e = d_{003} - b = 0.755 \text{ nm} - 0.477 \text{ nm} = 0.278 \text{ nm} \quad (\text{A.4})$$

$$\text{Para HS: } e = d_{003} - b = 0.787 \text{ nm} - 0.477 \text{ nm} = 0.310 \text{ nm} \quad (\text{A.5})$$

En la tabla A.2 se muestran los parámetros cristalográficos obtenidos para HT y HS.

Tabla A.2 Parámetros cristalográficos para las hidrotalcitas sintetizadas

| HT   |           |       |                       |         |         |
|------|-----------|-------|-----------------------|---------|---------|
| Pico | Ángulo 2θ | h k l | d <sub>hkl</sub> (nm) | c (nm)  | a (nm)  |
| 1    | 11.71     | 0 0 3 | 0.75509               | 2.26527 | 0.30354 |
| 2    | 23.50     | 0 0 6 | 0.37825               |         |         |
| 3    | 35.05     | 0 0 9 | 0.25580               |         |         |
| 4    | 39.58     | 0 1 5 | 0.22751               |         |         |
| 5    | 47.08     | 0 1 8 | 0.19286               |         |         |
| 6    | 61.00     | 1 1 0 | 0.15177               |         |         |
| HS   |           |       |                       |         |         |
| Pico | Ángulo 2θ | h k l | d <sub>hkl</sub> (nm) | c (nm)  | a (nm)  |
| 1    | 11.23     | 0 0 3 | 0.78726               | 2.36177 | 0.30530 |
| 2    | 22.18     | 0 0 6 | 0.40046               |         |         |
| 3    | 34.48     | 0 0 9 | 0.25990               |         |         |
| 4    | 39.10     | 0 1 5 | 0.23019               |         |         |
| 5    | 46.09     | 0 1 8 | 0.19677               |         |         |
| 6    | 60.61     | 1 1 0 | 0.15265               |         |         |

Las distancias  $e$  y los parámetros  $a$  y  $c'$  están de acuerdo a lo reportado en la literatura para materiales tipo hidrotalcita (96, 156). La hidrotalcita sintetizada por sol-gel exhibe un espaciado interlaminar mayor que la obtenida por precipitación lo cual afecta el proceso de impregnación del  $\text{TiO}_2$ , ya que dicho proceso se ve favorecido para el espacio interlaminar mayor tal como queda de manifiesto con las pruebas de fotodegradación.

## Anexo 2

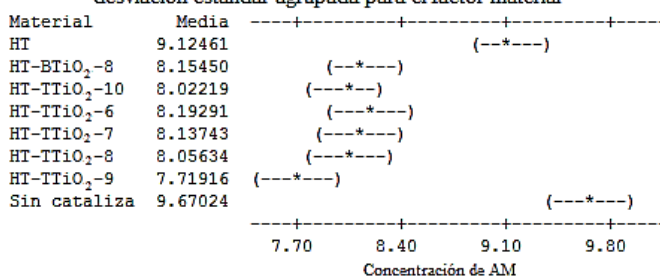
En la tabla A.3 se presenta el análisis estadístico anova de dos factores (tiempo de irradiación y material) realizado para la prueba de fotodegradación en donde se determina la cantidad óptima de TTIP para impregnar la hidrotalcita.

Tabla A.3 Análisis estadístico anova para la hidrotalcita impregnada con TTIP

|                 | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Media de cuadrados | Valor F   | Valor P  |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------|-----------|----------|
| Material        | 7                  | 18.19901          | 2.59986            | 25.53712  | 1.19E-09 |
| Tiempo          | 2                  | 23.17551          | 11.58776           | 113.82075 | 5.66E-13 |
| Interacción     | 14                 | 4.07116           | 0.2908             | 2.85636   | 0.01154  |
| Modelo          | 23                 | 45.44569          | 1.9759             | 19.40827  | 1.77E-10 |
| Error           | 24                 | 2.44337           | 0.10181            | --        | --       |
| Total Corregido | 47                 | 47.88906          | --                 | --        | --       |

Se concluye que existe un efecto significativo de los factores (tiempo de irradiación y material) sobre la variable de respuesta (concentración de azul de metileno), reafirmando que existe diferencia significativa entre el material que no se impregno, la muestra a la que se añadió 9 mL de TTIP y la fotodegradación sin catalizador (ver figura A.1), confirmando 9 mL como la cantidad óptima para impregnar las hidrotalcitas. Para el factor tiempo las diferencias son más evidentes siendo este efecto aún más significativo sobre la concentración de AM.

Intervalos de confianza del 95% individuales para la media basados en la desviación estandar agrupada para el factor material



Intervalos de confianza del 95% individuales para la media basados en la desviación estandar agrupada para el factor tiempo

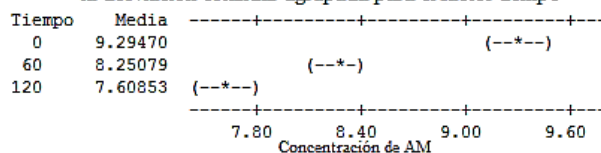


Figura A.1 Intervalos de confianza para los factores analizados