



S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDRÓXIDOS  
DOBLES LAMINARES PREPARADOS POR EL MÉTODO  
SOL GEL IMPREGNADOS CON  $\text{TiO}_2$  PARA LA  
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE FENOL”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

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

**CONTRERAS RUIZ JUAN CARLOS**

**No. DE CONTROL: 99289D0275**

**DIRECTORA DE TESIS**

**DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS**

**CO-DIRECTOR DE TESIS**

**DR. JULIO CESAR GONZÁLEZ JUÁREZ**

**METEPEC, MÉXICO, A AGOSTO DE 2018.**



## ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDH) and their calcined products were prepared by varying both the interlaminar anions and the metallic pair used in their synthesis, which was following by the sol-gel method; on the other hand, the photocatalyst  $\text{TiO}_2$  was synthesized by three different methodologies ( $\text{TiO}_2\text{T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{I}$  and  $\text{TiO}_2\text{B}$ ) using titanium isopropoxide and titanium butoxide. Subsequently, LDH- $\text{TiO}_2$  composites were synthesized, also testing different processes in order to choose those that result in more photocatalytically efficient materials.

The results of the characterization of the LDH and  $\text{TiO}_2$  confirmed the obtaining of these materials, while the characterization for the LDH - $\text{TiO}_2$  composites showed a combination of the source materials, where it was found that the variables that most influence the photocatalytic capacity are the presence of photoactive phases ( $\text{TiO}_2$  anatase and rutile) and the absence of chemical interaction between the components LDH and  $\text{TiO}_2$  precursors.

The photocatalytic tests were carried out using a phenol solution ( $C_i=10$  mg/L,  $\lambda_{\text{UV}}=254$  nm, 8 w, 120 minutes) in 4 and 10 cycles of reuse of the same solid, in addition to measuring the turbidity of the suspension of the process in order to relate it to the sedimentation of the composites for their subsequent reuse. The minimum decrease of photocatalytic capacity observed in composites is due most to the loss of material and to a lesser degree to the deactivation photocatalyst attributed to physical adsorption of molecules of phenol and oxidation intermediates on the surface of the composites as verified in the successive degradation cycles. The results show that the composite  $\text{ZnAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B}$  has a capacity of photodegradation of 55.7%, close to the commercial  $\text{TiO}_2$ .

Likewise, the effect of the concentration of the compounds in solution was studied, UV irradiation experiments were carried out for 20 hours with the materials to determine their effectiveness in the degradation of phenol and its oxidation intermediates. An analysis was carried out on the relationship between the parameters relating to the surface area, surface roughness and crystal size of the LDH- $\text{TiO}_2$  composites with respect to their influence on the amount of phenol degraded and adsorbed by these materials.

## RESUMEN

Se prepararon hidróxidos dobles laminares (HDL) y sus productos calcinados variando tanto los aniones interlaminares como el par metálico empleados en su síntesis, la cual se realizó por el método sol-gel; por otro lado, se sintetizó el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  siguiendo tres metodologías distintas ( $\text{TiO}_2\text{T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{I}$  y  $\text{TiO}_2\text{B}$ ) utilizando isopropóxido y butóxido de titanio. Posteriormente, se sintetizaron compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  probando asimismo diferentes procesos a fin de elegir las que resultaran en materiales más eficientes fotocatalíticamente.

Los resultados de la caracterización de los HDL y  $\text{TiO}_2$  confirmaron la obtención de dichos materiales, mientras que la caracterización para los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  mostró una combinación de los materiales de origen, en donde se encontró que las variables que más influyen en la capacidad fotocatalítica son la presencia de fases fotoactivas ( $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo) y la ausencia de interacción química entre los componentes HDL y  $\text{TiO}_2$  precursores.

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron utilizando una solución con fenol ( $C_i=10$  mg/L,  $\lambda_{UV}=254$  nm, 8 w, 120 minutos) en 4 y 10 ciclos de reutilización de un mismo sólido, además de medir la turbiedad de la suspensión del proceso a fin de relacionarlo con la sedimentación de los compósitos para su posterior reutilizamiento. La mínima disminución de la capacidad fotocatalítica observada en los compósitos se debe en mayor grado a la pérdida de material y en menor medida a la desactivación del fotocatalizador, atribuida a la adsorción física de moléculas de fenol e intermediarios de oxidación en la superficie de los compósitos según lo comprobado en los ciclos sucesivos de degradación. Los resultados muestran que el compuesto  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  presenta una capacidad de fotodegradación de 55.7%, cercana al de  $\text{TiO}_2$  comercial.

Asimismo, se estudió el efecto de la concentración de los compósitos en solución, se realizaron experimentos de irradiación UV durante 20 horas con los materiales para determinar su eficacia en la degradación de fenol y de sus intermediarios de oxidación. Se realizó un análisis sobre la relación que presentan los parámetros referentes al área superficial, rugosidad superficial y tamaño de cristal de los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  respecto a su influencia sobre la cantidad de fenol degradado y adsorbido por estos materiales.

# CONTENIDO

1. FUNDAMENTOS .....	1
1.1. Contaminación del agua .....	1
1.1.1. El fenol como contaminante del agua.....	1
1.2. Fotocatálisis heterogénea .....	2
1.2.1. El fenol en medio fotocatalítico.....	4
1.3. Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	4
1.3.1. Síntesis del TiO <sub>2</sub> .....	5
1.3.1.1. Temperatura de calcinación.....	5
1.3.2. Parámetros que influyen en la degradación fotocatalítica de fenol con TiO <sub>2</sub> .....	6
1.4. Hidróxidos dobles laminares (HDL) .....	7
1.4.1. Síntesis del HDL por el método sol-gel.....	9
1.5. Compósitos con TiO <sub>2</sub> .....	9
1.6. Proceso de adsorción .....	11
1.7. Caracterización de materiales.....	11
1.7.1. Área superficial específica (ASE) .....	11
1.7.2. Dimensión fractal (D).....	11
1.7.3. Difracción por rayos X (DRX) .....	12
1.7.4. Espectroscopía infrarroja (IR) .....	12
1.7.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) .....	12
1.7.6. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	13
1.7.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	13
2. METODOLOGÍA .....	15
2.1. Síntesis de materiales .....	16
2.1.1. Síntesis del HDL Mg <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> por el método sol-gel .....	16
2.1.2. Síntesis del TiO <sub>2</sub> .....	16
2.1.3. Preparación de los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales.....	17
2.1.4. Preparación de los HDL Mg <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> Cl <sup>-</sup> , Mg <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y Mg <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> EDTA <sup>2-</sup> .....	19
2.1.5. Síntesis de los HDL Mg <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> y Zn <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> .....	20
2.1.6. Síntesis de los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> con las condiciones óptimas .....	21
2.2. Caracterización de materiales.....	22
2.2.1. Área superficial específica (ASE) .....	22
2.2.2. Difracción de rayos X (DRX).....	22
2.2.3. Espectroscopía de infrarrojo (IR) .....	22
2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) .....	23
2.2.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	23
2.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	23
2.3. Pruebas de degradación fotocatalítica y adsorción de fenol.....	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	25
3.1. Caracterización de materiales.....	25
3.1.1. Área superficial específica (ASE) .....	25

3.1.1.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales.....	25
3.1.1.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> optimizados.....	28
3.1.2. Determinación de la dimensión fractal (D).....	31
3.1.2.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales.....	31
3.1.2.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> optimizados.....	35
3.1.3. Difracción de rayos X (DRX).....	37
3.1.3.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales.....	37
3.1.3.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> optimizados.....	45
3.1.4. Espectroscopía de infrarrojo (IR) .....	49
3.1.4.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales.....	49
3.1.4.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> optimizados.....	54
3.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	60
3.1.5.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales.....	60
3.1.5.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> optimizados.....	61
3.1.6. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	64
3.1.6.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales.....	64
3.1.6.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> optimizados.....	67
3.1.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	71
3.1.7.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales.....	71
3.2. Evaluación de la fotoactividad mediante la degradación y adsorción de fenol.....	79
3.2.1. Reacción fotolítica, MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> y MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C.....	79
3.2.2. Pruebas con fotocatalizadores TiO <sub>2</sub> sintetizados .....	80
3.2.3. Pruebas con compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales .....	83
3.2.4. HDL con distintos aniones-cationes y sus productos calcinados .....	85
3.2.5. Compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> optimizados .....	86
3.2.6. Monitoreo del pH durante las pruebas fotocatalíticas .....	88
3.2.7. Evaluación de la reutilización de los compósitos .....	89
3.2.7.1. Sin complementar material no recuperado .....	89
3.2.7.2. Complementando material no recuperado.....	90
3.2.8. Evaluación del tiempo de sedimentación en solución de los compósitos.....	95
3.2.9. Evaluación de la concentración de los compósitos .....	96
3.2.10. Evaluación de la capacidad fotodegradativa de los compósitos .....	98
3.2.11. Influencia del área superficial (ASE), rugosidad superficial (R <sub>rms</sub> ) y tamaño de cristal (TC) de los compósitos en su desempeño fotocatalítico y de adsorción .....	99
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	104
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

## Índice de figuras

Figura 1.1 Representación esquemática del proceso de fotocatalisis (10). .....	4
Figura 1.2 Modelo general del proceso de degradación fotocatalítica de fenol (13). .....	4
Figura 1.3 Estructura cristalográfica y de red de las fases del TiO <sub>2</sub> (19). .....	5
Figura 1.4 Representación esquemática de la brucita (izquierda) y un HDL (derecha) (31). .....	7
Figura 1.5 Orientación energética en un HDL de los aniones interlaminares (a) Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> y Br <sup>-</sup> ; (b) CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> y (c) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (31). .....	8
Figura 2.1 Diagrama de flujo de método para el proyecto. ....	15
Figura 2.2 Diagrama de flujo en la síntesis de compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> . .....	18
Figura 3.1 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para compósitos iniciales HDL-TiO <sub>2</sub> . ....	26
Figura 3.2 Proceso de fisisorción de N <sub>2</sub> para la determinación del área superficial específica. 26	
Figura 3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para los HDL. ....	29
Figura 3.4 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para los HDL calcinados. ....	30
Figura 3.5 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> . .....	30
Figura 3.6 Linealización de los datos de las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> empleando la ecuación de Frenkel–Halsey–Hill de materiales iniciales. ....	33
Figura 3.7 Linealización de los datos de las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> empleando la ecuación de Mahnke-Mogel de materiales iniciales. ....	34
Figura 3.8 Relación entre la heterogeneidad estructural y la dimensión fractal. ....	35
Figura 3.9 Linealización de los datos de las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> empleando la ecuación Frenkel–Halsey–Hill para HDL (A), HDL calcinados (B) compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> (C). .....	36
Figura 3.10 Linealización de los datos de las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> empleando la ecuación Mahnke-Mogel para HDL (A), HDL calcinados (B) y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> (C). .36	
Figura 3.11 Relación entre la distribución de tamaño de poro y dimensión fractal para HDL (A), HDL calcinados (B) y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> (C). .....	37
Figura 3.12 Patrones de DRX para el HDL y HDL calcinado iniciales con picos H (HDL) y O (periclasa). ....	38
Figura 3.13 Patrones de DRX para fotocatalizadores con picos A (TiO <sub>2</sub> anatasa), R (TiO <sub>2</sub> rutilo) y B (TiO <sub>2</sub> brookita). ....	39
Figura 3.14 Patrones de DRX para compósitos iniciales con picos O (periclasa), A (TiO <sub>2</sub> anatasa), R (TiO <sub>2</sub> rutilo), B (TiO <sub>2</sub> brookita), M (magnesita), Ar (artinita) G (geikielita), y S (espinela). ....	41
Figura 3.15 Patrones de DRX para los HDL finales con picos H (HDL). ....	45
Figura 3.16 Parámetros cristalográficos en los compuestos tipo HDL. ....	46
Figura 3.17 Patrones de DRX de HDL calcinados con picos O (periclasa), F (magnetita) y Z (zincita). ....	47
Figura 3.18 Patrones de DRX para los compósitos finales con picos O (periclasa), A (TiO <sub>2</sub> anatasa), R (TiO <sub>2</sub> rutilo), B (TiO <sub>2</sub> brookita), F (magnetita) y Z (zincita). ....	48
Figura 3.19 Espectros IR para materiales iniciales. ....	51
Figura 3.20 Espectros IR para los HDL y HDL calcinados. ....	54
Figura 3.21 Espectros IR para los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> optimizados. ....	56
Figura 3.22 Micrografías para materiales iniciales (x 10,000). .....	60
Figura 3.23 Micrografías para compósitos iniciales (x 10,000). .....	61

Figura 3.24 Micrografías para los HDL sintetizados (x 10,000).....	62
Figura 3.25 Micrografías para los HDL calcinados sintetizados (x10,000).....	63
Figura 3.26 Micrografías para los compósitos finales HDL-TiO <sub>2</sub> (x 10,000).....	63
Figura 3.27 Imágenes AFM 3D (a), 2D (b) y perfil de alturas (c) para materiales iniciales.....	65
Figura 3.28 Imágenes AFM 3D (a), 2D (b) y perfil de alturas (c) para compósitos iniciales...	66
Figura 3.29 Imágenes AFM 3D (a), 2D (b) y perfil de alturas (c) para HDL calcinados. ....	69
Figura 3.30 Imágenes AFM 3D (a), 2D (b) y perfil de alturas (c) para compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> . .....	70
Figura 3.31 Relacion entre los valores de dimension fractal y rugosidad obtenidos con los compósitos.....	71
Figura 3.32 Deconvolución de los espectros XPS para las regiones O 1s y Ti 2p en los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales .....	76
Figura 3.33 Contribuciones de las coordinaciones de Ti en los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> .....	77
Figura 3.34 Relación Ti/(Mg+Al) por XPS (% atómico) para los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> .....	78
Figura 3.35 Degradación fotocatalítica/adsorción de fenol con el HDL y HDL calcinado. ....	80
Figura 3.36 Fenol removido con TiO <sub>2</sub> sintetizados en función de temperatura de calcinación. .....	81
Figura 3.37 Gráficos de cajas del ANOVA para fotocatalizadores TiO <sub>2</sub> . ....	82
Figura 3.38 Comparativo fotocatalisis/adsorción en los materiales iniciales.....	83
Figura 3.39 Relación entre los rendimientos fotocatalíticos y el grado de interacción química en los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales.....	85
Figura 3.41 Resumen del comparativo fotocatalisis/adsorción en los materiales finales. ....	87
Figura 3.42 Monitoreo del pH durante las pruebas fotocatalíticas con los compósitos. ....	88
Figura 3.43 Fotodegradación de fenol sin complementar el material no recuperado.....	90
Figura 3.44 Fotodegradación de fenol complementando el material no recuperado.....	91
Figura 3.45 Micrografías, difractogramas de DRX (A=TiO <sub>2</sub> anatasa, R=TiO <sub>2</sub> rutilo, B=TiO <sub>2</sub> Brookita, Z=ZnO y O MgO) y espectros IR para compósitos antes y después de usar. ....	92
Figura 3.46 Mapeos y analisis elemental por EDS para compósitos antes (a) y después (b) de ser usados en 10 ciclos (continuación). ....	95
Figura 3.47 Turbidez de la solución con compósitos después del proceso de irradiación. ....	95
Figura 3.48 Efecto de la concentración de material en los rendimientos fotocatalíticos. ....	97
Figura 3.49 Eficiencia entre la cantidad de material y porcentajes de fenol fotodegradado.....	98
Figura 3.50 Espectros de absorción de fenol a varios tiempos de irradiación UV.....	99
Figura 3.51 Relación entre los parámetros ASE, R <sub>rms</sub> y TC en los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> ....	100
Figura 3.52 Relación entre el área superficial especifica (ASE), rugosidad superficial (R <sub>rms</sub> ) y tamaño de cristal (TC) de los compósitos con su capacidad de adsorción y fotodegradación. .....	102
Figura 3.53 Comparativo de medias de los compósitos en relación al fenol fotodegradado. .	103

## Índice de tablas

Tabla 1.1 Factores que tienen efecto en el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO <sub>2</sub> . ....	6
Tabla 1.2 Compósitos sintetizados con TiO <sub>2</sub> y un material de soporte. ....	10
Tabla 3.1 Análisis textural de los materiales iniciales. ....	25
Tabla 3.2 Análisis textural para para HDL, HDL calcinados y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> . ....	28
Tabla 3.3 Determinación de la dimensión fractal ( $D_i$ ) para materiales iniciales. ....	33
Tabla 3.4 Determinación de la dimensión fractal ( $D_i$ ) para los materiales finales. ....	35
Tabla 3.5 Tamaño de cristal para los materiales iniciales. ....	44
Tabla 3.6 Parámetros cristalográficos para los HDL sintetizados. ....	46
Tabla 3.7 Tamaño de cristal de HDL, HDL calcinados y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> optimizados. ....	49
Tabla 3.8 Asignación de bandas de vibración en el espectro IR para HDL y fotocatalizadores iniciales. ....	52
Tabla 3.9 Asignación de bandas de vibración en los espectro IR para compósitos iniciales HDL-TiO <sub>2</sub> . ....	53
Tabla 3.10 Asignación de bandas de vibración en el espectro IR para los HDL. ....	57
Tabla 3.11 Asignación de bandas de vibración en el espectro IR para HDL calcinados. ....	58
Tabla 3.12 Asignación de bandas de vibración en el espectro IR para compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> . ....	59
Tabla 3.13 Valores de rugosidad de la media cuadrática ( $R_{rms}$ ) para materiales iniciales. ....	67
Tabla 3.14 Valores de rugosidad de la media cuadrática ( $R_{rms}$ ) para HDL calcinados y compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> . ....	71
Tabla 3.15 Energías de enlace y valores FWHM (eV) para los niveles energéticos O 1s, C 1s, Mg 1s, Al 2p y Ti 2p de HDL, HDL calcinado y fotocatalizadores TiO <sub>2</sub> T, TiO <sub>2</sub> I y TiO <sub>2</sub> B. ....	72
Tabla 3.16 Energías de enlace y valores FWHM (eV) para los niveles energéticos O 1s, C 1s, Mg 1s, Al 2p y Ti 2p de los compósitos HDL-TiO <sub>2</sub> iniciales. ....	74
Tabla 3.17 Análisis elemental y relación Ti/(Mg+Al) (% atómico). ....	78
Tabla 3.18 ANOVA para los factores tiempo, método y temperatura. ....	82
Tabla 3.19 Ajuste de los datos de turbidez a la función exponencial. ....	96
Tabla 3.20 ANOVA de los factores ASE, D y TC vs concentración de fenol. ....	100
Tabla 3.21 Tabla de coeficientes para el MLG. ....	101

## Notaciones y abreviaturas

HDL	Hidróxido doble laminar
TTIP	Isopropóxido de Titanio (reactivo)
TOBX	Butóxido de titanio (reactivo)
TiO <sub>2</sub> Y	Notación para el fotocatalizador sintetizado, donde Y representa la metodología empleada para su síntesis T (TTIP calcinado), I (TTIP sol-gel), B (TOBX sol-gel)
M <sup>2+</sup> M <sup>3+</sup> A <sup>n-</sup> -C	Notación para los HDL sintetizados donde M <sup>2+</sup> , M <sup>3+</sup> denotan los cationes y A <sup>n-</sup> representa el anión empleado en la síntesis, mientras la letra “C” cuando aparece indica que al HDL se le aplica tratamiento térmico.
M <sup>2+</sup> M <sup>3+</sup> A <sup>n-</sup> -TiO <sub>2</sub> Y	Notación empleada para los compósitos con las consideraciones anteriores
DRX	Difracción de rayos X
ASE	Área superficial específica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía
IR	Espectroscopía de infrarrojo
AFM	Microscopía de fuerza atómica
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
$D_i$	Dimensión fractal ( $i= 1,2$ de las diferentes ecuaciones empleadas)
$a, \alpha$	Valores de las pendientes de las ecuaciones para la determinación de la dimensión fractal $D_I$ y $D_I$ respectivamente
MLG	Modelo Lineal General

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad uno de los mayores problemas que aquejan a la creciente población humana es la disponibilidad de recursos, entre ellos el agua, la cual es indispensable para la vida. El aumento en las actividades antropogénicas ha traído consigo un mayor uso del recurso hídrico y un incremento en la generación de residuos que terminan en el agua contaminándola. El fenol es uno de los contaminantes orgánicos presentes en el agua, de difícil degradación por medios convencionales lo cual, provoca un impacto negativo en el ambiente, aun cuando se le encuentre en mínimas concentraciones (1).

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) se basan en la generación *in situ* de especies transitorias altamente reactivas (radicales  $\bullet\text{OH}$ ) que provocan la mineralización de compuestos orgánicos y subproductos de degradación. Entre estas tecnologías se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual se basa en el empleo de fotocatalizadores semiconductores de banda ancha y donde el  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador más utilizado debido a las ventajas que ofrece, destacando su gran rendimiento fotocatalítico y que presenta poca afectación a la salud humana, además de poseer gran estabilidad química pudiendo emplearse en el tratamiento de una gran variedad de contaminantes en el agua (2).

Por otra parte, los hidróxidos dobles laminares (HDL) también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita, son arcillas aniónicas de estructura laminar, tienen aplicación en el tratamiento de aguas residuales, debido a que estos materiales poseen grandes áreas superficiales, elevado poder de adsorción y estructuras porosas (3). Para aprovechar las características de los HDL y el  $\text{TiO}_2$ , se sintetizaron compuestos formados por los materiales antes mencionados, buscando optimizar el proceso de síntesis para obtener un compuesto eficiente y que pueda ser empleado en la degradación fotocatalítica de fenol, el cual es un contaminante orgánico de referencia.

El objetivo general de la presente investigación es evaluar la fotodegradación del fenol utilizando compuestos a partir de HDL sintetizados por el método sol-gel y  $\text{TiO}_2$  preparado bajo tres metodologías, para lo cual se programó una serie de actividades que buscaron primero encontrar el proceso óptimo en la preparación de los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  y posteriormente, evaluar el efecto que tiene en sus propiedades fotocatalíticas el emplear diferentes pares

catiónicos laminares (Mg-Al, Zn-Al y Mg-Fe con  $\text{CO}_3^{2-}$  como anión interlaminares) y también diferentes aniones interlaminares ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{EDTA}^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  con Mg-Al como cationes laminares) en la preparación de los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> siguiendo las metodologías seleccionadas a partir de las previamente obtenidas.

El empleo de distintos cationes y aniones en los HDL resultaron en compósitos con diferentes características, las cuales tuvieron efectos en la capacidad fotocatalítica y de adsorción de los compósitos obtenidos, por lo que, basados en la teoría, era de esperarse que al emplear los cationes Zn-Al se obtuvieran las mejores tasas de degradación debido a las propiedades fotocatalíticas del Zn aunado a la presencia del TiO<sub>2</sub> en el compósito; y también al utilizar el HDL con el anión  $\text{EDTA}^{2-}$  ya que implicaría tener un HDL con mayor espacio interlaminares lo que podría resultar en una mayor área superficial del compósito, lo cual se corroboró con el análisis realizado en esta investigación.

Para analizar las muestras obtenidas se emplean varias técnicas de caracterización (DRX, ASE, XPS, SEM, EDS IR, AFM). Se evaluó la capacidad fotocatalítica y de adsorción de los compósitos y de sus precursores con fenol como contaminante orgánico de referencia, además, se examinó el efecto de la concentración de material durante las pruebas fotocatalíticas, así como su reúso en 4 y 10 ciclos consecutivos de fotodegradación empleando un mismo sólido, además de evaluar el tiempo requerido para la sedimentación sin intervención alguna de los compósitos en la suspensión para su recuperación y posterior reutilización, realizando adicionalmente un análisis de los efectos que los parámetros área superficial, dimensión fractal y tamaño de cristal tienen en el desempeño fotocatalítico y de adsorción de los compósitos.

En la conformación de este trabajo en el capítulo 1 se exponen de manera general los conceptos básicos sobre los que se desarrolla esta investigación. El capítulo 2 aborda el planteamiento de la metodología empleada para su desarrollo, indicando los materiales, equipos y técnicas que se emplearon. En el capítulo 3 se hace el análisis y discusión de los resultados obtenidos en la etapa de caracterización y las pruebas de fotodegradación y adsorción de fenol 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**

El crecimiento poblacional de los últimos años ha traído consigo la necesidad de utilizar una cantidad mayor de agua para ser empleada en distintas actividades de la vida diaria. Por otro lado, la generación de residuos tóxicos también es cada vez mayor y una buena parte de ellos terminan en el agua contaminándola, aunado a la dificultad que implica remover este tipo de residuos del medio acuoso. La contaminación del agua tiene su origen en los efluentes industriales, las aguas residuales domésticas, la escorrentía urbana y de la agricultura. La presencia de compuestos orgánicos como contaminantes en el agua (provenientes principalmente de actividades antropogénicas) que, entre otros aspectos, aumentan el consumo de oxígeno disuelto en el agua durante su proceso de descomposición. Estos contaminantes orgánicos incluyen plaguicidas, fertilizantes, hidrocarburos, fenoles, plastificantes, bifenilos, detergentes, aceites, grasas, productos farmacéuticos, proteínas e hidratos de carbono (4).

#### **1.1.1. El fenol como contaminante del agua**

El fenol es un compuesto orgánico aromático, a temperatura y presión ambiente, es un sólido cristalino, que cuando está en estado puro es de color blanco. Es muy soluble en alcohol etílico, en éter y en varios disolventes polares. En el agua tiene una solubilidad limitada y se comporta como un ácido débil. En solución acuosa, ataca revestimientos de goma y algunas formas de plástico, mientras que el líquido caliente puede corroer aluminio, magnesio, plomo y zinc. El fenol se caracteriza por tener un olor dulce, medicinal o similar al alquitrán. Se absorbe rápidamente y puede causar quemaduras al entrar en contacto con la piel y los ojos. Internamente, el fenol afecta a los riñones, los pulmones, el hígado y el sistema vascular incluso provocar, convulsiones, comas, cianosis y hasta la muerte, todo ello como resultado de la exposición excesiva. (5).

El incremento de los niveles ambientales de fenol se puede presentar de manera natural 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. Industrialmente se fabrican  $3 \times 10^6$  toneladas/año, utilizándose en la producción de resinas fenólicas, de nylon y otras fibras sintéticas, la industria del papel, pinturas, fertilizantes, adhesivos, textiles, antisépticos, jabones, reveladores fotográficos, preservadores para madera, quita-esmaltes, lacas, caucho, tinta, perfumes y juguetes. También se sabe que la cloración de las aguas naturales (proceso de desinfección) produce fenoles clorados altamente tóxicos (6).

Debido a la naturaleza tóxica de los compuestos fenólicos en el agua, se han establecido regulaciones sobre los límites permisibles para este tipo de compuestos, en México la NOM-127-SSA1-1994, 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 humano (7). La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos ha establecido un límite de menos de 0.1 mg/L de fenol en aguas superficiales. En la Unión Europea, el límite de los fenoles en agua potable en concentración individual debe estar por debajo de 0.1  $\mu\text{g/L}$ , mientras que en concentración total debe ser menor de 0.5  $\mu\text{g/L}$ . La Organización Mundial de la Salud especifica una concentración máxima de 0.001 mg/L de fenol en agua potable (5,8).

Por otro lado, se han realizado importantes esfuerzos dedicados a desarrollar métodos de purificación para destruir y/o separar fenoles presentes en los efluentes de aguas residuales. El tratamiento de aguas contaminadas con fenol incluye tecnologías como la separación por destilación de vapor, separación por extracción, separación por adsorción, procesos de oxidación por aire y oxígeno, oxidación con enzimas, tratamiento con oxidantes químicos (ozono,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , fenton), procesos electroquímicos y la oxidación fotocatalítica, tecnología novedosa que permite la degradación del fenol a elementos inocuos para el ambiente (6,8).

## **1.2. Fotocatálisis heterogénea**

Las principales vías para la destrucción de compuestos tóxicos presentes en el medio acuoso son la biodegradación y la fotodegradación. Esta última es un mecanismo importante para la degradación de hidrocarburos aromáticos, clorados, fenoles clorados y varios plaguicidas,

pudiendo ser por fotólisis directa o indirecta. Una opción viable para el tratamiento de aguas residuales con contaminantes orgánicos persistentes, es el uso de tecnologías avanzadas basadas en la fotooxidación química como la fotocatalisis heterogénea, uno de los denominados procesos de oxidación avanzada (POA), reconocida como un tratamiento altamente eficaz para aguas residuales recalcitrantes la cual permite la degradación de contaminantes orgánicos mediante la formación de radicales hidroxilo, que son altamente reactivos y no selectivos (9).

Bajo condiciones experimentales en la fotocatalisis heterogénea, se pueden producir tres procesos distintos de degradación del fenol:

- a) Por fotólisis directa del fenol, sin la presencia de un fotocatalizador semiconductor (como  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZnO}$ ) ni del agente oxidante ( $\text{O}_2$ );
- b) Por procesos foto-oxidativos debido a la acción de la radiación UV y el agente oxidante, pero sin ninguna participación del fotocatalizador;
- c) Debido a la acción de la radiación UV sobre la superficie del semiconductor con presencia del agente oxidante (10).

En el proceso de tratamiento fotocatalítico, los contaminantes orgánicos se degradan en presencia de semiconductores de banda ancha, bajo una fuente de irradiación energética, y un agente oxidante como el oxígeno. Solamente los fotones con energías mayores que la energía de intervalo de la banda prohibida ( $\Delta E$ ) pueden dar lugar a la excitación de electrones de la banda de valencia (VB) que luego promueven la formación de un hueco positivo ( $\text{h}^+$ ) en la banda de valencia y un electrón ( $\text{e}^-$ ) en la banda de conducción (CB). El  $\text{e}^-$  en la banda de conducción reduce el  $\text{O}_2$  adsorbido en el catalizador, mientras que el  $\text{h}^+$  se oxida, ya sea directamente con el contaminante o bien reaccionando con el agua o los grupos  $\text{OH}^-$  para producir radicales  $\bullet\text{OH}$ .

Los radicales  $\bullet\text{OH}$  generados actúan con la materia orgánica llevando idealmente a su mineralización. La absorción de fotones con una energía más baja o longitudes de onda más largas ( $>380$  nm) provoca su disipación en forma de calor (11). Cuando el proceso de reducción de  $\text{O}_2$  y la oxidación de los contaminantes no avanzan simultáneamente, hay una acumulación de electrones en la CB, causando así un aumento en la tasa de recombinación de  $\text{e}^-$  y  $\text{h}^+$ , (10) este proceso se esquematiza en la Figura 1.1.

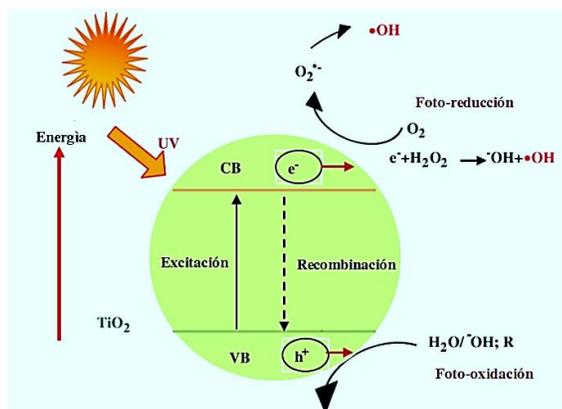


Figura 1.1 Representación esquemática del proceso de fotocatalisis (10).

### 1.2.1. El fenol en medio fotocatalítico

Durante el proceso de fotocatalisis, el ataque del radical hidroxilo a los anillos de carbono del fenol resulta en varios intermedios de oxidación. La hidroxilación de los radicales  $\bullet\text{OH}$  al anillo fenilo del fenol producen principalmente: hidroquinona, catecol, resorcinol, 1,2,3-bencenotriol y p-benzoquinona, a continuación, los anillos de fenilo en estos compuestos se desintegran para generar ácidos orgánicos de cadena corta tales como: maleico, oxálico, acético, etc., para finalmente llegar a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (12). La Figura 1.2 ilustra un ejemplo en la degradación fotocatalítica de fenol y la producción de intermediarios.

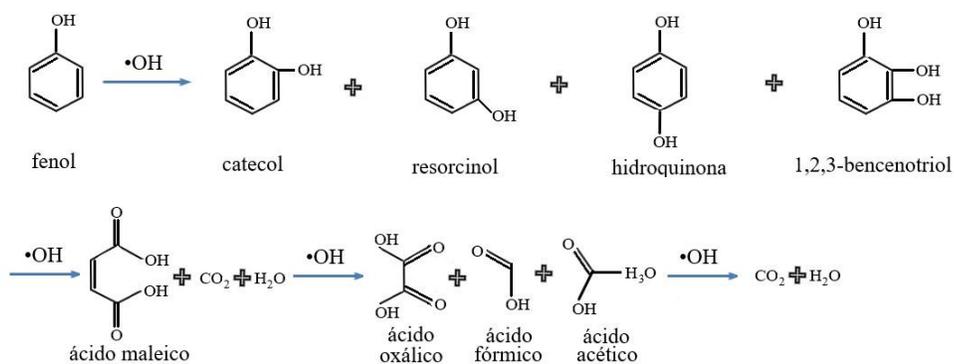


Figura 1.2 Modelo general del proceso de degradación fotocatalítica de fenol (13).

### 1.3. Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

En los procesos fotocatalíticos, el  $\text{TiO}_2$  muestra una alta actividad, tiene una banda de valencia ancha (3.0-3.2 eV), con baja toxicidad y buena resistencia a corrosiones químicas ligeras (10),

por lo que la investigación sobre  $\text{TiO}_2$  se ha convertido en punto de referencia en el campo de la fotocatalisis para la degradación de compuestos orgánicos en el tratamiento de aguas contaminadas (14,15). El  $\text{TiO}_2$  se encuentra en tres fases estructurales: rutilo (sistema cristalino tetragonal), anatasa (cristal octaédrico) y brookita (cristal ortorrómbico). En la naturaleza la fase rutilo es la más comúnmente vista, es una fase de alta temperatura; la anatasa es una fase de menor temperatura y normalmente se transforma en rutilo alrededor de los  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , ambas fases son fotocatalíticas teniendo la anatasa un mejor efecto. No obstante una fase mixta anatasa-rutilo en una proporción cercana al 80:20% reporta mejores rendimientos fotocatalíticos comparado con fases puras (16–18). En las fases del  $\text{TiO}_2$ , cada ion de  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por seis iones  $\text{O}^{2-}$  para constituir un octaedro (14), las estructuras son mostradas en la Figura 1.3

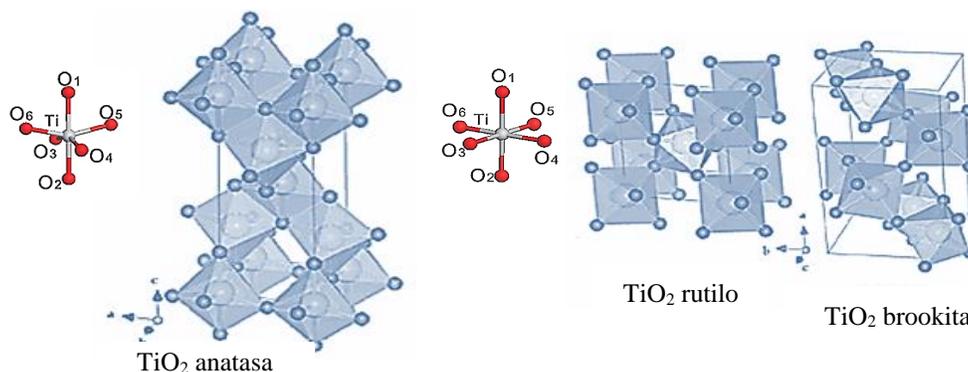


Figura 1.3 Estructura cristalográfica y de red de las fases del  $\text{TiO}_2$  (19).

### 1.3.1. Síntesis del $\text{TiO}_2$

Hay muchos métodos para preparar  $\text{TiO}_2$ , sol-gel (20), hidrotermal, deposición química y física de vapor (21), proceso de cloruro, impregnación, coprecipitación, oxidación directa de  $\text{TiCl}_4$ , o a través de la calcinación de precursores orgánicos como el isopropóxido de titanio (16,22).

#### 1.3.1.1. Temperatura de calcinación

La estructura y tamaño de los cristales de  $\text{TiO}_2$  son dependientes de la temperatura de calcinación. Como el proceso de deshidratación se produce durante el tratamiento térmico, los cristales tienden a crecer a dimensiones más grandes que las de las partículas originales

reduciendo su área superficial. La formación de la fase anatasa en el  $\text{TiO}_2$  se da en temperaturas en torno a 500 °C, siendo hasta los 900 °C donde se logra una fase 100% rutilo y en las temperaturas intermedias se producen fases mixtas anatasa-rutilo. La fase anatasa es termodinámicamente metaestable mientras que la rutilo es más estable y condensada (10,18).

### 1.3.2. Parámetros que influyen en la degradación fotocatalítica de fenol con $\text{TiO}_2$

La investigación y desarrollo de los últimos años en el ámbito de la fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas, por su eficacia en la degradación y mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes como los fenoles, ha puesto de manifiesto diferentes variables que tienen efecto en el proceso fotocatalítico, las cuales se revisan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Factores que tienen efecto en el proceso de fotocatálisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ .

<i>Parámetro</i>	<i>Efecto</i>
Propiedades estructurales	La composición de cristal, área superficial, distribución de tamaño de partícula, porosidad, ancho de banda y la densidad del grupo hidroxilo en su superficie, se relaciona directamente con la eficiencia de un catalizador en términos de la tasa de recombinación entre $e^-$ y $h^+$ (10).
Intensidad de luz	La intensidad de la luz en la reacción fotoquímica determina el grado de absorción de la luz por el catalizador a una longitud de onda dada. A demasiada intensidad, puede haber una mayor concentración de los pares $e^-h^+$ dando lugar a una mayor tasa de recombinación, aumentando además la temperatura del catalizador. En algunos casos la velocidad de reacción muestra una dependencia de la raíz cuadrada de la intensidad de luz, también se ha observado una relación lineal entre las dos variables (10).
Concentración inicial del contaminante	La concentración del contaminante genera un efecto limitante en la velocidad de degradación fotocatalítica en concentraciones superiores a 250 mg/L de contaminante. A baja concentración el número de sitios catalíticos no será un factor restrictivo y la tasa de degradación será proporcional a la concentración del contaminante (18).
Carga del fotocatalizador	El número de sitios activos aumenta con la carga del catalizador, hasta un punto en donde la penetración de la luz se ve comprometida debido a la excesiva concentración de partículas creando un efecto de apantallamiento (23).
El pH del medio	La cinética de reacción es más alta a un pH por debajo del punto isoeléctrico del fotocatalizador y disminuye a un pH por encima del punto isoeléctrico; es previsible una carga superficial del fotocatalizador positiva a valores inferiores de pH y una carga negativa a valores superiores. Además, la protonación y desprotonación de los contaminantes orgánicos pueden tener lugar dependiendo del pH de la solución afectando su estabilidad bajo la radiación UV (23).
Sustancias coexistentes	Aniones inorgánicos comunes en el agua, tales como fosfato, sulfato, nitrato y cloruro influyen negativamente en las tasas de degradación de contaminantes ya que pueden actuar como agentes secuestradores de los radicales hidroxilo fotogenerados limitando el rendimiento de los procesos fotocatalíticos (23).
Oxidantes y aceptores de electrones	En ausencia de un aceptor de electrones, la etapa de recombinación $e^-, h^+$ es predominante limitando el rendimiento fotocatalítico. El $\text{O}_2$ se utiliza generalmente como un aceptor de electrones, otros aceptores de electrones como el $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{KBrO}_3$ y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ han dado como resultado mayores tasas de degradación de contaminantes en comparación con el $\text{O}_2$ favoreciendo la generación de los radicales hidroxilo (10).

Por otra parte, es bien conocido que las partículas de  $\text{TiO}_2$  comerciales generalmente tienen un tamaño de partícula nanométrico que es difícil de recuperar después de su uso y tiende a causar la acumulación o el bloqueo en los equipos, limitando así su aplicación práctica. Varios intentos se han realizado para mejorar la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  mediante la adición de adsorbentes como sílice, alúmina, zeolitas, arcillas y carbón activado (24–27).

Un material adecuado para la inmovilización de partículas de  $\text{TiO}_2$  es la familia de arcillas aniónicas conocidas como hidróxidos dobles laminares (HDL). Los HDL son materiales porosos, con una alta área superficial, buena capacidad de adsorción para los contaminantes orgánicos y muchos grupos hidroxilo en la superficie, además de que son un excelente dispersante y portador para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (28).

#### 1.4. Hidróxidos dobles laminares (HDL)

Los HDL son compuestos sintéticos, poseen una alta capacidad de adsorción, funcionalización (la adición de grupos funcionales sobre la superficie de un material), gran estabilidad química y térmica, excelente biocompatibilidad, y por ello, con una gran gama de aplicaciones posibles (29). La estructura de los HDL se describe a partir de la distribución de la brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en donde las unidades básicas son láminas con cationes  $\text{Mg}^{2+}$  localizados en el centro y coordinados octaédricamente por grupos  $\text{OH}^-$ . Cada catión  $\text{Mg}^{2+}$  comparte sus cargas con seis aniones  $\text{OH}^-$ . Los HDL son el resultado de la sustitución isomórfica de una fracción de los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  por un catión trivalente ( $\text{M}^{3+}$ ), generando así un residuo de carga positiva en las láminas que se compensa con la presencia de aniones interlaminares (Figura 1.4) (30).

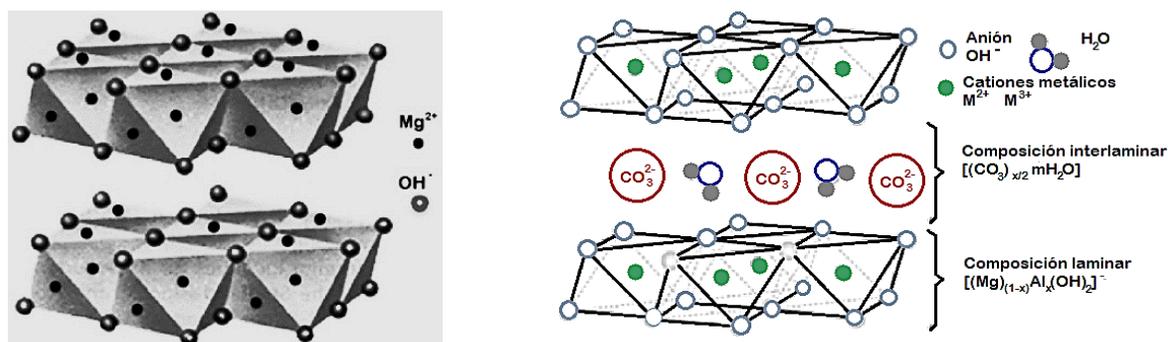


Figura 1.4 Representación esquemática de la brucita (izquierda) y un HDL (derecha) (31).

La fórmula general de los HDL es  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$ , donde  $M^{2+}$  es un catión divalente ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ),  $M^{3+}$  es un catión trivalente ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ) y  $A^{n-}$  es un anión ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $EDTA^{2-}$ , etc.). Los cationes utilizados para la síntesis de HDL no están limitados a cationes di y trivalentes, pudiéndose emplear radios iónicos: entre 0.65–0.80 Å para cationes divalentes y entre 0.62–0.69 Å para cationes trivalentes (con excepción del Al, 0.50 Å), siendo posible utilizar cationes monovalentes, como el caso del  $Li^+$  y tetravalentes, como  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Si^{4+}$  e incluso se ha reportado el uso de  $Mo^{6+}$  pero se obtienen estructuras con láminas menos gruesas (32).

En cuanto al tipo de aniones, en principio, no hay limitación respecto a la naturaleza de los mismos, se han empleado aniones inorgánicos, orgánicos, complejos aniónicos, polímeros aniónicos, aniones bioquímicos y ligandos con sus complejos metálicos. Sin embargo, puede haber problemas en la preparación de compuestos con aniones diferentes al carbonato, debido a la dificultad de aislarlo durante la síntesis (33). Los aniones unidos más fuertemente a las láminas son los que tienen radios iónicos menores, lo que resulta en una disminución de la separación entre las capas hidroxilo. Los aniones  $CO_3^{2-}$  y el  $NO_3^-$  tienen simetría idéntica en estado libre, pero su comportamiento como aniones interlaminares en los HDL es muy diferente. El anión  $CO_3^{2-}$  mantiene la orientación paralela a las láminas siendo esta configuración energéticamente más favorable porque los tres átomos de oxígeno del anión  $CO_3^{2-}$  pueden interactuar adecuadamente con los grupos hidroxilo de las láminas para formar enlaces con el hidrógeno. El ion  $NO_3^-$  tiene su plano molecular inclinado hacia una dirección que forma un ángulo menor que  $90^\circ$  (Figura 1.5).

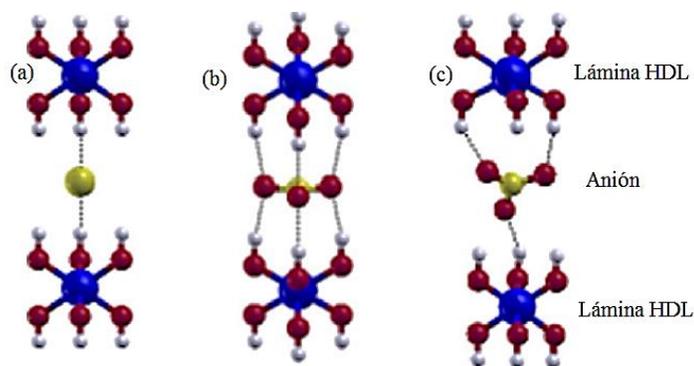


Figura 1.5 Orientación energética en un HDL de los aniones interlaminares (a)  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $OH^-$  y  $Br^-$ ; (b)  $CO_3^{2-}$  y (c)  $NO_3^-$  (31).

Las propiedades de los HDL pueden ser moduladas al cambiar los cationes, su relación molar, la naturaleza del anión y los procedimientos de síntesis, influyendo drásticamente en sus propiedades fisicoquímicas, tales como el espacio interlaminar y el área superficial (34). Entre las propiedades más importantes que hacen a los HDL atractivos en muchos campos de aplicación están las de intercambio aniónico y la de reconstrucción de los materiales calcinados, siendo estas características las que le permiten actuar como adsorbente de contaminantes orgánicos aniónicos por cambio iónico, o bien como adsorbentes de contaminantes orgánicos que entrarían en el espacio interlaminar (35–37). La selectividad del intercambio aniónico en los HDL sigue la secuencia:  $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$  (38).

#### 1.4.1. Síntesis del HDL por el método sol-gel

En este proceso, los cationes  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$  tienen su origen en alcóxidos, acetilacetatos y sales inorgánicas que se hidrolizan a una temperatura dada, pudiendo controlar y modificar sus propiedades de textura y estructurales en el nivel de síntesis simplemente variando la composición de los precursores, la temperatura, el tiempo de envejecimiento y la eliminación/adición de especies reaccionantes (39–44). Una característica que hace a los materiales sol-gel más atractivos es su alta área superficial y su distribución de tamaño de poro estrecha, se ha reportado que el área superficial de los HDL sol-gel es de 10 a 25% mayor que el conseguido por el método de coprecipitación (45–50).

#### 1.5. Compósitos con $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  con un soporte o coadsorbente permite obtener una mayor área superficial que genera un proceso de adsorción más eficaz. Asimismo, la interacción entre las partículas de  $\text{TiO}_2$  y el soporte mejoran la degradación que se atribuye a la reducción de la reacción de recombinación  $e^- \cdot h^+$  en la superficie (51) aumentando el tamaño de partículas para acelerar el proceso de sedimentación del material permitiendo al mismo tiempo su recuperación y reutilizamiento. En la Tabla 1.2 se presenta un resumen de algunos trabajos que sirven como antecedente a este proyecto de investigación.

Tabla 1.2 Compósitos sintetizados con TiO<sub>2</sub> y un material de soporte.

Ref.	Compósito	A degradar	Condiciones generales	Observaciones
(52)	HDL Mg/Al - TiO <sub>2</sub> Aldrich	Fenol	Lámpara UV 8 W, 365 nm, carga catalizador= 1 g/L, C <sub>0</sub> =50 mg/L, reducción de C <sub>0</sub> =95% en 8 horas de irradiación. (HDL:TiO <sub>2</sub> =2:1).	La mezcla en proporción en peso 1/1 fue la más fotocatalíticamente activa. El efecto de sinergia se atribuyó a una mayor producción de ·OH, formados a partir de los hidróxidos estructurales del compuesto.
(53)	MgAlTi derivados de HDL	2,4-diclorofenol	Lámpara UV 254 nm, carga catalizador= 1 g/L, C <sub>0</sub> =100 mg/L, reducción de C <sub>0</sub> =80% en 60 minutos de irradiación.	El Ti fue incorporado en la capa de HDL con el contenido más bajo (5% en concentración molar), mejorando la eficiencia en la degradación.
(28)	TiO <sub>2</sub> y HDL	Ftalato de dimetilo (DMP)	Lámpara UV 8 W, 365 nm, carga catalizador= 2 g/L, C <sub>0</sub> =10 mg/L, reducción de C <sub>0</sub> =100% en 8 horas de irradiación, HDL Mg/Al=4.	Atribuido a que el HDL trabajó como un adsorbente eficaz para el DMP. Los grupos hidroxilo externos del HDL originaron a una mayor producción de radicales hidroxilo.
(54)	Óxidos mixtos de HDL Mg/Al	Clorofenol y p-cresol	Lámpara UV 254 nm, carga catalizador= 1 g/L, C <sub>0</sub> =80 mg/L, reducción de C <sub>0</sub> =80% y 100% en 7 y 5 horas de irradiación, HDL Mg/Al=4.	Aunque los HDL Mg-Al no son semiconductores, su fotoactividad se explicó por una fotoexcitación que produce una movilidad de cargas en la estructura laminar, induciendo la formación de defectos fotoactivos.
(55)	Caolinita - TiO <sub>2</sub>	Rojo Congo	Lámpara UV 11 W, carga catalizador= 1 g/L, C <sub>0</sub> =40 mg/L, reducción de C <sub>0</sub> =100% en 6 h de irradiación.	El fotocatalizador compuesto mostró mayor capacidad adsorptiva y fotocatalítica, además podía ser separado y recuperado de la solución acuosa fácilmente.
(56)	TiO <sub>2</sub> – montmorillonita	Adsorción y reducción Hg <sup>2+</sup>	Lámpara UV 125 W, carga catalizador= 2 g/L, C <sub>0</sub> =100 mg/L, reducción de C <sub>0</sub> =90% en 90 min. de irradiación, 45 °C, pH= 6.	A diferentes temperaturas la eficiencia aumenta con el incremento de la temperatura observándose una disminución en el proceso de adsorción.
(57)	TiO <sub>2</sub> P25 – montmorillonita	Decabromo-difeniléter	Lámpara mercurio 125 W y 365 nm, carga catalizador= 1.7 g/L, C <sub>0</sub> =200 mg/L, reducción de C <sub>0</sub> =0 mg/L en 180 min. de irradiación.	La eficiencia de eliminación del contaminante aumentó con el porcentaje de TiO <sub>2</sub> P25 inmovilizado (20 y 80%).
(24)	TiO <sub>2</sub> – HZSM-5	Fenol y p-clorofenol	Lámpara mercurio 500 W, carga catalizador= 30 g/L, C <sub>0</sub> =1x10 <sup>-4</sup> y 1x10 <sup>-3</sup> mol/L, reducción de C <sub>0</sub> =0 mol/L en 30 y 180 min. de irradiación.	La interacción de la mezcla mecánica entre la zeolita y el TiO <sub>2</sub> mejora la fotodegradación por que se minimiza el efecto de pantalla.
(58)	CA, SiO <sub>2</sub> y zeolita ZSM-5 con TiO <sub>2</sub> P25	Fenol y clorofenol	Lámpara UV 125 W, Carga catalizador= 0.25 g/L, C <sub>0</sub> =1x10 <sup>4</sup> mol/L, reducción de C <sub>0</sub> 89 % en 120 min. de irradiación, pH=5.	Cantidad óptima de los soportes fue en una proporción en peso 1:1, con CA como la mejor opción.
(59)	CA–nano TiO <sub>2</sub>	Fenol en el agua de mar	Lámpara UV de 8 W, 254 nm, carga catalizador= 1 g/L, C <sub>0</sub> =1 mg/L, reducción del C <sub>0</sub> =0 en 15 min. de irradiación, pH=3.	Iluminación tanto de luz UV y luz solar real. La presencia de C eV.
(60)	Nanotubos de carbón TiO <sub>2</sub>	Rodamina B y nitrobencono	Lámpara UV de 20 W-365 nm, carga catalizador= 5 g/L, C <sub>0</sub> =10 y 50 mg/L, reducción del C <sub>0</sub> =0 en 30 min. de irradiación.	El efecto del área superficial, tamaño de cristal pequeño, los enlaces éster en el compuesto fomentaban la separación de pares e <sup>-</sup> , h <sup>+</sup>
(21)	CA - TiO <sub>2</sub>	Azul de metileno	Lámpara de halógeno, carga catalizador= 0.5 g/L, C <sub>0</sub> =1 x10 <sup>3</sup> mol/L, 10 horas de fase de equilibrio, reducción del COI de 180 a 92 mg/L durante 3 horas de irradiación.	El CA promueve un contacto adecuado entre el catalizador y las partículas de AM.

\* C<sub>0</sub> (concentración inicial del contaminante)

## **1.6. Proceso de adsorción**

La adsorción es un fenómeno de superficie con un mecanismo común para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Cuando una solución que contiene un soluto adsorbible entra en contacto con un sólido con una estructura de superficie altamente porosa, fuerzas de atracción intermoleculares líquido-sólido causan que algunas de las moléculas de soluto de la solución se concentren o depositen en la superficie del sólido. El soluto retenido (en la superficie del sólido) en los procesos de adsorción se llama adsorbato, mientras que, el sólido sobre el que se conserva se conoce como adsorbente. La acumulación del adsorbato sobre la superficie del adsorbente se denomina adsorción. Esto da paso a la creación de una fase adsorbida que tiene una composición diferente a la de la fase del fluido, constituyendo este proceso la base de la separación por la tecnología de adsorción (4,61).

## **1.7. Caracterización de materiales**

### **1.7.1. Área superficial específica (ASE)**

El área superficial específica en un material, corresponde al área superficial total del exterior y a su interior poroso en relación con la masa del sólido (61), una de las técnicas más empleadas para su determinación es mediante la adsorción de gases. La superficie de los sólidos es una región que puede condicionar la interacción del sólido con compuestos orgánicos e intermediarios de oxidación teniendo efectos en el proceso fotocatalítico.

### **1.7.2. Dimensión fractal (D)**

El análisis de una superficie en términos de dimensión fractal es descrita como un parámetro que describe la rugosidad de la superficie. En el rango de tamaño molecular, las superficies de la mayoría de los materiales son fractales, si una parte de un objeto fractal se separa de él y se amplía, dicha parte lucirá igual que el cuerpo original estadísticamente hablando. La medición de la capacidad de llenar el espacio de una curva o superficie es el corazón de la geometría

fractal. La forma conceptualmente más sencilla de lograr esto para una superficie, consiste en cubrir la superficie con una monocapa de moléculas de radio  $r$  y repetir esta operación para diferentes radios  $r$ , si el número  $N(r)$  de las moléculas de la respectiva monocapa crece en el orden  $r^D$  con la disminución de  $r$ , entonces el exponente  $D$  se llama la dimensión (efectiva) de la superficie con  $2 < D < 3$  (62).

### **1.7.3. Difracción por rayos X (DRX)**

Esta técnica estructural se basa en la difracción de los rayos X por los planos reticulares atómicos dentro del cristal del material. El patrón de DRX es una medida de la distancia entre los planos individuales de los átomos en un cristal. Mediante la ley de Bragg se pueden estudiar las direcciones en las que la DRX sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas (31). Los parámetros de celda para los HDL, así como la composición cristalográfica del  $\text{TiO}_2$  y tamaño de cristal, se pueden obtener mediante esta técnica (63–65).

### **1.7.4. Espectroscopía infrarroja (IR)**

Las vibraciones y rotaciones moleculares se pueden producir en algunos compuestos, por la absorción de radiación en la banda infrarroja del espectro electromagnético. La región normal del espectro infrarrojo está situada entre los números de onda de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , que 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 (66).

### **1.7.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)**

La SEM es una técnica que utiliza un haz de electrones para formar una imagen, puede trabajar a una gran profundidad de campo, la cual permite imágenes de alta resolución, que se refiere a

la observación de características morfológicas cercanas en la muestra pudiendo ser examinadas en condiciones particulares a una alta magnificación, su resolución puede llegar hasta el rango de 4 nm (67). El análisis químico por medio de dispersión de energía (EDS) es una técnica de caracterización que se fundamenta en la interacción de los electrones de un 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 penetre el electrón en el átomo, mayor será la cantidad de energía que pierda (rayos X característicos) para volver a su estado fundamental, mediante los rayos X característicos es posible determinar del elemento del que provienen identificando de esta manera los elementos químicos presentes en la muestra (68).

#### **1.7.6. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

La AFM es una técnica que permite estudiar la topografía superficial de una muestra, además de ser una herramienta confiable y precisa para obtener las propiedades de morfología de una muestra, aunado a la facilidad de operación y al relativo bajo costo de los equipos, lo que le ha significado una rápida aceptación en una amplia gama de campos como física, química, biología y la industria (69). Un microscopio de fuerza atómica se compone de una palanca flexible con una punta afilada en su extremo que se utiliza para escanear la superficie de la muestra. La palanca flexible es normalmente de silicio o nitruro de silicio con un radio de punta de curvatura del orden de nanómetros. Cuando la punta se coloca en proximidad a la superficie de una muestra, las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra conducen a una desviación de la palanca flexible pudiéndose medir las fuerzas de contacto mecánico, fuerzas de van der Waals, fuerzas capilares, de enlace químico, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, etc. mediante un sensor que transforma las señales recibidas en imágenes tridimensionales (70).

#### **1.7.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (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 análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes, excepto el H en concentraciones mayores al 0.1% y realizadas en los primeros 10 nm de una superficie. Se puede obtener 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. (71).

## 2. METODOLOGÍA

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de flujo para las actividades realizadas en el desarrollo de esta investigación.

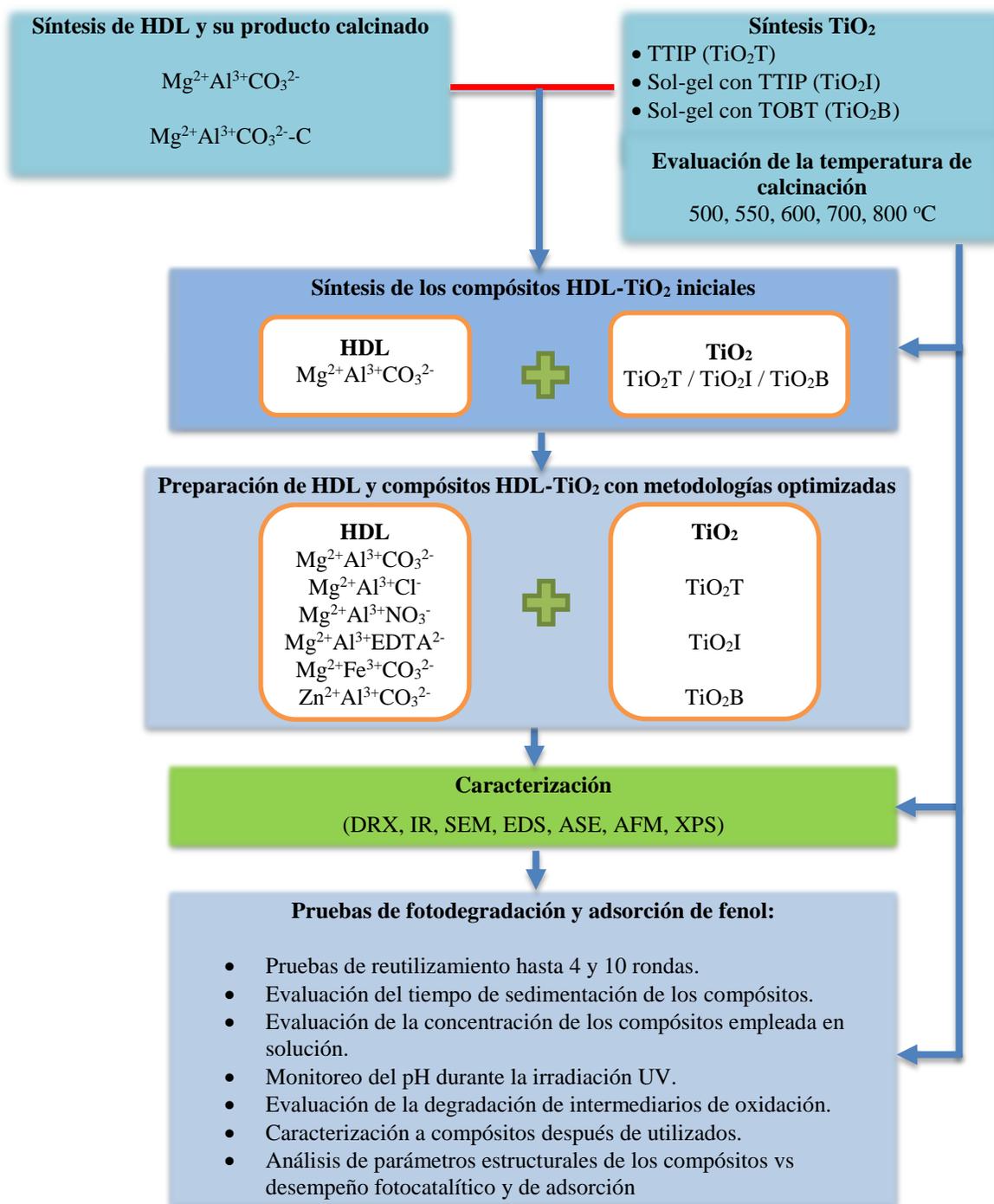


Figura 2.1 Diagrama de flujo de método para el proyecto.

Las actividades durante la primera parte de esta investigación se enfocaron a probar diferentes metodologías en la preparación de los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> a partir de la síntesis de hidrotalcita MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y de tres distintos fotocatalizadores TiO<sub>2</sub> obtenidos de distintos precursores a fin de elegir los procesos que resultaran en mejores rendimientos fotocatalíticos para los compósitos preparados, para posteriormente, en la segunda etapa de la investigación utilizar diferentes tipos de HDL aplicando las metodologías que resultaron más eficientes para la síntesis de compósitos.

## 2.1. Síntesis de materiales

### 2.1.1. Síntesis del HDL Mg<sup>2+</sup>Al<sup>3+</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> por el método sol-gel

La síntesis del HDL por el método sol-gel se describe a continuación (72,73):

En una primera disolución se disuelven 5.72 g de etóxido de magnesio C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>MgO<sub>2</sub> (Aldrich) en 100 mL de etanol CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (Civeq) y se agregan 8.8 mL de HCl al 37.2% (Fermont). Esta disolución se mantiene a 80 °C, a reflujo y con agitación continua hasta la disolución total del etóxido de magnesio.

Se prepara una segunda disolución disolviendo 5.4 g de acetyl acetato de aluminio C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>6</sub> (Aldrich) en 80 mL de etanol, calentando a 40°C, durante 40 minutos manteniendo la agitación continua, posteriormente esta disolución se agrega a la primera disolución preparada por goteo. El pH de la disolución total se mantiene en 10 utilizando hidróxido de amonio NH<sub>4</sub>OH (Baker) 3:1 en agua. Al finalizar se agrega 1 mL de agua. La disolución total se mantiene en reflujo durante 20 horas para la formación del gel. Una vez terminada la agitación del gel, se lava dos veces con etanol utilizando un centrifugador. Las muestras se secaron a 100 °C durante 24 horas (MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y se calcinaron a 550 °C durante 3.5 horas (MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-C).

### 2.1.2. Síntesis del TiO<sub>2</sub>

La síntesis del dióxido de titanio se realizó siguiendo tres metodologías, en la primera se colocaron 10 mL de isopropóxido de titanio (TTIP) Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> al 97% (Sigma) en

agitación mecánica por 30 minutos y posteriormente se calcinó. Las muestras obtenidas se nombraron como  $\text{TiO}_2\text{T-X}$ , donde X denota la temperatura en  $^\circ\text{C}$  empleada en la calcinación.

En la segunda metodología se agregaron 5.25 mL de TTIP en 47 mL de etanol, la mezcla se agitó por 3 horas y se adicionaron 12.25 mL de agua desionizada, dejándose en agitación a  $78^\circ\text{C}$  por 20 horas. El sólido se lavó con agua desionizada por centrifugación, se secó a  $80^\circ\text{C}$  por una hora, el polvo resultante se molió y calcinó. Las muestras obtenidas se referenciaron como  $\text{TiO}_2\text{I-X}$ , donde X denota la temperatura en  $^\circ\text{C}$  empleada en la calcinación.

La tercera metodología en la obtención de  $\text{TiO}_2$  se llevó a cabo siguiendo la síntesis sol-gel (22), para lo cual se mezclaron 90 mL de 1-butanol  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (Sigma-Aldrich) con 120 mL de agua desionizada, ambos reactivos se calentaron a  $70^\circ\text{C}$  a baño maría con agitación continua y un sistema de enfriamiento por reflujo, posteriormente se adicionaron por goteo 45 mL de butóxido de titanio (TOBX)  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$  97% (Sigma-Aldrich), la mezcla se envejeció por 24 horas manteniendo la agitación y temperatura con el sistema de enfriamiento. El sólido resultante se recuperó y se lavó por centrifugación una vez con etanol, se secó por 24 horas a  $100^\circ\text{C}$  y finalmente se calcinó. Las muestras obtenidas se referenciaron como  $\text{TiO}_2\text{B-X}$  donde X denota la temperatura en  $^\circ\text{C}$  empleada en la calcinación.

En todos los casos las temperaturas de calcinación usadas fueron de 500, 550, 600, 700 y  $800^\circ\text{C}$  durante 3.5 horas.

### 2.1.3. Preparación de los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$ iniciales

Los compósitos sintetizados se prepararon siguiendo diferentes métodos (72,73), los cuales se esquematizan en la Figura 2.2. En el primero se pusieron en contacto 9 mL de TTIP con 0.5 g del HDL calcinado, la mezcla se agitó durante 30 minutos en atmosfera de aire. Una vez finalizada la agitación, la mezcla se calcinó a  $550^\circ\text{C}$  durante 3.5 horas ( $\text{MgAlCO}_3\text{-TiO}_2\text{T-0}$ ).

La segunda metodología ( $\text{MgAlCO}_3\text{-TiO}_2\text{I-1}$ ) consistió en la preparación de  $\text{TiO}_2$  siguiendo el procedimiento para la preparación de  $\text{TiO}_2\text{I}$  descrita en el anterior apartado hasta la obtención del polvo seco, 2.0 g de este sólido se agregaron al gel en formación del HDL prosiguiendo con

la etapa de envejecimiento descrita en el punto 2.1.1, al finalizar el sólido se calcinó a 550 °C durante 3.5 horas.

El tercer método ( $MgAlCO_3^{2-}TiO_2I-2$ ) es similar al anterior, la variante es que en la preparación de  $TiO_2I$ , la disolución de TTIP con etanol después de agregar el agua se mezcló por goteo con el gel del HDL en las mismas proporciones que las empleadas en el anterior método, manteniéndose la agitación a 78 °C por 20 horas. La mezcla se agitó en un baño ultrasónico por 2 horas, posteriormente se centrifugó, el sólido se lavó con agua desionizada, se secó a 100 °C por 24 horas y se calcinó a 550 °C durante 3.5 horas.

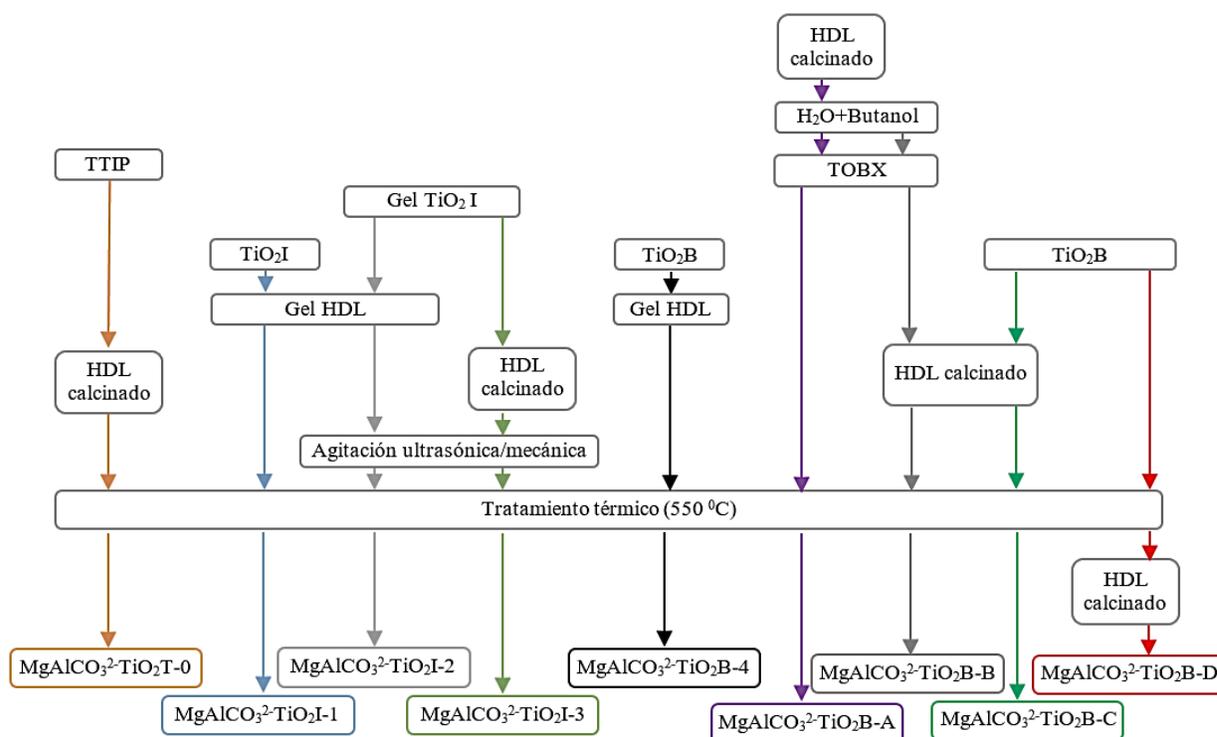


Figura 2.2 Diagrama de flujo en la síntesis de compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>.

En el cuarto método ( $MgAlCO_3^{2-}TiO_2I-3$ ), durante la preparación de  $TiO_2I$ , la solución de TTIP, etanol y agua después de mantenerse en agitación a 78 °C por 24 horas se le agregó 2.0 g de polvo HDL calcinado y se agitó durante 2 horas con agitador magnético y posteriormente 1 hora más en baño ultrasónico. El sólido se centrifugó, se secó a 100 °C por 24 horas y posteriormente se calcinó a 550 °C durante 3.5 horas.

La muestra  $MgAlCO_3^{2-}TiO_2B-4$  se obtuvo de manera análoga a la  $MgAlCO_3^{2-}TiO_2I-1$  en donde 2.0 g de  $TiO_2B$  obtenido por la metodología sol-gel con TOBX se adicionó al gel generado

durante la preparación del HDL, posteriormente se continuó con la metodología para dicha síntesis. Al finalizar el sólido se calcinó por 3.5 horas a 550 °C.

Tomando como base la metodología descrita en el inciso 2.1.2 para la síntesis de TiO<sub>2</sub>B se probaron dos momentos para agregar los óxidos mixtos derivados del HDL calcinado durante la síntesis del TiO<sub>2</sub>B; primero, directamente en la mezcla de H<sub>2</sub>O con butanol (MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>TiO<sub>2</sub>B-A) y segundo, después de agregado el reactivo TOBX (MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>TiO<sub>2</sub>B-B) para posteriormente continuar con el procedimiento descrito para TiO<sub>2</sub>B. Un método alternativo consistió en la mezcla en etanol de los polvos de TiO<sub>2</sub>B y HDL calcinado durante 3 horas con agitación magnética vigorosa, la pasta resultante se secó a 100 °C durante 2 horas y posteriormente se calcinó a 550 °C por espacio de 3.5 horas (MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>TiO<sub>2</sub>B-C). Para la muestra (MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>TiO<sub>2</sub>B-D), los polvos del TiO<sub>2</sub> sol-gel con TOBX (TiO<sub>2</sub>B) después de aplicado tratamiento térmico y del HDL calcinado se mezclaron en etanol durante 3 horas con agitación magnética vigorosa, la pasta resultante se secó a 100 °C durante 2 horas. En el caso de las últimas cuatro metodologías descritas se probaron diferentes proporciones HDL-TiO<sub>2</sub>B resultando la más efectiva fotocatalíticamente la relación HDL-TiO<sub>2</sub>B 1.0:1.3 M.

#### 2.1.4. Preparación de los HDL Mg<sup>2+</sup>Al<sup>3+</sup>Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>Al<sup>3+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Mg<sup>2+</sup>Al<sup>3+</sup>EDTA<sup>2-</sup>

Los HDL con los distintos aniones interlaminares (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y EDTA<sup>2-</sup>), se obtuvieron de manera análoga a la síntesis descrita en el punto 2.1.1, preparando una primera disolución (A), para lo cual se disolvió con calentamiento 5.72 g de etóxido de magnesio (Aldrich) en 100 mL de etanol y cuando la temperatura alcanzó los 60 °C en la solución, se adicionaron en 30 minutos 8.8 mL de HCl al 37.2% (Fermont). Ésta disolución se mantuvo a 80 °C, a reflujo y con agitación continua hasta la disolución completa del etóxido de magnesio.

La segunda disolución (B) para el HDL sol-gel sintetizado con Cl<sup>-</sup> como anión interlaminar (74), se preparó pesando 2.23 g de cloruro de aluminio AlCl<sub>3</sub> (Aldrich) y disolviéndose en 14.82 mL de agua destilada previamente descarbonatada (mediante hervor y flujo de N<sub>2</sub>).

Para el caso del HDL sol-gel sintetizado con NO<sub>3</sub><sup>-</sup> como anión interlaminar (74), la solución (B) se preparó con 6.25 g de nitrato de aluminio Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Fermont), en 40.79 mL de agua destilada y descarbonatada por medio de ebullición y flujo de N<sub>2</sub>.

Para obtener un HDL-EDTA por la vía sol-gel con  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  como precursor, la solución B se preparó (como en el HDL con anión  $\text{Cl}^-$ ) pesando 2.23 g de cloruro de aluminio  $\text{AlCl}_3$  (Aldrich) disolviéndose en 14.82 mL de agua.

Para este grupo de HDL, en todos los casos la solución B se agregó por goteo (4 mL/min) a la solución A (relación molar  $\text{Mg/Al}=3$ ). El pH de la mezcla se ajustó a 10 utilizando una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Herschi) 3:1 en agua agregándose adicionalmente, al finalizar, 1 mL de agua. La solución se mantuvo en reflujo con agitación constante durante 20 horas. Una vez terminada la agitación del gel se lavó dos veces con etanol utilizando un centrifugador y solamente en el caso específico del HDL con anión EDTA se lavó adicionalmente dos veces con agua desionizada y la pasta resultante se colocó en suspensión en 100 mL de agua a la cual fue goteada (4 mL/min) una disolución preparada con 1.56 g de EDTA sal disódica  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) con 67.38 mL de agua ajustando el pH de la mezcla a 5.5 mediante la adición de  $\text{HCl}$ . La solución resultante permaneció nuevamente en agitación durante 20 horas a  $75^\circ\text{C}$ , posteriormente, el gel se lavó dos veces con agua utilizando un centrifugador.

En todos los casos la pasta obtenida después del proceso del lavado, se secó durante 24 horas a  $80^\circ\text{C}$  en una estufa, referenciándose las muestras como  $\text{MgAlCl}_3^-$ ,  $\text{MgAlNO}_3^-$  y  $\text{MgAlEDTA}^2-$ . Los sólidos resultantes se calcinaron a  $550^\circ\text{C}$  durante 3.5 horas ( $\text{MgAlCl}_3^-$ -C,  $\text{MgAlNO}_3^-$ -C y  $\text{MgAlEDTA}^2$ -C). Durante todas las síntesis se bombeó  $\text{N}_2$  y se utilizó agua desionizada previamente descarbonatada (mediante hervor y flujo de  $\text{N}_2$ ) para minimizar la incorporación de  $\text{CO}_2$  atmosférico a la estructura del HDL.

### 2.1.5. Síntesis de los HDL $\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{CO}_3^{2-}$ y $\text{Zn}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{CO}_3^{2-}$

Para obtener un HDL por la vía sol-gel con  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  como cationes laminares, se siguió el procedimiento descrito a continuación:

5.72 g de etóxido de magnesio se disolvieron con calentamiento en 100 mL de etanol y cuando la temperatura alcanzó los  $60^\circ\text{C}$  en la solución, se adicionó en un lapso de 60 minutos 8.8 mL de  $\text{HCl}$  al 37.2%. Ésta disolución se mantuvo a  $80^\circ\text{C}$ , con reflujo y con agitación continua hasta la disolución completa del etóxido de magnesio.

Por otra parte, se preparó una solución acuosa pesando 6.74 g de nitrato férrico  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Meyer) disolviéndose en 80 mL agua y se agregó gota a gota (3 mL/min) a la primera solución (relación molar Mg/Fe=3). El pH de la mezcla se ajustó a 10 utilizando una disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Herschi) 3:1 en agua agregándose adicionalmente al finalizar 1 mL de agua. La solución se mantuvo en reflujo con agitación constante durante 20 horas a 75 °C. Una vez terminada la agitación del gel se lavó con agua desionizada en 4 ocasiones utilizando un centrifugador, las muestras se secaron durante 24 horas a 100 °C en una estufa ( $\text{MgFeCO}_3^{2-}$ ) y se calcinaron a 550 °C durante 3.5 horas ( $\text{MgFeCO}_3^{2-}$ -C).

El HDL sol-gel sintetizado con  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  como cationes laminares se preparó de la siguiente manera (75):

15.84 g de acetilacetonato de zinc  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) se disolvieron en 400 mL de etanol manteniendo una temperatura de 4 °C en la solución y se adicionaron (en un lapso de 60 minutos) 11 mL de HCl al 37.2% para la disolución completa del acetilacetonato de zinc.

Una segunda solución es preparada conteniendo 4.12 g de isopropóxido de aluminio  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$  (Aldrich) en 100 mL de etanol (relación molar Zn/Al=3) disolviéndose por la adición (en 30 min) de 5 mL de HCl al 37.2%, a continuación, la solución de zinc es goteada (4 mL/min) a la de aluminio manteniendo en la solución resultante agitación y temperatura de 4 °C. Posteriormente, 3 horas después el pH de la mezcla se ajustó a 10 agregando por goteo (2 mL/min) una disolución de NaOH 1 M. La solución se mantuvo con agitación y a la temperatura de 4 °C durante 15 horas. El gel resultante se lavó cuatro veces con etanol y 3 veces más con agua desionizada utilizando un centrifugador. Las muestras se secaron durante 24 horas a 80 °C en una estufa ( $\text{ZnAlCO}_3^{2-}$ ) y se calcinaron a 550 °C durante 3.5 horas ( $\text{ZnAlCO}_3^{2-}$ -C).

#### 2.1.6. Síntesis de los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> con las condiciones óptimas

Considerando los rendimientos fotocatalíticos del grupo de compósitos preparados y siguiendo las metodologías descritas en el apartado 2.1.3, se eligieron tres metodologías representativas de los distintos fotocatalizadores sintetizados ( $\text{TiO}_2\text{T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{I}$  y  $\text{TiO}_2\text{B}$ ) para ser utilizadas con los distintos HDL preparados. Las metodologías seleccionadas fueron con las que se obtuvieron los compósitos  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{T-0}$ ,  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-1}$  y  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-D}$ , quedando

referidos los nuevos compósitos con la notación siguiente:  $M^{2+}M^{3+}A^{n-}TiO_2Y$  donde  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  y  $A^{n-}$  denotan los cationes y el anión empleados en la síntesis del HDL, mientras “Y” hace referencia la metodología empleada en la síntesis del fotocatalizador ( $TiO_2T$ ,  $TiO_2I$  y  $TiO_2B$ ).

## **2.2. Caracterización de materiales**

### **2.2.1. Área superficial específica (ASE)**

El pretratamiento de las muestras se realizó a 150 °C durante 12-48 horas para eliminar gases y/o vapores adsorbidos físicamente antes de las mediciones. Posteriormente las muestras se trasladaron a un equipo BEL SORP Max para la determinación del área superficial con  $N_2$  a 77 K. Con los datos obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se determinó la dimensión fractal (D) de los sólidos sintetizados (72).

### **2.2.2. Difracción de rayos X (DRX)**

Se utilizó un difractómetro Bruker Discover D8 ( $Cu\ \alpha\ \lambda=1.54\ \text{Å}$ ), intensidad de 20 mA, voltaje de 35 kV, velocidad de barrido de  $10^\circ(2\theta)/\text{min}$  y en un intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$ . Los productos se identificaron utilizando el software Diffrac Suite Eva y la base de datos PDF (Powder Diffraction File). Se determinaron los parámetros de la estructura y el tamaño promedio de los cristales de los materiales utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (76); asimismo, se calculó el porcentaje de las fases cristalinas del  $TiO_2$  mediante la ecuación de Spurr y Myers (65).

### **2.2.3. Espectroscopía de infrarrojo (IR)**

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

#### **2.2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)**

Se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 5900 LV operado a 20 keV con electrones secundarios y retrodispersados. Las muestras en polvo previamente se colocaron sobre una cinta de carbono y fueron recubiertas con Au a bajo vacío durante 60 segundos utilizando un equipo Denton Desk II. Para realizar el análisis químico elemental se utilizó una sonda para EDS, marca Oxford montada sobre el microscopio electrónico de barrido.

#### **2.2.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

El análisis de la superficie de los materiales por la técnica AFM se realizó en un equipo Oxford Asylum Research Cypher AFM en aire y a temperatura ambiente, en modo de no contacto, con una punta de Si de radio 10 nm, con frecuencias de resonancia de 180 a 240 khz, las mediciones se realizaron en un área de 500 x 500 nm.

#### **2.2.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Se realizó en un equipo Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer, usando la línea de radiación  $K\alpha$  del Al en modo estándar, con 10 escaneos, un tamaño de punto de 400  $\mu\text{m}$ , energía de paso de 200 a 2000 eV y un tamaño de la energía por paso de 1.0 eV.

### **2.3. Pruebas de degradación fotocatalítica y adsorción de fenol**

Se preparó una solución de fenol  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  (Baker) ( $C_0=10\text{ mg/L}$ ) de 200 mL a la cual se le agregó cada uno de los materiales sintetizados ( $C_{\text{material}}=1\text{ g/L}$ ) y una solución sin ningún material para determinar la reacción fotocatalítica. Una vez hecho el contacto, la mezcla se agitó y se le bombeó aire durante 20 minutos para hidroxilar el material y alcanzar el equilibrio de adsorción (77). Enseguida la mezcla se irradió con una lámpara UV UVS-18 EL ( $\lambda=254\text{ nm}$ , 8 w) durante 120 minutos manteniendo la agitación y el bombeo de aire. Se tomaron alícuotas de 2.5 mL a los 0, 5, 10, 30, 50, 80 y 120 minutos de irradiación monitoreando el valor del pH durante el proceso.

Para determinar el grado de adsorción en las muestras se siguió el procedimiento anteriormente descrito prescindiendo de la radiación con la lámpara UV además de la luz visible.

En las pruebas de evaluación de la concentración del fotocatalizador se emplearon los materiales en cantidades de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 g/L, posteriormente se siguió la metodología previamente mencionada de las pruebas de fotodegradación.

Para determinar la vida útil de los compósitos, se realizaron experimentos de fotodegradación utilizando primero en 4 ciclos continuos cada uno de los materiales sin completar la concentración original de material (1.0 g/L) y posteriormente en 10 ciclos de reutilización complementando la cantidad de sólido perdido durante la toma de las alícuotas. Los ciclos de fotodegradación se realizaron como se describe anteriormente, una vez terminado un ciclo, el material se recuperó de la solución por sedimentación y se inició un nuevo ciclo de fotodegradación con una nueva solución de fenol ( $C_0 = 10$  mg/L) hasta completar el total de rondas de radiación.

Todos los experimentos se realizaron en ausencia de luz solar y sin variación externa del pH para evitar condicionar el desempeño fotocatalítico y de adsorción de los materiales por este factor. Las concentraciones remanentes de fenol en las alícuotas tomadas se determinaron por espectrofotometría UV-Vis ( $\lambda = 510$  nm) utilizando el método de la 4-aminoantipirina (37).

Se cuantificó la turbiedad de la solución al término de 120 minutos de irradiación UV con el fin de dar mayores argumentos a la reutilización de los compósitos, empleando para ello un nefelómetro AQ4500 Thermo Scientific. Además, se efectuaron pruebas de fotodegradación para determinar la capacidad fotodegradativa de los compósitos sobre el fenol y sus intermediarios de oxidación durante 24 horas a través de espectrofotometría UV-Vis realizando un barrido de 190 a 1100 nm en las alícuotas tomadas a los 0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 y 20 horas de radiación UV durante los experimentos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización de materiales

##### 3.1.1. Área superficial específica (ASE)

##### 3.1.1.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> iniciales

Las propiedades texturales de un fotocatalizador afectan su contacto con el fenol, el proceso de degradación fotocatalítica heterogénea tiene mejores rendimientos en fotocatalizadores con alta área superficial y volumen de poro, lo cual amplía la probabilidad de que las moléculas del contaminante y de sus intermediarios de oxidación entren en contacto directo con los huecos fotogenerados, pudiendo aumentar de esta forma el proceso de fotodegradación (2). En la Tabla 3.1 se presentan los resultados del análisis textural de los sólidos sintetizados en la primera etapa de la investigación, incluyendo el HDL MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, su producto calcinado, los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub> y el grupo de compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> iniciales.

Tabla 3.1 Análisis textural de los materiales iniciales.

<i>Muestra</i>	<i>ASE (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Vol. total de poro (cm<sup>3</sup>/g) (x10<sup>-2</sup>)</i>	<i>Diam. medio de poro (nm)</i>
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	87.09	16.85	7.74
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	120.19	24.82	8.26
TiO <sub>2</sub> T-550	1.48	0.30	8.16
TiO <sub>2</sub> I-550	62.99	17.96	11.40
TiO <sub>2</sub> B-550	54.61	11.33	8.30
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> T-0	70.44	17.52	9.95
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> I-1	91.10	21.53	9.45
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> I-2	89.95	20.31	9.03
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> I-3	113.70	26.02	9.15
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-4	65.08	11.30	6.95
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-A	79.98	18.40	9.20
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-B	78.93	18.26	9.25
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-C	51.28	14.80	11.54
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-D	45.29	11.12	9.82

Las isotermas obtenidas para los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> preliminares (Figura 3.1), corresponden al tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (78). En la isoterma tipo IV, la adsorción se produce en multicapas y se refleja en una zona central de la isoterma ascendente a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido, al llegar a presiones cercanas a la presión de saturación, la pendiente de la isoterma disminuye hasta que llega al equilibrio.

Además, este tipo de isothermas se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa (79).

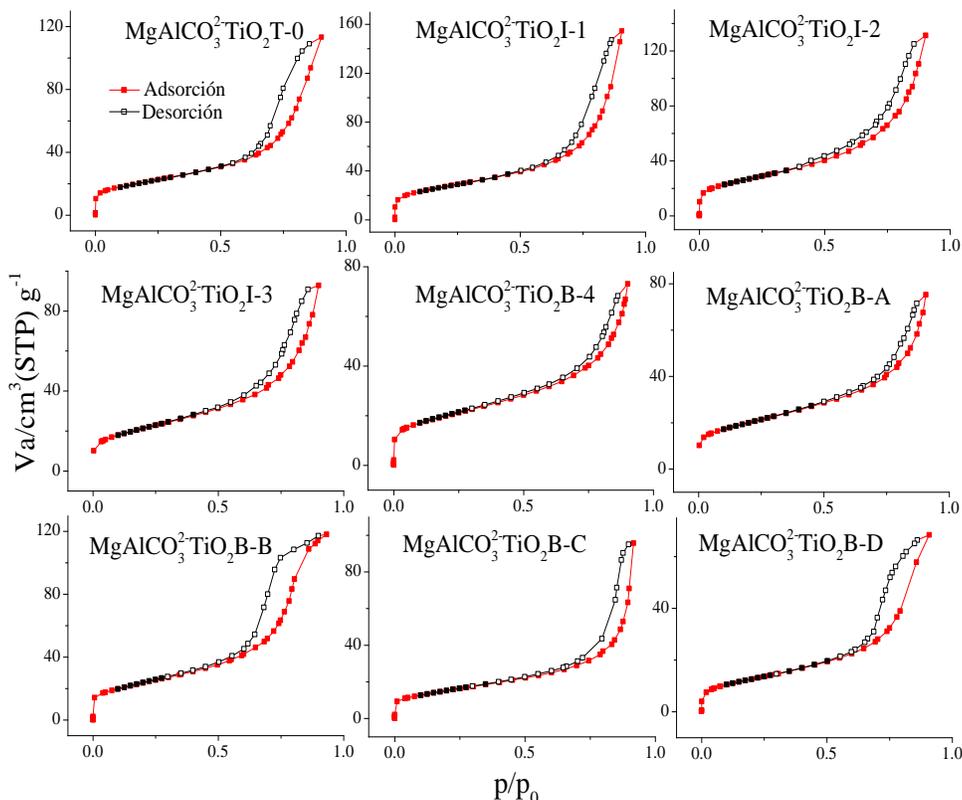


Figura 3.1 Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para compósitos iniciales HDL-TiO<sub>2</sub>.

El ciclo de histéresis se debe a la condensación en capilares de forma irregular, básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la zona de menor diámetro de poro.

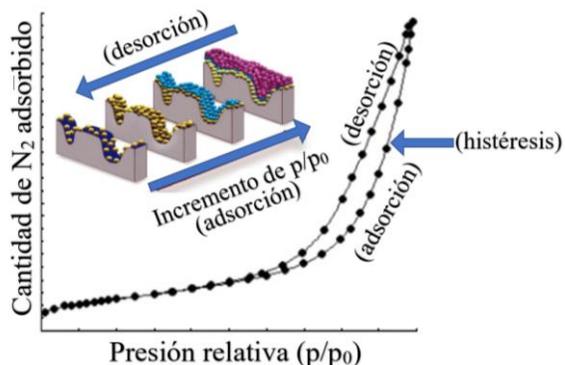


Figura 3.2 Proceso de fisisorción de N<sub>2</sub> para la determinación del área superficial específica.

Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis. En la Figura 3.2 se esquematiza el proceso de fisisorción de  $N_2$  por el cual se determina el área superficial específica de las muestras.

El ciclo de histéresis que presentan las isothermas de los materiales analizados en este primer grupo se asocian al tipo H3 la cual está relacionada con el llenado y vaciado del poro por condensación capilar, este tipo de histéresis es usualmente encontrada en materiales que forman agregados de partículas los cuales indican la presencia de poros en forma de hendiduras (78) propio de los materiales laminares como los HDL (80).

A partir de las isothermas, se calculan los parámetros texturales de los compósitos (el área superficial BET, el volumen total y diámetro medio de poro) los cuales se muestran también en la Tabla 3.1. El HDL sintetizado presenta un área superficial de  $87.09 \text{ m}^2/\text{g}$  mientras que el tratamiento térmico en este material origina un aumento a  $120.19 \text{ m}^2/\text{g}$  atribuido al aumento de volumen de poro por el tratamiento térmico y a la formación de la fase periclusa en el material (52). Para el caso de los fotocatalizadores, el  $TiO_2T-550$  presenta un área superficial baja ( $1.48 \text{ m}^2/\text{g}$ ), atribuido al efecto del tratamiento térmico directo al TTIP, el cual conduce a la formación de aglomerados y de partículas de mayor tamaño que reducen el área superficial (81), mientras que para las muestras  $TiO_2I-500$  y  $TiO_2B-550$  poseen mayores áreas superficiales ( $62.99$  y  $54.61 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente) asociados con la metodología de síntesis sol-gel empleada para estos fotocatalizadores la cual produce partículas de tamaño nanométrico incrementando de esta forma el área superficial de estos materiales.

En cuanto a los compósitos sintetizados, los resultados muestran que las mayores áreas superficiales se obtienen con los materiales en los que la mezcla de los componentes HDL y  $TiO_2I$  se realiza directamente durante la síntesis sol-gel de alguno de los componentes generando partículas de menor tamaño (82), en contraste las muestras donde se emplea  $TiO_2B$  presentan menores áreas superficiales, siendo menores aun en los procesos en los que la mezcla de los componentes se realizó en fase sólida, como ocurre en a  $MgAlCO_3^2-TiO_2B-C$  y  $MgAlCO_3^2-TiO_2B-D$ . Los resultados de volumen total de poro están en relación directa con los de área superficial mostrando diferencias proporcionales. El diámetro medio de poro de las muestras se encuentra en el rango de  $6.95$  a  $11.54 \text{ nm}$  asociado a materiales mesoporosos ( $2 \text{ nm} < \text{diámetro medio de poro} < 50 \text{ nm}$ ) (61) y su tamaño es independiente de los parámetros anteriores.

En general, se puede observar que las características texturales de los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> dependen por un lado del método de síntesis empleado y del tipo de fotocatalizador TiO<sub>2</sub> usado para la síntesis, originando cambios en el arreglo y en el empaquetamiento que adquiere cada uno de los materiales.

### 3.1.1.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> optimizados

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados del análisis textural de los sólidos sintetizados incluyendo los distintos HDL, sus productos calcinados y los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>

Tabla 3.2 Análisis textural para para HDL, HDL calcinados y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>.

<i>Muestra</i>	<i>ASE (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Vol. total de poro (cm<sup>3</sup>/g) (x10<sup>-2</sup>)</i>	<i>Diámetro medio de poro (nm)</i>
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	87.09	16.85	7.74
MgAlCl <sup>-</sup>	37.90	8.22	8.68
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.35	3.09	8.04
MgAlEDTA <sup>2-</sup>	21.00	2.71	5.16
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	50.95	11.50	9.03
ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	169.51	17.33	4.09
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	120.19	24.82	8.26
MgAlCl <sup>-</sup> -C	131.02	44.29	13.52
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -C	129.52	34.34	10.61
MgAlEDTA <sup>2-</sup> -C	163.98	42.05	10.25
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	29.54	4.24	5.74
ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	43.22	9.39	8.69
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> B	45.29	11.12	9.82
MgAlCl <sup>-</sup> -TiO <sub>2</sub> B	39.08	10.44	10.69
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -TiO <sub>2</sub> B	38.84	9.93	10.22
MgAlEDTA <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> B	49.70	14.85	11.95
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> B	49.34	15.53	12.59
ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> B	47.53	12.27	10.33

El ciclo de histéresis que presentan las isotermas (Figura 3.3) para los HDL MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y MgFeCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se asocian al tipo D (H3) representativo de las geometrías de capilares en forma de lámina de anchuras variables abiertos por los dos lados, mientras que para los HDL MgAlCl<sup>-</sup>, MgAlNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, MgAlEDTA<sup>2-</sup> y ZnAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> la condensación capilar se asocia al tipo B (H2) la cual se presenta con una rama de desorción con una pendiente muy pronunciada a presiones intermedias y que también se asocia a capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas y mayor distribución en el tamaño de poro. Estos tipos de histéresis son usualmente

encontrados en materiales que forman agregados de partículas los cuales indican la presencia de poros en forma de rendijas característicos de los HDL (79,80).

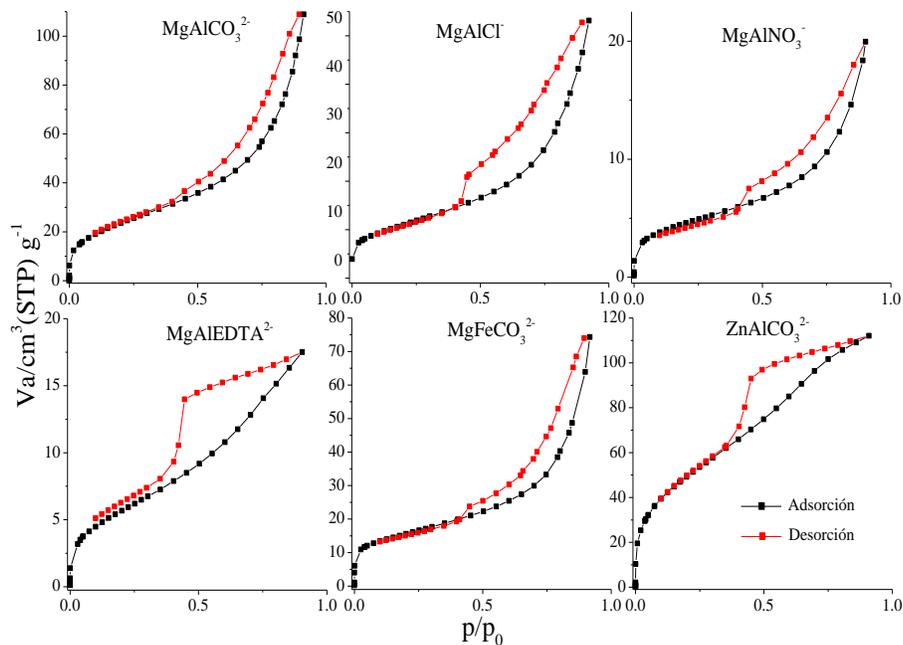


Figura 3.3 Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para los HDL.

Por otra parte, los ciclos de histéresis que presentan las isothermas para los HDL calcinados en la Figura 3.4 se vinculan todos con el tipo D (H3) representativo de capilares en forma laminar de anchuras variables producto de la perdida de los componentes interlaminares por la calcinación de los HDL, resaltando una menor área en el ciclo de histéresis para  $MgFeCO_3^{2-}$  lo que implica una menor distribución en el tamaño de poros en esta muestra a diferencia del resto de los HDL calcinados.

Para el caso de los compósitos HDL- $TiO_2$  las isothermas que se presentan en la Figura 3.5 indican que todos estos materiales presentan una condensación capilar relacionada al tipo D (H3) indicativo de capilares en forma laminar y de anchura variable.

Los parámetros texturales de los compósitos (el área superficial BET, el volumen total y diámetro medio de poro) los cuales se muestran en la Tabla 3.2. Los HDL sintetizados en general presentan menores áreas superficiales en comparación de los HDL con tratamiento térmico, a excepción de  $MgFeCO_3^{2-}$ -C y  $ZnAlCO_3^{2-}$ -C en donde la reducción del área superficial es atribuida a la reducción de volumen de poro por el tratamiento térmico y a la presencia de óxidos

de Fe y Zn los cuales presentan menores áreas superficiales en comparación con los óxidos de Mg y Al (52).

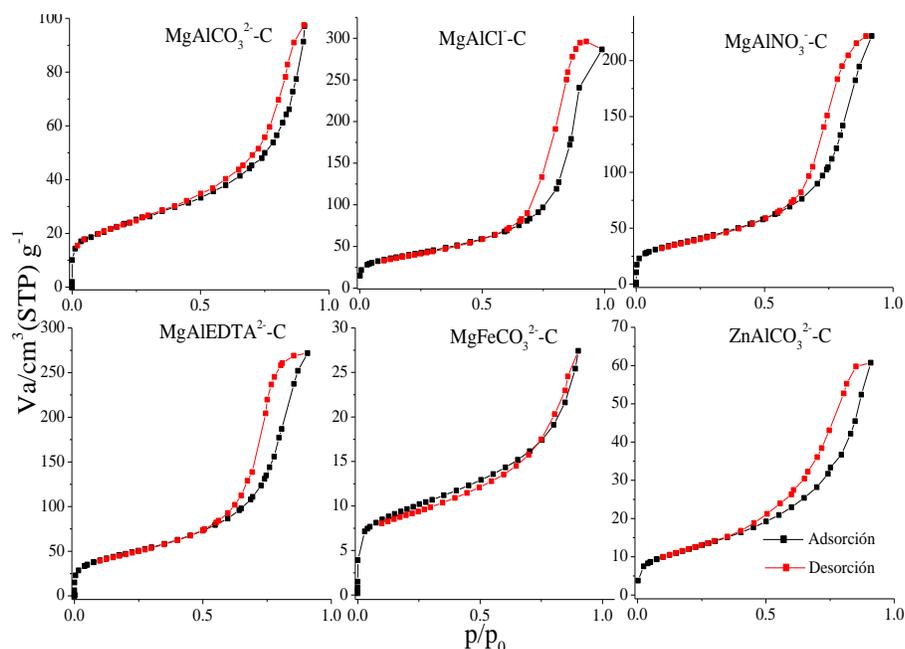


Figura 3.4 Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los HDL calcinados.

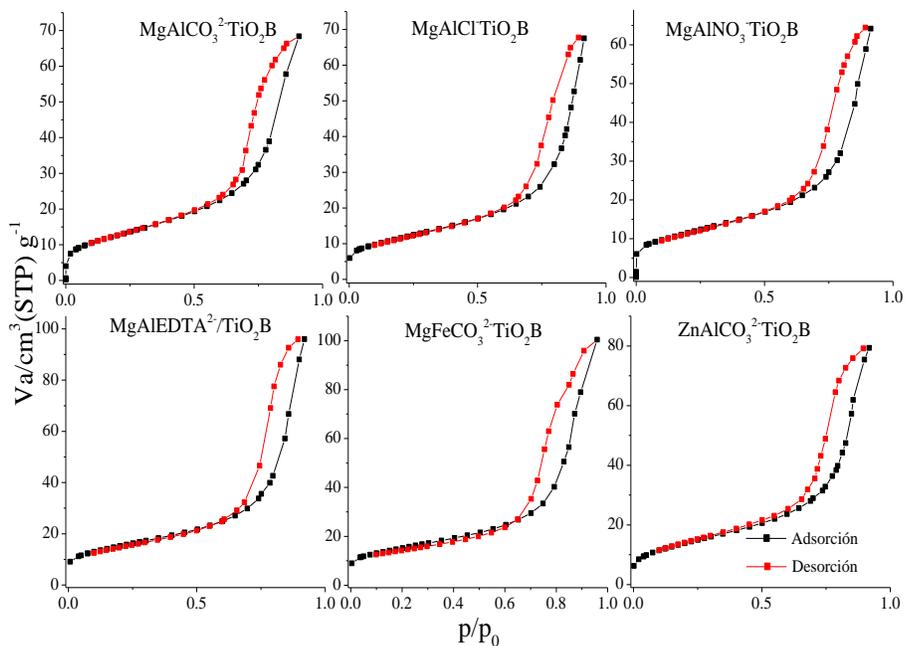


Figura 3.5 Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>.

En cuanto a los compósitos sintetizados, los resultados muestran una menor variación en las áreas superficiales de estos materiales que van en el rango de 38.84-49.70 m<sup>2</sup>/g producto del mayor aporte del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>B en el compósito. Los resultados de volumen total de

poro están en relación directa con los de área superficial mostrando diferencias proporcionales. El diámetro medio de poro de las muestras se encuentra en el rango asociado a materiales mesoporosos ( $2 \text{ nm} < \text{diámetro medio de poro} < 50 \text{ nm}$ ) (61) y su tamaño es independiente de los parámetros anteriores. Asimismo, de nueva cuenta todas las isothermas presentadas para este segundo grupo de materiales corresponden al tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (61) característico de materiales con estructura porosa (79).

### 3.1.2. Determinación de la dimensión fractal (D)

#### 3.1.2.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> iniciales

La magnitud de la dimensión fractal es relevante para varios procesos fisicoquímicos (adsorción, adhesión, difusión superficial y catálisis) ya que define la heterogeneidad estructural de un sólido la cual influye en la manera en que interacciona con otras sustancias (83). Una opción fiable para determinar la dimensión fractal de un material es a través de los datos obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La dimensión fractal  $D$  puede determinarse directamente por medio de la teoría de adsorción en multicapa de Frenkel–Halsey–Hill (FHH) (62) siguiendo la ecuación:

$$\ln\left(\frac{V}{V_m}\right) = K + a * (\ln(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right))) \quad (3.1)$$

Donde  $V$  es el volumen del gas en condiciones estándar de temperatura y presión,  $V_m$  es el volumen de la monocapa,  $p$  es la presión de equilibrio y  $p_0$  es la presión de saturación del adsorbato. Al graficar  $\ln\left(\frac{V}{V_m}\right)$  contra  $\ln(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right))$ , la pendiente  $a$  toma el valor de  $(D-3)/3$  cuando las fuerzas dominantes durante el proceso de adsorción en la interfase sólido-gas son la de Van der Waals (baja cobertura) y la pendiente obtenida es mayor a  $-1/3$ . Por otro lado, la pendiente  $a$  es considerada como  $D-3$  cuando la interfase es controlada por la tensión gas-líquido (fuerza de capilaridad o alta cobertura), provocando que la interfase se aleje de la superficie, lo que reduce el área de interfase y la pendiente obtenida es menor a  $-1/3$ , pudiendo de esta forma calcular el valor de la dimensión fractal (84).

Como alternativa para el cálculo de la dimensión fractal, se emplea la ecuación propuesta por Mahnke-Mogel (85).

$$\log \left( \frac{V}{Vm} * \frac{1 - \left(\frac{p}{p_0}\right) + C}{C} \right) = K + \alpha * \left( -\log \left( 1 - \frac{p}{p_0} \right) \right) \quad (3.2)$$

Donde  $C$  es un parámetro obtenido del método BET que proporciona una indicación de la fuerza de la interacción adsorbente-adsorbato que se considera como:

$$C = e^{\left(\frac{q_1 - q_L}{R \cdot T}\right)} \quad (3.3)$$

Donde  $q_1$  es el calor de adsorción de la primera capa,  $q_L$  es el calor de licuefacción del adsorbente,  $q_1 - q_L$  es el calor neto de adsorción,  $R$  es la constante de los gases = 8,314 J/mol·K,  $T$  es la temperatura absoluta en K.

Graficando  $\log \left( \frac{V}{Vm} * \frac{1 - \left(\frac{p}{p_0}\right) + C}{C} \right)$  contra  $-\log \left( 1 - \frac{p}{p_0} \right)$  la pendiente resultante toma el valor de  $\alpha = 3 - D_2$  pudiendo de esta forma determinar el valor  $D_2$  relativo a la dimensión fractal. Como ya se comentó, la magnitud de la dimensión fractal ( $D$ ) muestra el grado de rugosidad o irregularidad de la superficie de un sólido, exhibiendo dimensiones geométricas en el rango  $2 \leq D \leq 3$ ; donde  $D=2$  es para superficies perfectamente lisas o regulares, los valores intermedios de  $D$  se asignan para superficies irregulares, mientras que  $D=3$  para superficies altamente irregulares o rugosas (86).

La técnica de adsorción empleada revela la existencia de propiedades fractales, el cálculo de la dimensión fractal se realizó utilizando los datos de las isothermas de adsorción. Los resultados de los cálculos de la dimensión fractal se incluyen en la Tabla 3.3. La presencia del ciclo de histéresis en las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los compósitos analizados implica la presencia del fenómeno de condensación capilar lo que sugiere que la ecuación (3.1) con  $a = D_1 - 3$  resulta la más apropiada para emplearse en el cálculo de la dimensión fractal.

Además, esta afirmación se refuerza al encontrar que el rango de las pendientes obtenidas es más pequeño que  $-1/3$ , indicando además que la adsorción de  $N_2$  sobre los compósitos se da en multicapas, predominando la tensión gas-líquido durante el proceso de adsorción.

Los valores  $D_1$  y  $D_2$  obtenidos mediante ambos procedimientos se encuentran en el rango de 2.11 a 2.47 indicando teóricamente que la geometría superficial de estos materiales tiende entre la ligera e intermedia rugosidad en su superficie, aunado al carácter mesoporoso de las muestras

analizadas. Asimismo, de la Tabla 3.1, se observa que los valores de área superficial, volumen total y diámetro medio de poro son independientes de los valores  $D_1$  y  $D_2$  calculados.

Tabla 3.3 Determinación de la dimensión fractal ( $D_i$ ) para materiales iniciales.

Muestra	$a$	$D_1$	$\alpha$	$D_2$
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.5782	2.42	0.6263	2.37
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	-0.5998	2.40	0.6330	2.37
TiO <sub>2</sub> T-550	-0.6302	2.37	0.6813	2.32
TiO <sub>2</sub> I-550	-0.7607	2.24	0.7659	2.23
TiO <sub>2</sub> B-550	-0.6679	2.30	0.6854	2.31
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> T-0	-0.8916	2.11	0.8425	2.16
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> I-1	-0.8236	2.18	0.7552	2.24
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> I-2	-0.6565	2.34	0.7278	2.27
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> I-3	-0.6412	2.36	0.6670	2.33
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-4	-0.5255	2.47	0.5685	2.43
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-A	-0.5418	2.46	0.5494	2.45
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-B	-0.8943	2.11	0.8738	2.13
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-C	-0.5946	2.41	0.6166	2.38
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B-D	-0.8744	2.13	0.8382	2.16

$a$  y  $\alpha$  son los valores de las pendientes de las ecuaciones linealizadas para la determinación de  $D_1$  y  $D_2$  respectivamente.

En el caso de las gráficas linealizadas obtenidas de los datos de adsorción de N<sub>2</sub> (Figura 3.6) y de acuerdo a la Tabla 3.3, la ecuación (3.1) es válida en el rango  $-3.0 < \ln(\ln(p_0/p)) < -1.0$  (84).

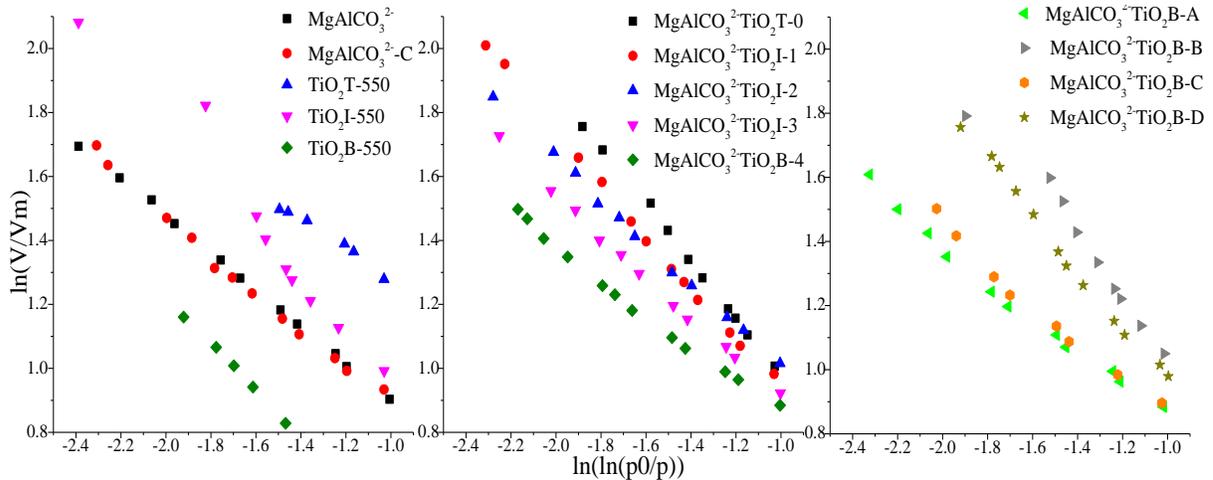


Figura 3.6 Linealización de los datos de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> empleando la ecuación de Frenkel–Halsey–Hill de materiales iniciales.

Por otro lado, en la Figura 3.7 se presentan los datos linealizados con la ecuación 3.2 obteniéndose en el rango  $0.05 < -\log(1-p/p_0) < 1.0$  (35). Es de notarse que los valores de dimensión fractal calculados con la ecuación (3.2) se obtienen a partir de un rango más amplio de valores de presión relativa ( $0.20 < p/p_0 \leq 0.92$ ) en las isothermas de adsorción, mientras que al

emplear la ecuación (3.1), el rango en donde se observa el comportamiento fractal es más estrecho ( $0.69 < p/p_0 \leq 0.92$ ), esto es porque la ecuación (3.1) emplea el volumen de la película o la distribución del tamaño de poro para definir el fractal (87). Sin embargo, en este trabajo ambos procedimientos muestran resultados similares con la única diferencia ya descrita. Para ambos métodos las respectivas ecuaciones lineales fueron obtenidas con un  $R^2 > 0.99$ . La rugosidad de una superficie se debe a la presencia de poros uniformes o a la existencia de una distribución de tamaño de poro amplia (87).

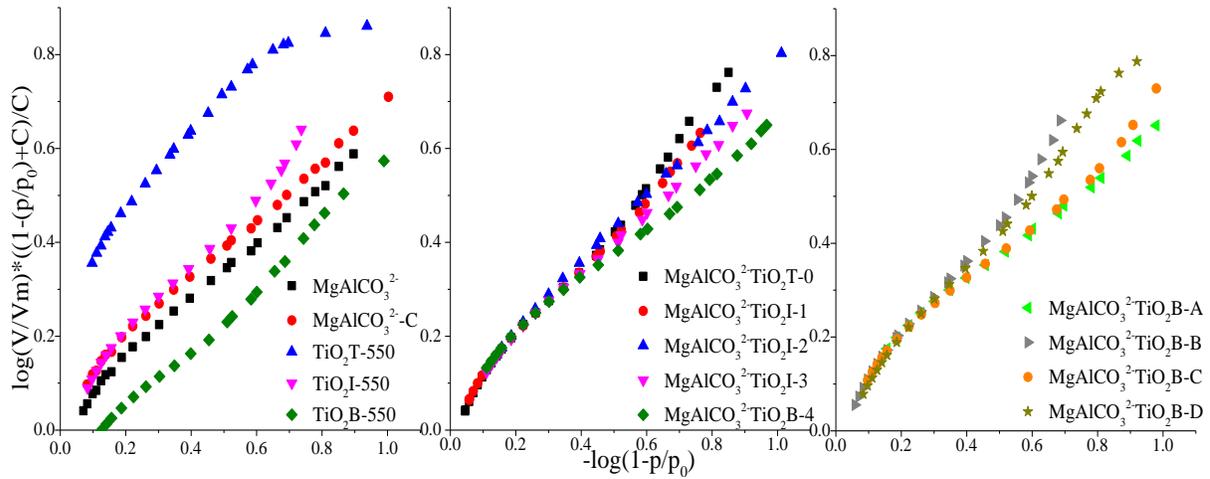


Figura 3.7 Linealización de los datos de las isothermas de adsorción de  $N_2$  empleando la ecuación de Mahnke-Mogel de materiales iniciales.

Del análisis de los resultados obtenidos se encuentra una relación entre los valores calculados dimensión fractal con el ancho de los bucles de histéresis de las isothermas de adsorción para cada uno de los materiales analizados (Figura 3.8), los cuales están asociados a la distribución de tamaño de poro, en donde a mayor distribución (histéresis más ancha) se obtuvo un valor de dimensión fractal menor en comparación con los materiales que presentaron un ciclo de histéresis más estrecho, por lo que, la rugosidad en los compósitos sintetizados está asociada a la presencia de poros uniformes más que a la distribución de tamaño de poros (72).

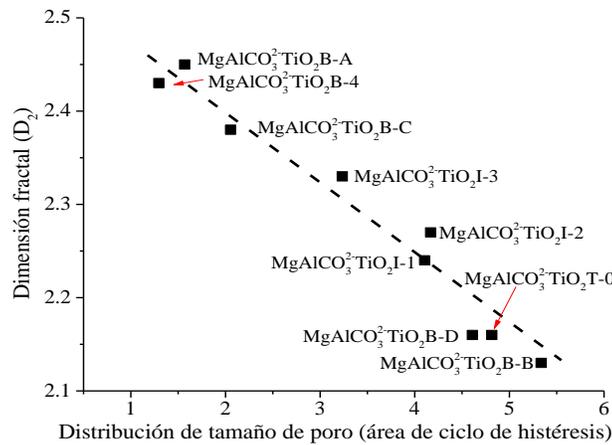


Figura 3.8 Relación entre la heterogeneidad estructural y la dimensión fractal.

### 3.1.2.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> optimizados

Los resultados para los materiales finales se presentan en la Tabla 3.4, la técnica de adsorción empleada nuevamente revela la existencia de propiedades fractales. Asimismo, de la Tabla 3.2, se observa que los valores texturales son independientes de los valores  $D_1$  y  $D_2$  calculados.

Tabla 3.4 Determinación de la dimensión fractal ( $D_i$ ) para los materiales finales.

Muestra	$a$	$D_1$	$\alpha$	$D_2$
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.5782	2.42	0.6263	2.37
MgAlCl <sup>-</sup>	-0.5967	2.40	0.6425	2.36
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.6142	2.39	0.6721	2.33
MgAlEDTA <sup>2-</sup>	-0.2963	2.11	0.8860	2.11
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.6453	2.35	0.6580	2.34
ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.1085	2.67	0.3696	2.63
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	-0.5998	2.40	0.6330	2.37
MgAlCl <sup>-</sup> -C	-0.8830	2.12	0.8456	2.15
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -C	-0.6142	2.39	0.6721	2.33
MgAlEDTA <sup>2-</sup> -C	-0.8865	2.11	0.8999	2.10
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	-0.4308	2.57	0.4688	2.53
ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	-0.6261	2.37	0.6929	2.31
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	-0.8744	2.13	0.8382	2.16
MgAlCl <sup>-</sup> TiO <sub>2</sub> B	-0.9430	2.06	0.9582	2.04
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> TiO <sub>2</sub> B	-0.9048	2.10	0.8993	2.10
MgAlEDTATiO <sub>2</sub> B	-0.9257	2.07	0.9271	2.07
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	-0.9307	2.07	0.9233	2.08
ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	-0.8596	2.14	0.8217	2.18

$a$  y  $\alpha$  son los valores de las pendientes de las ecuaciones para la determinación de la dimensión fractal  $D_1$  y  $D_2$  respectivamente.

A diferencia de los materiales iniciales, los valores  $D_1$  y  $D_2$  obtenidos en los HDL y sus productos calcinados, se encuentran en un rango más amplio (de 2.10 a 2.67) a causa de los distintos

cationes y aniones empleados en su síntesis modificando la heterogeneidad superficial de estos materiales, mientras que en los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> al seguir una metodología común para su obtención origina materiales con menores diferencias en su rugosidad superficial.

En el caso de las gráficas linealizadas obtenidas de los datos de adsorción de N<sub>2</sub> y de acuerdo a la Tabla 3.4, empleando las ecuaciones (3.1) y (3.2) los resultados se presentan en la Figura 3.9 y Figura 3.10 respectivamente, ambos procedimientos muestran resultados similares con ecuaciones lineales obtenidas con un  $R^2 > 0.99$ .

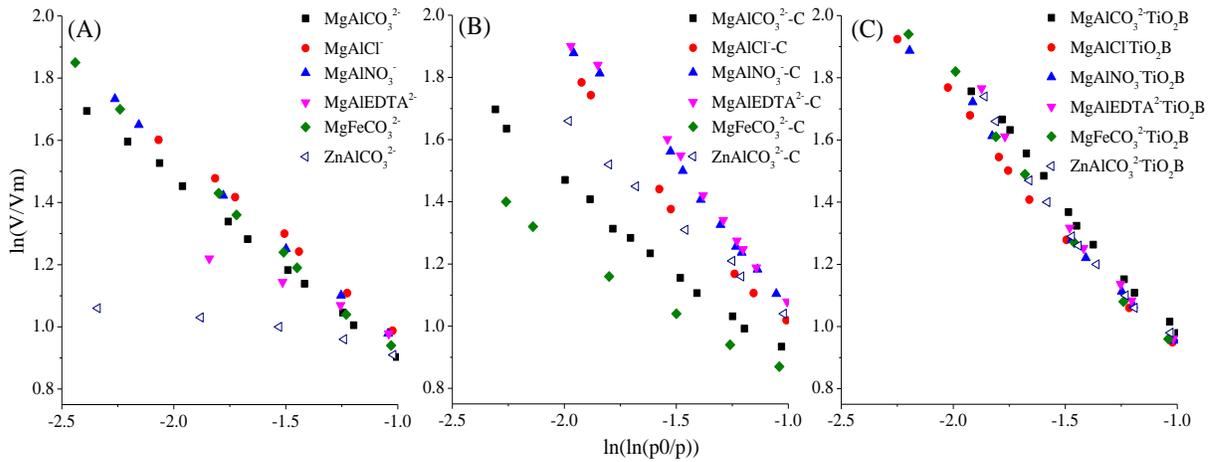


Figura 3.9 Linealización de los datos de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> empleando la ecuación Frenkel–Halsey–Hill para HDL (A), HDL calcinados (B) compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> (C).

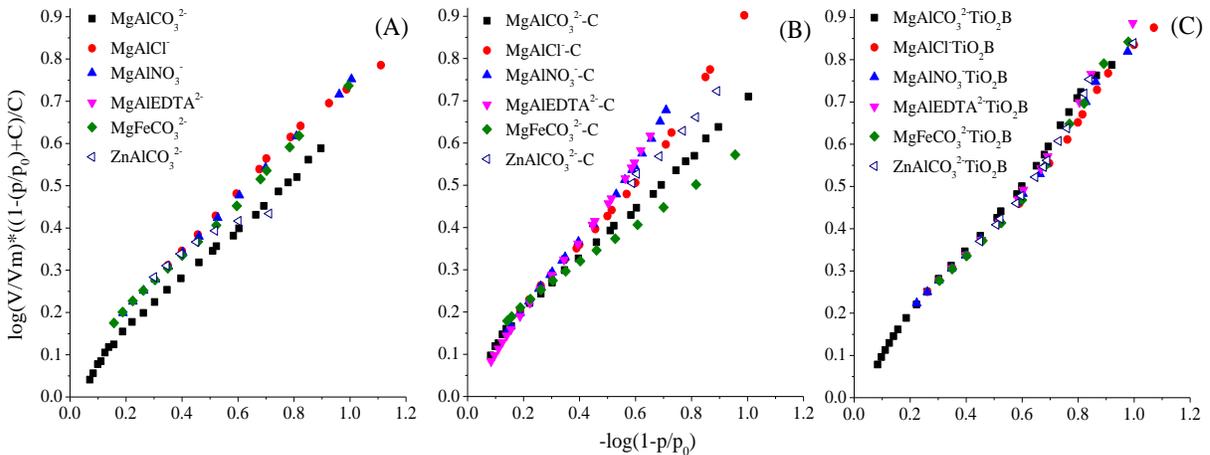


Figura 3.10 Linealización de los datos de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> empleando la ecuación Mahnke-Mogel para HDL (A), HDL calcinados (B) y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> (C).

Nuevamente se encuentra una relación entre los valores de dimensión fractal calculados con el ancho de los bucles de histéresis de las isothermas de adsorción para cada uno de los materiales analizados (Figura 3.11), los cuales están asociados a la heterogeneidad estructural definida

como la distribución de tamaño de poro (72), en donde en el caso de los HDL a mayor distribución (histéresis más ancha), se obtuvo un valor de dimensión fractal mayor en comparación con los materiales que presentaron un ciclo de histéresis más estrecho, por lo que la rugosidad en los HDL sintetizados está asociada a la presencia de diferentes tamaños de poros, mientras que en los HDL calcinados ocurre el fenómeno contrario encontrando que a mayor distribución (histéresis más amplia), se obtuvo un valor de dimensión fractal menor en comparación con los materiales que presentaron un ciclo de histéresis más estrecho, por lo que la rugosidad en estos materiales está asociada a la presencia de poros uniformes más que a la distribución de tamaño de poros, en tanto que en los compósitos al constituirse de un fotocatalizador en común ( $\text{TiO}_2\text{B}$ ) la rugosidad de los materiales no se modifica significativamente, por lo que heterogeneidad superficial en los compósitos es menor ( $2.04 < D_f < 2.18$ ), asociándose por una parte a la presencia de poros uniformes relativo al componente HDL y a la existencia de una distribución más amplia de tamaño de poro que presenta el componente fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{B}$  en los compositivos.

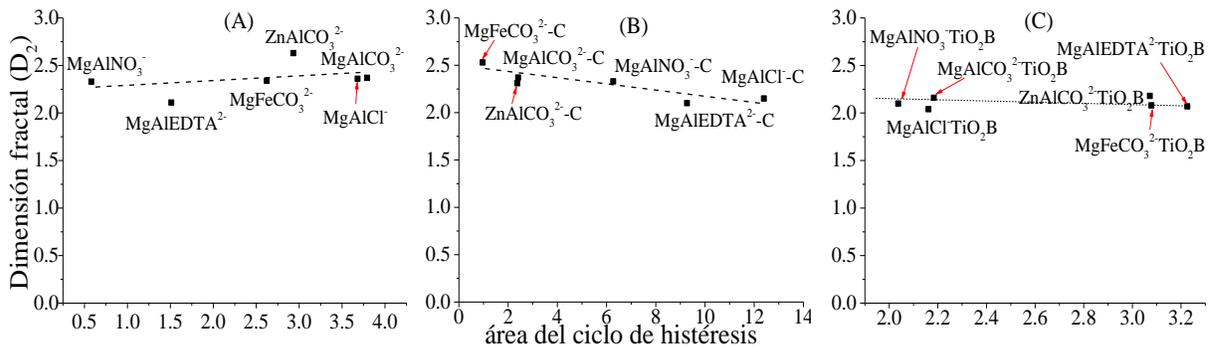


Figura 3.11 Relación entre la distribución de tamaño de poro y dimensión fractal para HDL (A), HDL calcinados (B) y compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  (C).

### 3.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

#### 3.1.3.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL- $\text{TiO}_2$ iniciales

En la Figura 3.12 se muestran los patrones de DRX para el HDL ( $\text{MgAlCO}_3^{2-}$ ), su producto calcinado ( $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{-C}$ ) y los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2\text{T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{I}$  y  $\text{TiO}_2\text{B}$  sintetizados en función de su temperatura de calcinación. El difractograma presentado para el HDL sintetizado es representativo de la estructura romboédrica típico de un hidróxido doble laminar Mg-Al con

anión carbonato, donde la reflexión de mayor intensidad corresponde a la reflexión del plano basal (003), definida como la distancia entre dos láminas contiguas, observándose también las reflexiones correspondientes a los planos (006), (012), (015) y (110) (PDF 22-0700) (88). La calidad de apilamiento de las láminas de un HDL se observa en la reflexión asimétrica correspondiente al plano (012), indicando que al apilarse las láminas sufren una pequeña rotación sobre su eje vertical. Cuando un HDL se sintetiza con alta calidad cristalina, se puede observar una o dos reflexiones después de los  $60^\circ 2\theta$  como aquí sucede (89).

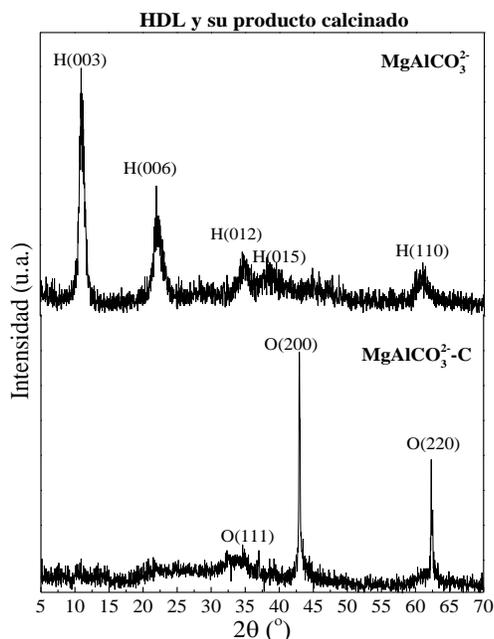


Figura 3.12 Patrones de DRX para el HDL y HDL calcinado iniciales con picos H (HDL) y O (periclasa).

El perfil de difracción para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{-C}$  mostrado en la Figura 3.13, muestra los picos característicos del MgO periclasa de los planos cristalográficos (111), (200) y (220) (PDF 01-1235), los cuales corresponden a cristales de óxido de los cationes laminares debido al colapso de la estructura laminar (53,90).

Los patrones de DRX para los  $\text{TiO}_2$  se presentan en la Figura 3.13 junto con la composición en fases anatasa-rutilo (A:R) para cada una de las muestras, la cual se determinó por medio de la ecuación de Spurr y Myers (65). En el difractograma para la muestra  $\text{TiO}_2\text{T}$  se puede observar un pico principal del plano (101) y picos más pequeños relativos a los planos (004), (200), (105) (211) y (204) referentes a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  con estructura octaédrica (PDF 78-2486) que es la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  que ha reportado mejores resultados en procesos fotocatalíticos

(20). En menor proporción se observan reflexiones características de la fase  $\text{TiO}_2$  rutilo con estructura tetragonal de los planos cristalográficos (110), (101), (111) y (210) (PDF 21-1276), además de un pico del  $\text{TiO}_2$  brookita con estructura ortorrómbica (PDF 29-1260).

En el patrón de difracción para el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{I-550}$  se observan picos relativos a la fase  $\text{TiO}_2$  anatasa de los planos cristalográficos (101), (004), (200), (105) (211) y (204) (PDF 78-2486); siendo posible también de observar picos de menor intensidad asociados al  $\text{TiO}_2$  fase brookita de los planos cristalográficos (211), (102), (202), (221) y (411) (PDF 29-1260), mientras que la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  rutilo en esta muestra se aprecia mínimamente.

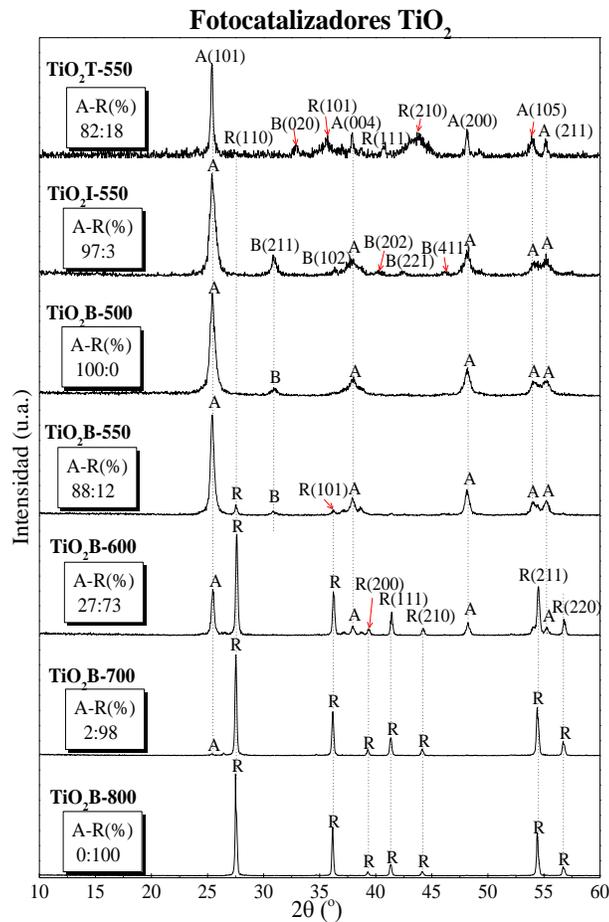


Figura 3.13 Patrones de DRX para fotocatalizadores con picos A ( $\text{TiO}_2$  anatasa), R ( $\text{TiO}_2$  rutilo) y B ( $\text{TiO}_2$  brookita).

En las distintas muestras del  $\text{TiO}_2\text{B}$  se puede ver una evolución en la transformación de las fases anatasa-rutilo con el incremento en la temperatura del tratamiento térmico (81). Para el caso de la muestra  $\text{TiO}_2\text{B-500}$  se observan picos referentes a la fase anatasa de los planos cristalográficos (101), (004), (200), (105) y (211), además de una señal del plano (211) del  $\text{TiO}_2$  brookita con

conformación cristalina ortorrómbica (PDF 29-1260). Conforme la temperatura en el tratamiento térmico se incrementa, en la muestra TiO<sub>2</sub>B-550 comienzan a aparecer picos relativos a la fase TiO<sub>2</sub> rutilo de los planos (110) y (101) (PDF 21-1276), mientras que al mismo tiempo los picos de la fase TiO<sub>2</sub> anatasa y brookita se mantienen. En la muestra TiO<sub>2</sub>B-600 se observan picos del TiO<sub>2</sub> rutilo concernientes a los planos (200), (111), (210), (211) y (220) (PDF 21-1276), además de los anteriormente existentes de los planos (110) y (101), al mismo tiempo es posible observar la disminución de la intensidad del pico principal del plano (101) de la fase TiO<sub>2</sub> anatasa y la desaparición del pico relativo al TiO<sub>2</sub> brookita. Para la muestra TiO<sub>2</sub>B-700 el pico del plano (101) TiO<sub>2</sub> anatasa decrece aún más y desaparece totalmente en la muestra TiO<sub>2</sub>B-800 dejando ver solo picos relacionados a la fase rutilo.

De lo anterior se observa la influencia de la temperatura del tratamiento térmico en las distintas muestras TiO<sub>2</sub>B (18) en donde primero se da el crecimiento de los picos relativos a la fase anatasa a los 500 °C, cuando se alcanzan los 550 °C los picos TiO<sub>2</sub> anatasa se mantienen siendo a esta temperatura donde comienzan a aparecer algunos picos relativos a la fase rutilo, los cuales al incrementar la temperatura de calcinación se van haciendo más intensos y frecuentes, al mismo tiempo que los picos de la fase anatasa van perdiendo intensidad, desapareciendo totalmente a los 800 °C donde solamente se aprecian picos de la fase TiO<sub>2</sub> rutilo.

Se considera que la fase anatasa pura es superior fotocatalíticamente comparada con la TiO<sub>2</sub> fase rutilo la cual aunque es más estable térmicamente, al mismo tiempo presenta una mayor tasa de recombinación electrón-hueco (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) y una menor afinidad por la adsorción de compuestos orgánicos (23). Un factor clave en la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> es obtener un material mixto anatasa-rutilo en una proporción cercana al 80:20% la cual presenta menores tasas de recombinación (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) debido a la interconexión de las bandas electrónicas, en donde, la fase rutilo actúa como un captador de e<sup>-</sup> mientras la fase anatasa es la parte fotocatalíticamente activa originando que las reacciones de oxidación y reducción se den de manera separada maximizando de esta manera el mecanismo fotocatalítico (23,81). Como se observa la proporción de fases óptima anatasa-rutilo 80:20% se encuentra cercana a las obtenidas en las muestras TiO<sub>2</sub>T y TiO<sub>2</sub>B teniendo proporciones anatasa-rutilo de 82:18 y 88:12% respectivamente, lo cual eventualmente al presentar los resultados de las pruebas fotocatalíticas tiene un efecto positivo en estas muestras.

Para el caso de los compósitos preliminares, en los patrones DRX de la Figura 3.14, para la muestra  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{T-0}$  se puede observar de manera separada las fases del  $\text{TiO}_2$  y los óxidos mixtos derivados del HDL calcinado que integran el compósito, siendo predominantes en su mayoría picos referentes a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  con estructura octaédrica (PDF 78-2486) además de un pico referido a la formación de magnesita  $\text{MgCO}_3$  con estructura cristalina romboédrica (PDF 8-479) y un pico de menor intensidad (PDF 01-1235) que revela la presencia de óxido de Mg, confirmándose con ello la inmovilización del  $\text{TiO}_2$  en el compósito que se consigue a través del proceso de calcinación durante su síntesis en donde no se logra una difusión del catalizador (53,91).

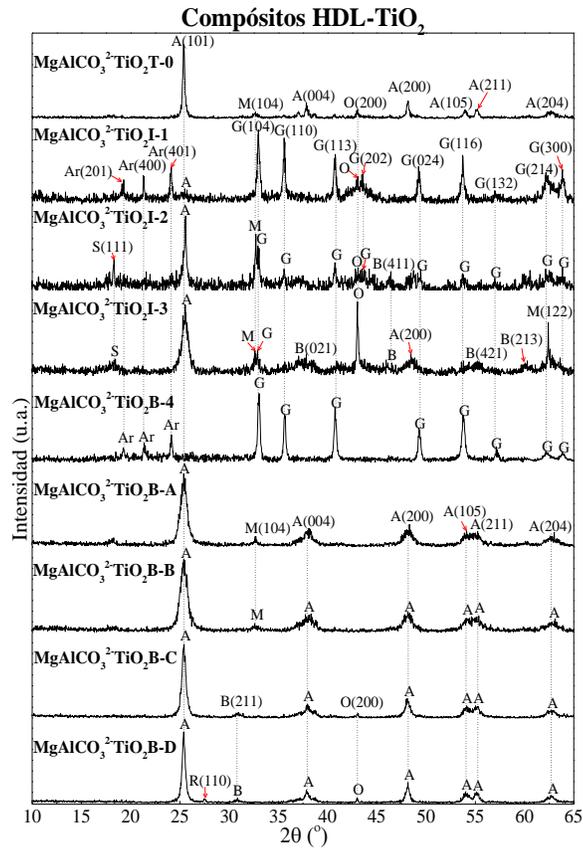


Figura 3.14 Patrones de DRX para compósitos iniciales con picos O (periclasa), A ( $\text{TiO}_2$  anatasa), R ( $\text{TiO}_2$  rutilo), B ( $\text{TiO}_2$  brookita), M (magnesita), Ar (artinita) G (geikielita), y S (espinela).

El compósito  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-1}$  muestra reflexiones relativas a la formación de carbonato hidratado de magnesio (artinita),  $\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con estructura cristalina monoclinica (PDF 6-484), conjuntamente con picos de mayor intensidad relacionados con la formación de un óxido mixto  $\text{MgTiO}_3$  (geikielita) (PDF 6-494). Se observa también un pico de menor

intensidad atribuido a la presencia de periclusa MgO (PDF 01-1235) indicativo de que una mínima parte del HDL calcinado se mantiene disgregado en tanto que una mayor parte de este componente reacciona formando artinita. La fase anatasa del TiO<sub>2</sub> en este compuesto se observa en un pequeño pico del plano cristalográfico (110) (PDF 78-2486) sugiriendo que solo una pequeña parte del fotocatalizador existe en esta fase y la mayor fracción de Ti se dispersa en el material produciendo óxidos mixtos de Mg-Ti (53), originando con ello interacción química entre los materiales base (HDL y TiO<sub>2</sub>) resultando en la formación de la fase MgTiO<sub>3</sub> (92).

En el patrón de difracción del compuesto MgAlCO<sub>3</sub><sup>2</sup>-TiO<sub>2</sub>I-2 el pico de mayor intensidad se atribuye al TiO<sub>2</sub> fase anatasa (PDF 78-2486), no obstante, la mayor parte de reflexiones son debidas a la presencia del óxido mixto MgTiO<sub>3</sub> (geikielita) (PDF 6-494). También es posible observar picos de menor intensidad relacionados con la formación de espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (PDF 21-1152), uno más asociado a la periclusa (MgO) (PDF 01 1235), y también otro relativo al TiO<sub>2</sub> brookita con conformación cristalina ortorrómbica (PDF 29 1260), reafirmando con ello que la menor proporción de los componentes originales permanecen segregados mientras que la mayor parte interaccionan para generar geikielita a causa de la vibración ultrasónica que se emplea generando una dispersión del Ti distinta sobre los óxidos mixtos.

Para la muestra MgAlCO<sub>3</sub><sup>2</sup>-TiO<sub>2</sub>I-3 los picos de mayor intensidad que se observan en el patrón de difracción, se atribuyen por un lado a la formación de periclusa MgO (PDF 01-1236) y del TiO<sub>2</sub> fase anatasa (PDF 78-2486), la intensidad de ambos picos sugiere que ambas fases en el compuesto se mantienen de manera separada, aunado de la presencia de TiO<sub>2</sub> brookita (PDF 29-1260) (93). La interacción entre el HDL y el TiO<sub>2</sub> durante la síntesis del compuesto como resultado del empleo de agitación mecánica y ultrasónica genera una menor interacción química entre ambos componentes resultando en la aparición de un pico de menor intensidad relativo a la formación del óxido mixto geikielita (PDF 6-494).

La preparación de los compósitos MgAlCO<sub>3</sub><sup>2</sup>-TiO<sub>2</sub>B-4 y MgAlCO<sub>3</sub><sup>2</sup>-TiO<sub>2</sub>I-1 son similares solo variando el fotocatalizador precursor, como resultado de lo anterior los patrones de difracción presentan similitudes, prevaleciendo los picos referentes a la formación del óxido mixto geikielita (PDF 6-494) y de carbonato hidratado de magnesio (artinita), Mg<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O con estructura cristalina monoclinica (PDF 6-484) además de un pico de mínima intensidad

relativo al  $\text{TiO}_2$  anatasa (PDF 78-2486), indicativo de que la mayor parte de los componentes precursores se disgregan en el material.

Durante la síntesis del compósito  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-A}$ , el HDL calcinado se agregó previo al goteo del precursor butóxido de Ti (TOBX), mientras que en la muestra  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-B}$  el HDL calcinado se adicionó posteriormente al goteo del (TOBX) generando un patrón de difracción similar manteniendo los picos relativos a la fase anatasa (PDF 78-2486), además de dos picos relativos a la formación del óxido mixto  $\text{MgTiO}_3$  (geikielita) (PDF 6-494) reflejando la interacción química entre los componentes originales de los materiales.

Para los compósitos preparados a partir de la unión de los sólidos  $\text{TiO}_2\text{B}$  y el HDL calcinado, en el patrón de difracción para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-C}$ , a diferencia de los dos anteriores no se observa pico alguno relacionado con la formación de un óxido mixto entre los metales de ambos componentes, pudiéndose observar las reflexiones características de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (PDF 78-2486), un pico del  $\text{TiO}_2$  brookita (PDF 29-1260) y una reflexión más que corresponde a cristales de  $\text{MgO}$  del componente HDL (PDF 01-1235) indicativo de que en el compósito los precursores permanecen segregados (58).

En cuanto al compósito  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-D}$  el patrón de difracción presentado muestra reflexiones en su mayoría relacionadas con la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (PDF 78-2486), un pico de intensidad menor atribuido al  $\text{TiO}_2$  brookita (PDF 29-1260), una reflexión que corresponde a cristales de  $\text{MgO}$  del componente HDL calcinado (PDF 01-1235). Asimismo, se revela un pico de intensidad mínima relativo a la fase  $\text{TiO}_2$  rutilo (PDF 21-1276) generando un compósito con la presencia del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  en una fase mixta anatasa-rutilo en la proporción 88-12% de acuerdo a la ecuación de Spurr y Myers (65) que maximiza el rendimiento fotocatalítico (18), estando ausentes reflexiones relativas a la unión química entre los componentes muestra de que en este compósito en particular los precursores permanecen segregados (94).

Estos resultados confirman la adición de  $\text{TiO}_2$  en los compósitos que, en el caso de los materiales,  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-1}$ ,  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-2}$ ,  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-3}$  y  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-4}$  los productos presentan cambios en la estructura respecto a los precursores, mientras que en las muestras  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{T-0}$ ,  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-A}$  y  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-B}$  los componentes permanecen parcialmente segregados, en tanto que en los compósitos  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-C}$  y  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-D}$  los componentes precursores permanecen separados conservando sus

características originales. El tamaño de cristal para las muestras sintetizadas se presenta en la Tabla 3.5 y son calculados mediante la ecuación de Debye-Scherrer (76).

Para el HDL se observa el menor tamaño de cristal (11 nm) lo cual es característico de la metodología sol-gel empleada en la síntesis de estos materiales (45,47), por otra parte, en el HDL calcinado ( $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{C}$ ) se origina un aumento en el tamaño del cristal (43 nm) producto del tratamiento térmico aplicado a la muestra, mientras que las distintas metodologías empleadas para la síntesis de los fotocatalizadores generan diferencias en los tamaños de cristal obtenidos, no obstante de utilizar una misma temperatura (550 °C) durante su tratamiento.

Tabla 3.5 Tamaño de cristal para los materiales iniciales.

<i>Muestra</i>	<i>Plano de difracción</i>	<i>FWHM</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>
$\text{MgAlCO}_3^{2-}$	(003) HDL	0.79	11
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{-C}$	(200) MgO	0.16	43
$\text{TiO}_2\text{T-550}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.25	34
$\text{TiO}_2\text{I-550}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.57	16
$\text{TiO}_2\text{B-500}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.51	18
$\text{TiO}_2\text{B-550}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.37	25
$\text{TiO}_2\text{B-600}$	(110) $\text{TiO}_2$ rutilo	0.21	41
$\text{TiO}_2\text{B-700}$	(110) $\text{TiO}_2$ rutilo	0.17	48
$\text{TiO}_2\text{B-800}$	(110) $\text{TiO}_2$ rutilo	0.12	60
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{T-0}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.24	36
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-1}$	(220) $\text{MgTiO}_3$	0.28	31
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-2}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.32	28
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-3}$	(200) MgO	0.13	50
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-4}$	(220) $\text{MgTiO}_3$	0.29	30
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-A}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.71	13
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-B}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.84	11
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-C}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.47	19
$\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-D}$	(101) $\text{TiO}_2$ anatasa	0.35	25

En la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , la temperatura de calcinación tiene efecto en el tamaño de cristal formado, a mayor temperatura existe un mayor crecimiento en los cristales provocando la formación de aglomerados que minimizan la actividad fotocatalítica (95), se sabe que los cristales anatasa se transforman a rutilo cuando exceden los 30 nm de tamaño (25), lo cual se manifiesta en las muestras  $\text{TiO}_2\text{B}$  en el rango de temperatura de 500 a 600 °C.

En los composites, la metodología de preparación y los fotocatalizadores base empleados tienen un efecto significativo en el tamaño de cristal formado (95), encontrándose en el rango de 11 a 50 nm. En fotocatalizadores, el tamaño de cristal influye en su fotoactividad afectando la generación y/o recombinación de pares electrón-hueco y la formación de agregados (81). La

formación de las fases cristalinas esta relacionada con la disposición atómica y la faceta que muestran los cristales formados durante la irradiación en las pruebas fotocatalíticas (22), además, los cristales anatasa se transforman a rutilo cuando exceden los 30 nm de tamaño repercutiendo en la fotoactividad del semiconductor (25), lo cual esta en relación directa con la presencia de las fases fotoactivas del  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo, determinando que para los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$ , los tamaños de cristal encontrados en un rango que indique la presencia de un fotocatalizador en una fase mixta  $\text{TiO}_2$  anatasa-rutilo (26 a 30 nm) puede tener un mejor desempeño fotocatalítico que aquellos compositos en los que predomina la formación de fases cristalinas no fotoactivas y que presentan tamaños de cristal diferentes del rango de 26 a 30 nm.

### 3.1.3.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL- $\text{TiO}_2$ optimizados

Para los distintos HDL sintetizados se muestran difractogramas típicos representativos de la estructura romboédrica de un hidróxido doble laminar (Figura 3.15), donde la reflexión de mayor intensidad corresponde a la reflexión del plano basal (003), la cual se presenta a distintos

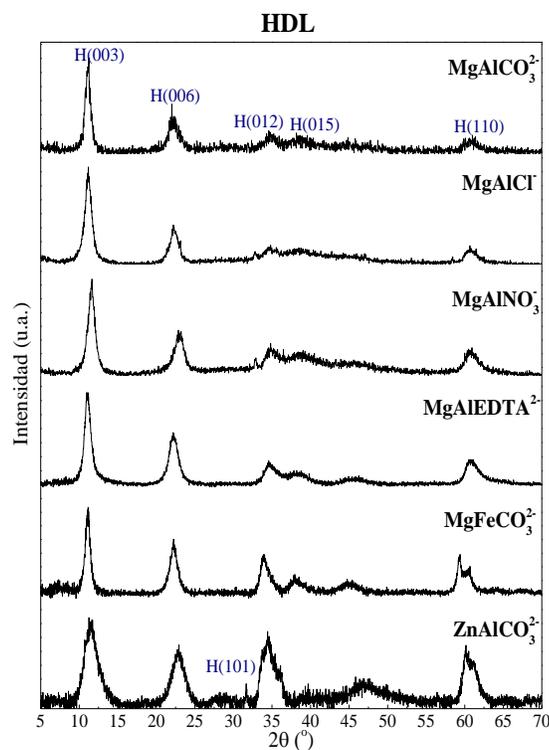


Figura 3.15 Patrones de DRX para los HDL finales con picos H (HDL).

valores  $2\theta$  ° relacionado a los distintos aniones interlaminares empleados. Se observa también las reflexiones correspondientes a los planos (006), (009), (012), (015) y (110) (PDF 22-0700, 52-1625, 48-1025) (31), siendo notoria, la diferente intensidad que presenta el pico del plano (012) de acuerdo al par catiónico empleado. En el caso concreto del HDL  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}$  se observa un pequeño pico del plano (101) como resultado del proceso de secado a 80 °C originando una cristalización distinta en esta muestra (96).

La señal de difracción utilizada comúnmente para elucidar la estructura de los compuestos tipo HDL es la correspondiente al plano de difracción (003) para calcular, mediante la Ley de Bragg, la distancia interplanar de los compuestos ( $d_{003}$ ), a menores ángulos de difracción la distancia interplanar aumenta (91). Esta distancia es la suma del espacio interlaminar y la altura de las láminas (0.478 nm, valor teórico calculado por Miyata) (64). El parámetro  $c'$  es analogo a la distancia interplanar considerando además del plano de difracción (003), los planos (006) y (012) (48). Los parámetros de un cristal típico de HDL se representan en la Figura 3.16.

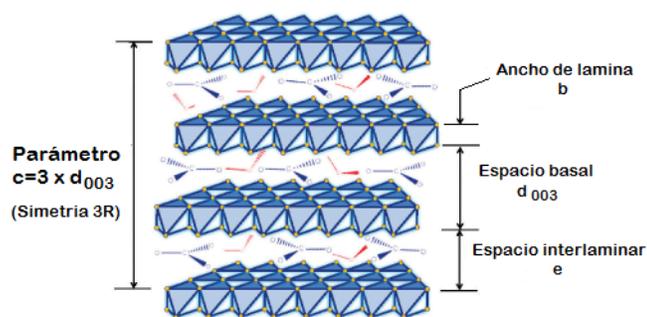


Figura 3.16 Parámetros cristalográficos en los compuestos tipo HDL.

En la Tabla 3.6 se presenta el resumen de los parámetros cristalográficos calculados para los distintos HDL sintetizados. Las distancias  $e$  y los parámetros  $a$  y  $c'$  están de acuerdo a lo reportado en la literatura para materiales tipo HDL con los aniones y cationes empleados en relación con su radio iónico (93,97–101) comprobando la obtención de materiales tipo HDL.

Tabla 3.6 Parámetros cristalográficos para los HDL sintetizados.

HDL	Planos cristalográficos ( $^{\circ}2\theta$ )					Parámetros cristalográficos (nm)				
	(003)	(006)	(012)	(015)	(110)	$d_{(003)}$	$c'$	$c_{(003)}$	$a_{(110)}$	$e_{(003)}$
$\text{MgAlCO}_3^{2-}$	11.26	22.00	34.57	38.62	60.61	0.7858	0.7908	2.3575	0.3056	0.3078
$\text{MgAlCl}^-$	11.17	22.21	34.82	38.48	60.88	0.7921	0.7885	2.3764	0.3043	0.3141
$\text{MgAlNO}_3^-$	11.64	22.86	34.82	39.04	60.58	0.7602	0.7704	2.2807	0.3057	0.2822
$\text{MgAlEDTA}^{2-}$	10.95	22.16	34.57	38.77	60.53	0.8080	0.7962	2.4240	0.3059	0.3300
$\text{MgFeCO}_3^{2-}$	11.15	22.24	34.03	37.96	59.40	0.7934	0.7943	2.3801	0.3112	0.3154
$\text{ZnAlCO}_3^{2-}$	11.25	22.92	34.42	39.68	60.15	0.7865	0.7813	2.3595	0.3077	0.3085

El patrón de difracción para los HDL calcinados mostrados en la Figura 3.17 con Mg y Al como cationes laminares, muestra los picos característicos del MgO periclasa de los planos cristalográficos (111), (200) y (220) (PDF 01-1235), los cuales corresponden a cristales de un óxido mixto de Mg-Al debido al colapso de la estructura en capas (53,90).

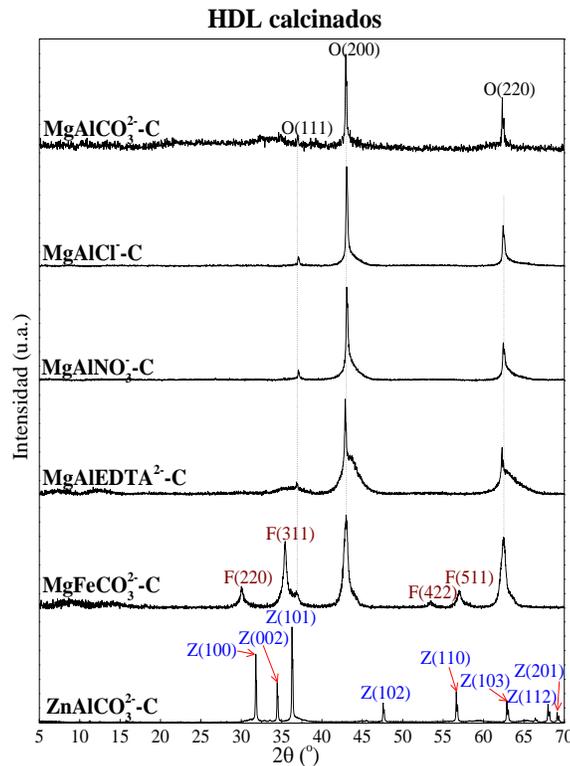


Figura 3.17 Patrones de DRX de HDL calcinados con picos O (periclasa), F (magnetita) y Z (zincita).

Adicionalmente a las reflexiones mencionadas en el párrafo anterior, en la muestra  $\text{MgFeCO}_3^{2-}\text{-C}$  se da la presencia de picos relativos a la formación de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en los planos cristalográficos (220), (311), (422) y (511) (PDF 87-0245), en tanto que para el HDL calcinado  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{-C}$  ya no se observan las reflexiones características del MgO periclasa, en cambio se presentan múltiples picos de los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) y (201) los cuales son asociados a la formación de zincita ( $\text{ZnO}$ ) (PDF 03-0888), material que al igual que el  $\text{TiO}_2$  ha presentado propiedades fotocatalíticas en la fotodegradación de compuestos orgánicos (100).

En cuanto a los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  preparados, los patrones de difracción se presentan en la Figura 3.18, presentando difractogramas similares con reflexiones en su mayoría relacionadas con la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (PDF 78-2486) y picos de intensidad menor del  $\text{TiO}_2$  brookita (PDF

29-1260) que se acentúan ligeramente en los compósitos  $\text{MgAlCl-TiO}_2\text{B}$ ,  $\text{MgAlNO}_3\text{-TiO}_2\text{B}$  y  $\text{MgAlEDTA}^{2-}\text{-TiO}_2\text{B}$ , mientras que en  $\text{MgFeCO}_3\text{-TiO}_2\text{B}$  adicionalmente se pueden observar reflexiones menores asociadas a la cristalización de magnetita (PDF 87-0245), en  $\text{ZnAlCO}_3\text{-TiO}_2\text{B}$  picos debidos a la formación de zincita (PDF 03-0888) y en los compósitos analizados derivados de HDL con cationes  $\text{MgAl}$  una reflexión que corresponde a cristales de  $\text{MgO}$  (PDF 01-1235) del componente HDL calcinado indicativo de que en los compósitos los precursores permanecen segregados (102).

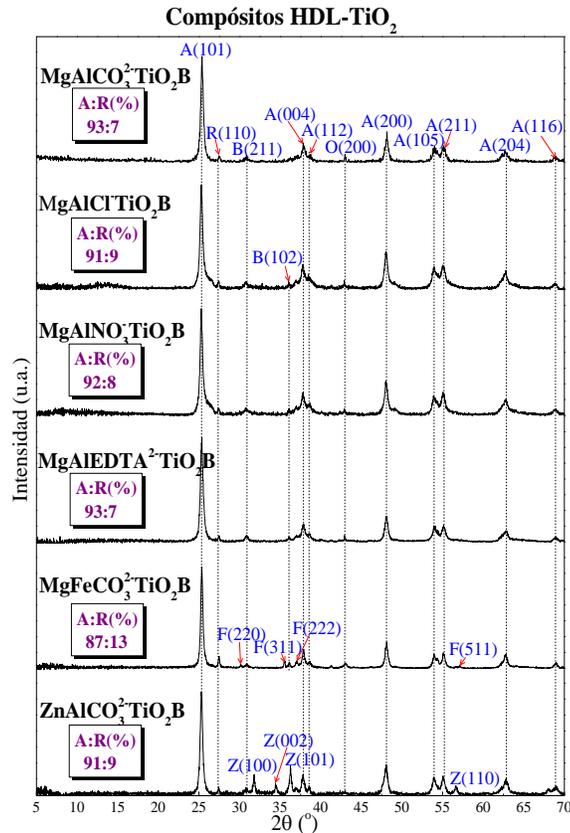


Figura 3.18 Patrones de DRX para los compósitos finales con picos O (periclasa), A ( $\text{TiO}_2$  anatasa), R ( $\text{TiO}_2$  rutilo), B ( $\text{TiO}_2$  brookita), F (magnetita) y Z (zincita).

Asimismo, se revela un pico de intensidad mínima en todos los compósitos relativo a la fase rutilo (PDF 21-1276) generando compósitos con la presencia del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  en una fase mixta anatasa-rutilo en proporciones cercanas a las indicadas como óptimas (80:20%) (18), estando ausentes reflexiones relativas a la unión química entre los componentes. Los tamaños de cristal para las muestras sintetizadas son calculados mediante la ecuación de Debye-Scherrer (76) junto con los valores FWHM presentados en la Tabla 3.7. Para los HDL se observan los menores tamaños de cristal en un rango de 5 a 11 nm lo cual es característico de la metodología

sol-gel empleada en la síntesis de estos materiales (45,47), en estos materiales se encuentra que el par de cationes utilizados influye en mayor grado en el tamaño de cristal de los materiales en comparación con los diferentes aniones empleados.

Tabla 3.7 Tamaño de cristal de HDL, HDL calcinados y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> optimizados.

<i>Muestra</i>	<i>Plano de difracción</i>	<i>FWHM</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	(003) HDL	0.79	11
MgAlCl <sup>-</sup>	(003) HDL	1.10	8
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(003) HDL	1.10	8
MgAlEDTA <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	(003) HDL	0.94	9
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	(003) HDL	0.74	11
ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	(003) HDL	1.80	5
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	(200) MgO	0.16	43
MgAlCl <sup>-</sup> -C	(200) MgO	0.27	40
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -C	(200) MgO	0.36	30
MgAlEDTA <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	(200) MgO	0.79	14
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	(200) MgO	0.62	18
ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	(101) ZnO	0.16	59
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	(101) TiO <sub>2</sub> Anatasa	0.35	26
MgAlCl <sup>-</sup> TiO <sub>2</sub> B	(101) TiO <sub>2</sub> Anatasa	0.41	22
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> TiO <sub>2</sub> B	(101) TiO <sub>2</sub> Anatasa	0.37	24
MgAlEDTA <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	(101) TiO <sub>2</sub> Anatasa	0.35	26
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	(101) TiO <sub>2</sub> Anatasa	0.31	29
ZnAl CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	(101) TiO <sub>2</sub> Anatasa	0.34	25

Por otra parte, en los HDL calcinados se origina un aumento en el tamaño de los cristales (14-59 nm) producto del tratamiento térmico aplicado a estas muestras, encontrándose que tanto los diferentes cationes y aniones empleados afectan significativamente el tamaño de cristal obtenido para estos materiales, mientras que para los compósitos al estar sintetizados a partir de un fotocatalizador común (TiO<sub>2</sub>B) existe una menor variación en el tamaño de cristal manteniéndose en un rango de 22 a 29 nm lo cual resulta conveniente para fotocatalizadores.

### 3.1.4. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

#### 3.1.4.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> iniciales

En la Figura 3.19 se presentan el espectro IR para el HDL sintetizado. Se presenta una banda ancha centrada alrededor de los 3400 cm<sup>-1</sup> ligada con la vibración de estiramiento del enlace O-H de los grupos hidroxilo del H<sub>2</sub>O interlaminar y adsorbida superficialmente (47, 80). También es posible observar múltiples bandas en el rango de los 1458-1623 cm<sup>-1</sup> las cuales son características a la vibración de deformación correspondiente al agua interlaminar (80). La

presencia del ion interlamilar en el HDL se refleja en la banda de los  $1402\text{ cm}^{-1}$  siendo referida a la vibración de estiramiento simétrico en modo 3 ( $\nu_3$ ), asignada al ion carbonato coordinado de manera bidentada (93, 97). Las distintas bandas que aparecen por debajo de los  $650\text{ cm}^{-1}$  son referentes a las vibraciones metal-O/OH (80).

En el espectro IR para el HDL calcinado presentado en la Figura 3.19, se puede observar la disminución en intensidad de la banda ancha centrada en los  $3400\text{ cm}^{-1}$  indicando la pérdida de gran parte del agua en el compuesto, producto del proceso térmico aplicado a la muestra. Del mismo modo es posible observar una disminución en la intensidad y frecuencia de las bandas asociadas a la presencia del ion interlamilar producto del proceso de calcinación aplicado a la muestra, lo cual conduce a la desaparición parcial de este grupo de especies, mientras que a frecuencias por debajo de los  $650\text{ cm}^{-1}$  se pueden apreciar los picos asociados con las vibraciones metal-O indicativas de la formación de óxidos mixtos a causa de los procesos de deshidratación, deshidroxilación y descarbonatación parcial que sufre el HDL (103).

En los espectros que se presentan en la Figura 3.19 para la muestra  $\text{TiO}_2\text{T}$  es posible observar de manera clara solo las bandas referentes a las vibraciones de los enlaces metal-oxígeno por debajo de los  $1000\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a la literatura (17, 20) 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 origina a causa del tratamiento térmico a  $550\text{ °C}$  aplicado a la muestra, mientras que las vibraciones que se presentan en las frecuencias de  $569$  y  $524\text{ cm}^{-1}$  son referidas a la vibración que genera el enlace Ti-O del octaedro condensado en la molécula  $\text{TiO}_6$  (80).

En el espectro para  $\text{TiO}_2\text{B}$  se observa una banda ancha en  $1485\text{ cm}^{-1}$  concerniente a los grupos hidrocarbonato que se crean durante la formación de las partículas de  $\text{TiO}_2$  rutilo (17), además de las vibraciones aisladas de los grupos O-H en el rango de los  $3700\text{-}3910\text{ cm}^{-1}$  para las muestras  $\text{TiO}_2\text{B}$  y  $\text{TiO}_2\text{I}$  que son usualmente asociados con los vértices y defectos que presenta un fotocatalizador en su superficie, los cuales son considerados los centros que presentan mayor fotoactividad (22), para estos dos fotocatalizadores también es posible observar bandas referentes vibraciones relacionadas usualmente con el  $\text{TiO}_2$  anatasa en  $577$  y  $572\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{TiO}_2\text{B}$  y  $\text{TiO}_2\text{I}$  respectivamente, mientras que las vibraciones de los enlaces Ti-O en la molécula del octaedro  $\text{TiO}_6$  en estas muestras se reflejan en las múltiples vibraciones por debajo de los  $570\text{ cm}^{-1}$  (17). En la Tabla 3.8 se presentan con mayor detalle la asignación de las distintas

bandas encontradas en los materiales sintetizados. En los espectros que se presentan en la Figura 3.19 para los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> es posible observar de manera general una banda ancha de mínima intensidad centrada en los 3450 y 3390 cm<sup>-1</sup> relacionada con la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo del agua adsorbida en su superficie (80), en la Tabla 3.9 se presenta con mayor detalle la asignación de las distintas bandas encontradas para los materiales compuestos iniciales sintetizados.

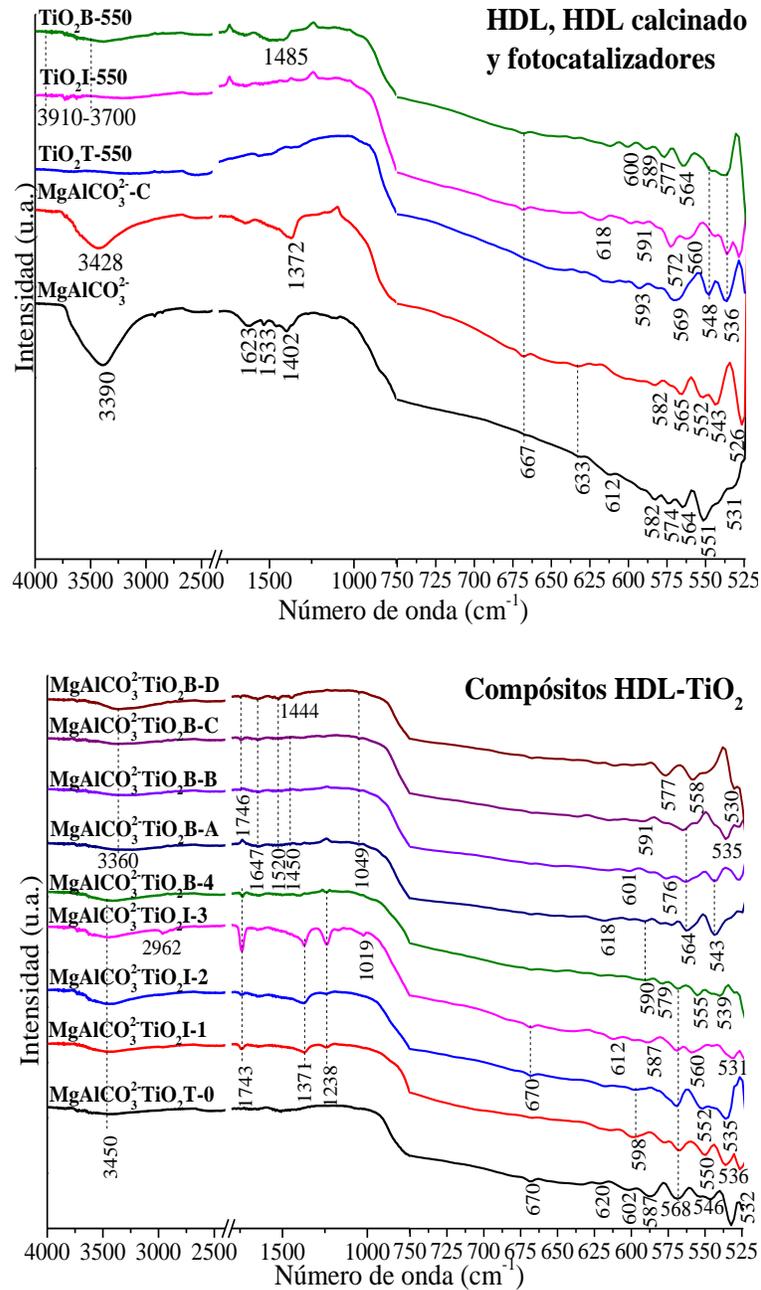


Figura 3.19 Espectros IR para materiales iniciales

Tabla 3.8 Asignación de bandas de vibración en el espectro IR para HDL y fotocatalizadores iniciales.

MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - C	TiO <sub>2</sub> T-550 (cm <sup>-1</sup> )	TiO <sub>2</sub> I-550	TiO <sub>2</sub> B-550	Asignación de la banda de vibración
		3910- 3700	3910- 3700		Vibraciones aisladas de los grupos O-H superficiales (22).
3390	3428				Vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo superficiales. El ensanchamiento de esta banda se debe a la unión de H del agua interlaminar con los aniones así como con los grupos hidroxilo de las capas (104,105).
1623					Corresponde al modo de deformación ( $\delta$ H <sub>2</sub> O) de las moléculas de agua interlaminares (74,104,106).
1533					Vibración de estiramiento asimétrico del carboxilato O-C-O coordinado de manera unidentada (107).
			1485		Vibración de estiramiento simétrico del grupo carboxilo (O-C-O) (108).
1402					Vibración simétrica del grupo O-C-O asignado a los modos de vibración ( $\nu_3$ ) de los aniones interlaminares CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (103,109).
	1372				Vibración simétrica del grupo carboxilato O-C-O coordinado de forma unidentada (97,110).
667	667				Vibración simétrica O-C-O en modo 4 del anión carbonato (105,111).
633	633				Vibraciones en el modo de traslación Mg-OH (112).
612		618		600	Vibraciones de estiramiento Al-O en la red laminar Mg-Al-O (74).
					Vibraciones de estiramiento Ti-OH (109).
582	582	593	591	589	TiO <sub>2</sub> anatasa suele tener una vibración cercana a estas frecuencias (17).
574		569	572	577	Vibración Mg-O (74).
					Se atribuye a la vibración Metal-OH en el modo de traslación (74).
564	565				Debido a la vibración de los octaedros condensados de la molécula AlO <sub>6</sub> de la red laminar (113).
		560		564	Vibración de estiramiento asimétrico Ti-O-Ti.(114).
551	552				Vibraciones en modo de traslación de los grupos hidroxilo influenciados por el aluminio trivalente (Al-OH) (103).
		548	548	548	Vibración de estiramiento simétrico Ti-O-Ti.(114).
	543				Vibraciones en modo de traslación de las moléculas Mg/Al-O (47,112).
		536	536	536	Vibración Ti-O del octaedro condensado en la molécula TiO <sub>6</sub> (113).
531	526				Vibraciones en modo de traslación de los grupos hidroxilo Mg/Al-OH (47,112).

Tabla 3.9 Asignación de bandas de vibración en los espectro IR para compósitos iniciales HDL-TiO<sub>2</sub>.

<i>MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> TiO<sub>2</sub>T-0</i>	<i>MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> TiO<sub>2</sub>I-1</i>	<i>MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> TiO<sub>2</sub>I-2</i>	<i>MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> TiO<sub>2</sub>I-3</i>	<i>MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> TiO<sub>2</sub>B-4</i>	<i>MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> TiO<sub>2</sub>B-A</i>	<i>MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> TiO<sub>2</sub>B-B</i>	<i>MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> TiO<sub>2</sub>B-C</i>	<i>MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> TiO<sub>2</sub>B-D</i>	<i>Asignación de la banda de vibración</i>
3450	3450	3450	3450	3450	3360	3360	3360	3360	Vibración de estiramiento O-H por adsorción física de agua superficial.(47,105).
1743	1743	1743	1743	1743	1746	1746	1746	1746	Vibración de flexión C-O del grupo carboxilo (115).
					1647	1647	1647	1647	Vibración de flexión de los grupos O-H del agua físicamente adsorbida (103,109,116).
					1520	1520	1520	1520	Vibración simétrica de flexión del grupo O-C-O asociados al carbonato adsorbido reversiblemente sobre la superficie (47,103).
					1450	1450	1450	1444	Vibración asimétrica de flexión del grupo O-C-O asociados al carbonato adsorbido reversiblemente sobre la superficie (47,103).
1371	1371	1371	1371						Asignada a vibraciones de estiramiento asimétricas del grupo O-C-O asociados al carbonato adsorbido reversiblemente sobre la superficie del compuesto (47,103).
1238	1238	1238	1238	1238					Vibración de flexión C-OH que indica la formación de especies de bicarbonato que implica la presencia de grupos hidroxilo superficiales (103).
					1049	1049	1049	1049	Vibración simétrica en modo 1 del anión carbonato (27,111).
670	670	670	670						Vibraciones Mg/Al-OH (108).
620				618					Vibración de estiramiento Ti-O en el tetraedro aislado TiO <sub>4</sub> (113).
602	598				601				Vibración Al-O del componente HDL (74).
587				579	590	576	591	577	TiO <sub>2</sub> anatasa suele tener una vibración cercana a estas frecuencias (17).
568	568	568	568	568	564	564	564		Vibraciones metal-oxígeno Mg-O del componente HDL (117).
546	550	552	560	555				558	Vibración de estiramiento simétrico Ti-O-Ti (17,114).
532	536	535	531	539	543	543	535	530	Vibración Ti-O del octaedro condensado en la molécula TiO <sub>6</sub> (113).

### 3.1.4.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> optimizados

En la Figura 3.20 se presentan los espectros IR para los HDL sintetizados, observándose las principales bandas que corresponden a este tipo de compuestos. En todos los HDL se presenta una banda ancha centrada alrededor de los 3400 cm<sup>-1</sup> ligada con la vibración de estiramiento del enlace O-H de los grupos hidroxilo del H<sub>2</sub>O interlaminar y adsorbida superficialmente (47, 80). Las bandas de menor intensidad que aparecen cerca de los 3000 cm<sup>-1</sup> en los espectros son asociadas a la vibración de puenteo O-H del agua con los aniones interlaminares. También es posible observar múltiples bandas cercanas a los 1650 cm<sup>-1</sup> las cuales son características a la vibración de deformación correspondiente al agua interlaminar (80).

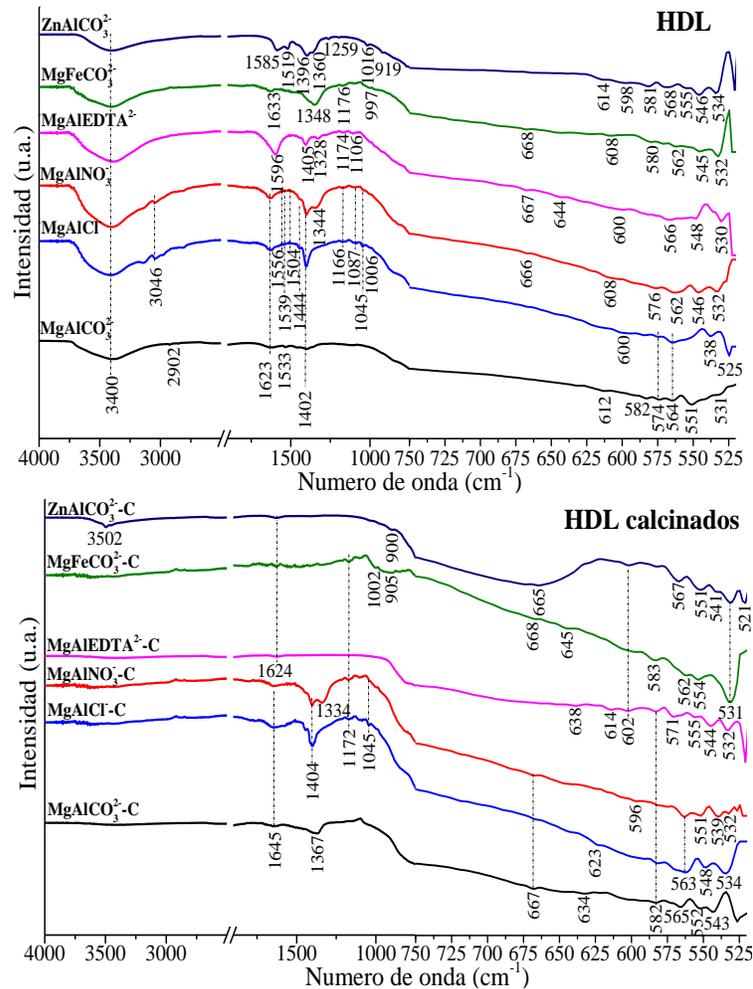


Figura 3.20 Espectros IR para los HDL y HDL calcinados.

La presencia del ion interlaminar en los HDL se refleja en las bandas del rango de 1390-1405 cm<sup>-1</sup> siendo referidas a la vibración de estiramiento simétrico en modo 3 ( $\nu_3$ ), asignada al ion

carbonato coordinado de manera bidentada y de los iones cloruro y nitrato en los respectivos HDL (93,97,110,117), para el caso del ion EDTA la banda de vibración corresponde a los tramos simétricos de los grupos carboxilato coordinados en el complejo (101). Las distintas bandas que aparecen en las frecuencias de 660-1360  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a distintos modos de vibración del grupo carboxilato en los HDL (47), por debajo de estas frecuencias se aprecian las bandas de las vibraciones metal-O/OH (80) las cuales se detallan en la Tabla 3.10.

En los espectros IR para los HDL calcinados presentados en la Figura 3.20 de manera general se observa la disminución de la banda ancha centrada en los 3400  $\text{cm}^{-1}$  indicando la pérdida de gran parte del agua en el compuesto producto del proceso térmico aplicado a estas muestras a excepción de  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}$  donde si es más notoria una banda en 3502  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la vibración de estiramiento O-H revelando la presencia de agua superficial físicamente adsorbida (47).

Del mismo modo es posible observar una disminución en la intensidad y frecuencia de las bandas relacionadas a la presencia de los distintos iones interlaminares producto del proceso de calcinación aplicado a las muestras, lo cual conduce a la desaparición parcial de este grupo de especies en compuestos del tipo HDL, mientras que a frecuencias por debajo de los 650  $\text{cm}^{-1}$  se pueden apreciar los picos asociados con las vibraciones metal-O indicativas de la formación de óxidos mixtos a causa de los procesos de deshidratación, deshidroxilación y descarbonatación parcial que sufren este grupo de muestras (103), en la Tabla 3.11 se presenta con mayor detalle la asignación de las bandas para estos materiales.

En los espectros que se presenta en la Figura 3.21 para los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>, es posible observar una banda ancha en los 3365  $\text{cm}^{-1}$  relacionada con la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo del agua adsorbida en su superficie (80). Asimismo, bandas comunes de menor intensidad asociadas con la vibración de flexión de los grupos O-H aparecen alrededor de los 1646  $\text{cm}^{-1}$  indicando una mínima cantidad de H<sub>2</sub>O adsorbida físicamente en los compósitos (103,109,116).

También es posible encontrar una disminución significativa de las diferentes bandas asociadas a las vibraciones C-O y C-OH referentes a la descomposición de estos enlaces por los procesos de calcinación (550 °C) aplicados durante la síntesis de los compósitos, siendo solo posible de observar de manera más clara las bandas referentes a las vibraciones de los enlaces metal-



Tabla 3.10 Asignación de bandas de vibración en el espectro IR para los HDL.

MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	MgAlCl	MgAlNO <sub>3</sub>	MgAlEDTA <sup>2-</sup>	MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Asignación de la banda de vibración
						cm <sup>-1</sup>
3400	3400	3400	3400	3400	3400	Vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo superficiales. El ensanchamiento de esta banda se debe a la unión de H del agua interlaminar con los aniones así como con los grupos hidroxilo de las capas (104,105).
2902	3046	3046				Vibración de estiramiento C-H de los puentes de H de las moléculas de agua interlaminar unido a los aniones carbonato (104).
1623	1623	1623	1596	1633	1585	Modo de deformación ( $\delta$ H <sub>2</sub> O) del agua interlaminar (17,74,104,106). Vibración asimétrica de O-C-O del anión EDTA y carbonato (101,110,118).
1533	1539	1539	1519			Vibración de estiramiento asimétrico del carboxilato O-C-O unidentada (107). Vibración tipo tijera del grupo C-H referido a residuos alcoholóxicos de la síntesis (107).
1402	1402	1402	1405		1396	Vibración de estiramiento asimétrica relacionada a la adsorción de especies libres del anión carbonato (106). Vibración de estiramiento simétrico del grupo carboxilo (O-C-O) (108). Vibración simétrica del grupo O-C-O asignado a los modos de vibración ( $\nu_3$ ) de los aniones interlaminares CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (97,103,109,110,119), NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (93,104,109) con simetría romboédrica; a los tramos simétricos de los grupos carboxilato coordinados en el complejo EDTA (101) y a la vibración de estiramiento del grupo Cl <sup>-</sup> (120).
		1344		1348	1360	Vibración simétrica del carboxilato O-C-O coordinado de forma unidentada (97,110). Vibración simétrica en O-C-O debida a la presencia de una pequeña fracción de aniones carbonato coordinado de manera bidentada (97,107).
	1166	1166	1174	1176	1259	Vibración del grupo CH <sub>2</sub> (110,119). Vibración de estiramiento C-OH del bicarbonato coordinado monodentado (97,120).
	1087	1087	1106			Vibración de flexión C-OH del bicarbonato coordinado de manera unidentada (97). Asociado a la vibración simétrica en el modo 1 de la especie libre del anión CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (106). Vibración simétrica en modo 1 de los aniones, nitrato y cloruro (111,121).
	1045	1045			1016	Vibración simétrica O-C-O en modo 1 del anión carbonato O-C-O (103,105).
	1006	666	667	997	919	Vibración simétrica O-C-O en modo 2 del anión carbonato O-C-O (27,105). Vibración simétrica O-C-O en modo 4 del anión carbonato/nitrato. (105,111).
612	600	608	644	608	614	Vibraciones de estiramiento Mg-Al-O en la red laminar Mg-Al-O (101,105). Vibraciones de estiramiento Al-O en la red laminar Mg-Al-O (74).
582	574	576	600	580	598	Vibraciones de estiramiento Mg-OH (74), Zn-OH (109) en la red laminar.
564	564	562	566	562	568	Vibración Metal-OH en modo de traslación en la red laminar correspondientes (74). Vibración de los octaedros condensados de la molécula Al/FeO <sub>6</sub> (113).
551	538	546	548	545	555	Vibraciones de traslación de grupos hidroxilo afectados por Al trivalente (Al-OH) (103).
531	525	532	530	545	534	Vibraciones en modo de traslación de las moléculas Mg/Fe/Al-O (47,112). Vibraciones en modo de traslación de los grupos hidroxilo Mg/Fe/Al-OH (47,112).

Tabla 3.11 Asignación de bandas de vibración en el espectro IR para HDL calcinados.

$MgAlCO_3^2-$ -C	$MgAlCl$ -C	$MgAlNO_3$ -C	$MgAlEDTA^2-$ -C	$MgFeCO_3^2-$ -C	$ZnAlCO_3^2-$ -C	Asignación de la banda de vibración
					3502	Vibración de estiramiento O-H asociado a la adsorción física de agua superficial (47).
1645	1645	1645	1624	1624	1624	Vibración de flexión de los grupos O-H del agua físicamente adsorbida (103,116).
	1404	1404				Asignado a la presencia de una pequeña fracción de anión carbonato monodentado adsorbido sobre la superficie del óxido (47,97,103,110).
1367						Modos de vibración asimétricos en el modo ( $\nu_3$ ) del remanente del ion carbonato interlaminar (47,106).
		1334				Vibración asimétrica en el modo ( $\nu_3$ ) del remanente del ion nitrato interlaminar (27).
	1172	1172		1172		Vibración simétrica modo 1 del carbonato libre.(105,106).
	1045	1045				Vibración simétrica en modo 1 de los aniones nitrato y cloruro remanentes.(27,111).
				1002		Vibración simétrica O-C-O en modo 1 del anión carbonato O-C-O (103,105).
				905	900	Vibración simétrica O-C-O en modo 2 del anión carbonato O-C-O (27,105).
667	667	667		668	665	Vibración simétrica O-C-O en modo 4 del anión carbonato/nitrato remanentes sobre la superficie del óxido (105,111).
634			638	645		Vibración de estiramiento en óxidos Mg-Al/Fe-O (90,117).
	623		614			Vibraciones de estiramiento Al-O del óxido mixto (74).
		596	602	602	602	Vibraciones de estiramiento Mg-OH (74) y Zn-OH (109) asociados al agua adsorbida superficialmente.
582	582	582	582	583		Vibraciones metal-OH en el modo de traslación correspondientes al agua adsorbida en la superficie (122).
			571			Vibración Fe-O (116).
565	563	563	555	562	567	Debido a la vibración de los octaedros condensados de la molécula Al/FeO <sub>6</sub> (113).
552	548	551	544	554	551	Vibraciones en modo de traslación de las moléculas Mg/Fe/Al-O (47,112).
543	534	532	532	531	531	Vibraciones en modo de traslación de los grupos hidroxilo Mg/Fe/Al-OH (47,112).

Tabla 3.12 Asignación de bandas de vibración en el espectro IR para compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>.

<i>Asignación de la banda de vibración</i>					
$MgAlCO_3^{2-}$ TiO <sub>2</sub> B	$MgAlCl$ TiO <sub>2</sub> B	$MgAlNO_3$ TiO <sub>2</sub> B	$MgAlEDTA^{2-}$ TiO <sub>2</sub> B	$MgFeCO_3^{2-}$ TiO <sub>2</sub> B	$ZnAlCO_3^{2-}$ TiO <sub>2</sub> B
3365	3365	3365	3365	3365	3365
1646	1646	1646	1646	1646	1646
1521					
1450					
1218					
1150					
669					
624	638	640	615	618	613
613	616			603	601
	601				
576	583	583	583	583	582
	567	568	570	568	568
558	555	555	555	551	553
	542	542	542	542	542
530	536	535	528	532	535

*cm<sup>-1</sup>*

Vibración de estiramiento O-H asociado a la adsorción física de agua superficial (47,105).

Vibración de flexión de los grupos O-H del agua físicamente adsorbida (103,109,116).

Asignada a vibraciones de flexión simétricas del grupo O-C-O asociados al carbonato adsorbido reversiblemente sobre la superficie del compuesto (47,103).

Asignada a vibraciones de estiramiento asimétricas del grupo O-C-O asociados al carbonato adsorbido reversiblemente sobre la superficie del compuesto (47,103).

Vibración de flexión C-OH, indica la formación de especies de bicarbonato que implica la presencia de grupos hidroxilo superficiales (103).

Debido a la vibración en el enlace Ti-OH (123).

Vibraciones Mg/Al-OH (108).

Vibración de estiramiento Ti-O en el tetraedro aislado TiO<sub>4</sub> (113).

Vibraciones de estiramiento Mg-OH (74), Zn-OH (109) asociados al agua adsorbida superficialmente.

Vibración Al-O (74).

TiO<sub>2</sub> anatasa suele tener una vibración cercana a estas frecuencias (17).

Vibraciones metal-oxígeno Mg-O (117) Zn-OH (109,122) y Fe-O (116).

Vibración de estiramiento simétrico Ti-O-Ti (17,114).

Vibración Ti-O del octaedro condensado en la molécula TiO<sub>6</sub> (113).

Vibración Ti-O suele asociarse al TiO<sub>2</sub> rutilo (17,124).

### 3.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

#### 3.1.5.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> iniciales

En la Figura 3.22 se muestran las micrografías para los materiales preliminares. En la micrografía del HDL (MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) se puede observar una morfología de partículas menores a 1 μm, característico del método de síntesis sol-gel (47). La calcinación del HDL conduce a la desaparición de la estructura laminar, la deshidroxilación y la descomposición del carbonato interlaminar generando óxidos mixtos de Mg-Al, observándose en la micrografía para MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-C una conformación de partículas de tamaño menor si se le compara con el HDL sin tratamiento térmico dando como resultado la formación de aglomerados comprimidos y densos (25) lo que sugiere la existencia de una morfología porosa (125).

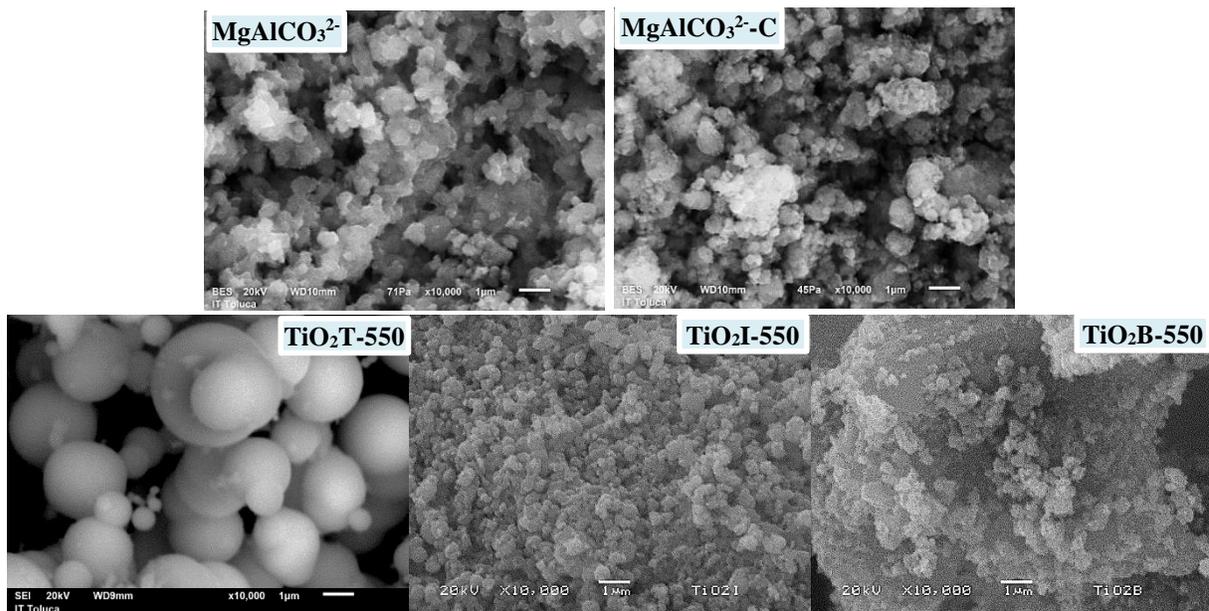


Figura 3.22 Micrografías para materiales iniciales (x 10,000).

En la micrografía que se presenta en la Figura 3.22 para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>T-550, se puede observar la presencia de esferas de tamaños en el rango de 0.3 a 2 μm indicando la formación del TiO<sub>2</sub> mediante el proceso de calcinación directa del precursor TTIP (73,126). En cuanto a las micrografías para TiO<sub>2</sub>I-550 y TiO<sub>2</sub>B-550, se observan partículas de forma irregulares y tamaños menores a 1 μm producto del proceso sol-gel empleado en la síntesis de estos materiales las cuales forman densos aglomerados (127–129).

En los compósitos, el método de síntesis no afecta significativamente su morfología, presentando las características de los compuestos que lo conforman, tal como se puede observar en las micrografías de la Figura 3.23, observándose empaquetamientos de partículas bastante densos, típicos de las partículas de los componentes precursores de los compósitos, mostrando tamaños menores a 1  $\mu\text{m}$  a causa de los procesos de síntesis y calcinación aplicados a las muestras, exceptuando el material  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{T-0}$  en donde las partículas de los precursores se diferencian, mostrándose las esferas representativas de  $\text{TiO}_2$  inmersas dentro de las partículas más pequeñas del componente HDL.

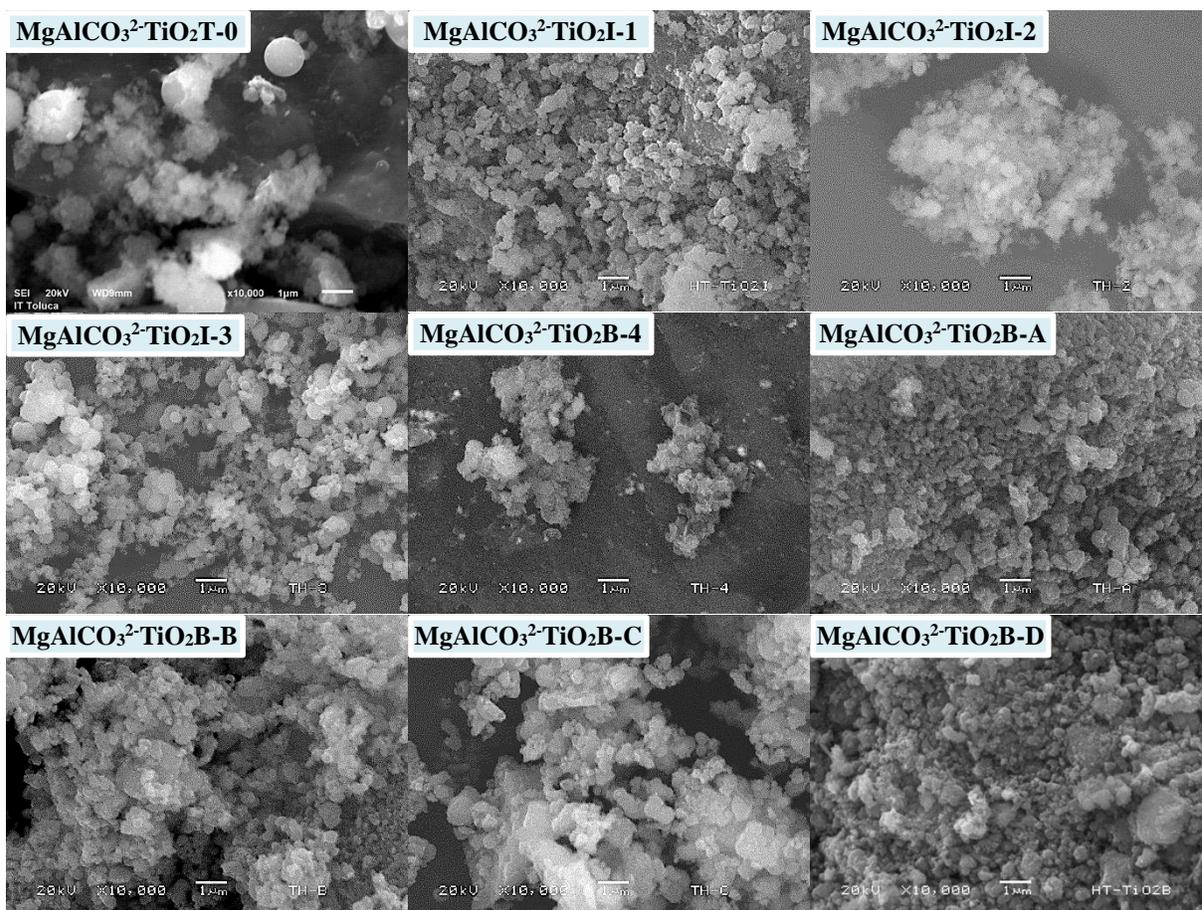


Figura 3.23 Micrografías para compósitos iniciales (x 10,000).

### 3.1.5.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> optimizados

En la Figura 3.24 se muestran las micrografías para los distintos HDL sintetizados. Se observa la morfología característica en forma de placas para esta clase de compuestos (96), las cuales se

aprecian formando aglomerados bastante densos y dispuestos de forma irregular con las estructuras tipo HDL superpuestas, lo que sugiere la existencia de una morfología porosa (125), en donde la diferencia más apreciable entre las distintas muestras es el tamaño de las placas, encontrándose estas en menores tamaños para el HDL  $\text{MgAlCO}_3^{2-}$  en su mayoría inferiores a 1  $\mu\text{m}$  lo cual es característico del método de síntesis sol-gel empleado para su síntesis (47).

En tanto que para los HDL  $\text{MgAlCl}^-$ ,  $\text{MgAlNO}_3^-$ ,  $\text{MgAlEDTA}^{2-}$  y  $\text{MgFeCO}_3^{2-}$  los tamaños de placas se observan en el rango de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , en tanto que para el HDL  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}$  se aprecia un aumento en la magnitud de las láminas, alcanzando rangos que van desde los 2 a 14  $\mu\text{m}$  lo cual es indicativo de la influencia que genera el empleo de los distintos cationes y aniones en la síntesis de los HDL no obstante de utilizar en todos ellos la metodología de síntesis sol-gel.

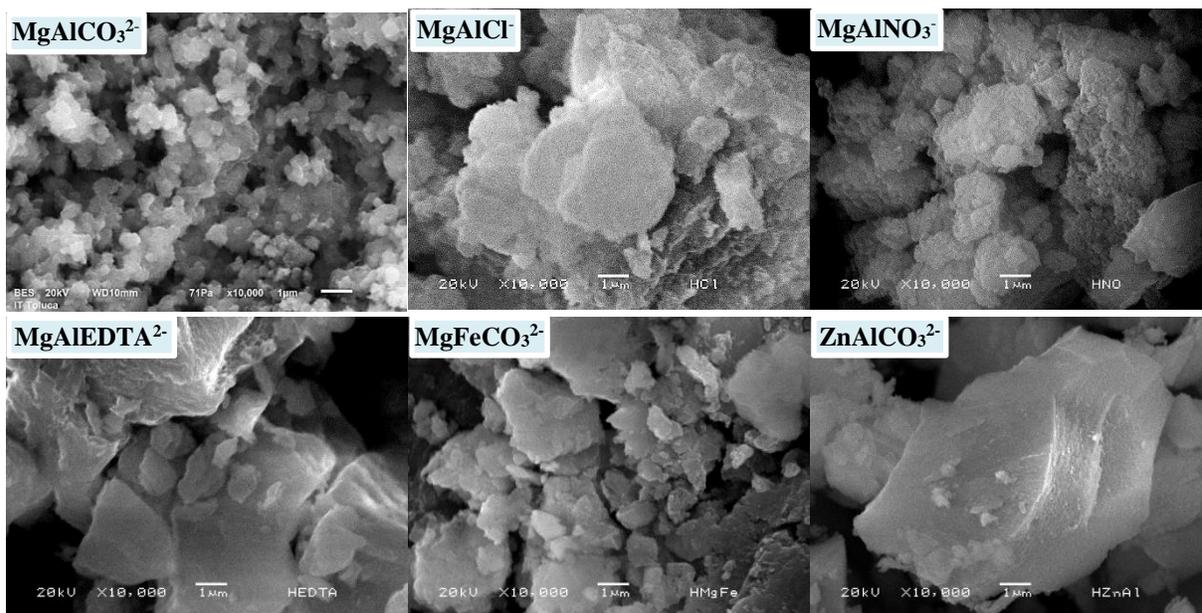


Figura 3.24 Micrografías para los HDL sintetizados (x 10,000).

El tratamiento térmico en los HDL conduce al colapso de su estructura y a la generación de óxidos mixtos de los cationes divalentes y trivalentes empleados en su preparación observándose que la morfología en forma de placas de las partículas se pierde formando aglomerados más comprimidos y densos (25) debido a la disminución del volumen de las partículas (96), presentando tamaños variables con dimensiones que van desde 0.05 a 2  $\mu\text{m}$  aproximadamente como se observa en las micrografías de la Figura 3.25. En las micrografías para  $\text{MgFeCO}_3^{2-}\text{-C}$  y  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{-C}$  se puede apreciar la morfología característica cuasi- cúbica de la formación de magnetita y estructuras hexagonales alargadas referentes a la formación

zincita, mientras que en el resto de las micrografías la morfología debida a la formación de agregados de partículas de la fase MgO periclasa es la que prevalece (125).

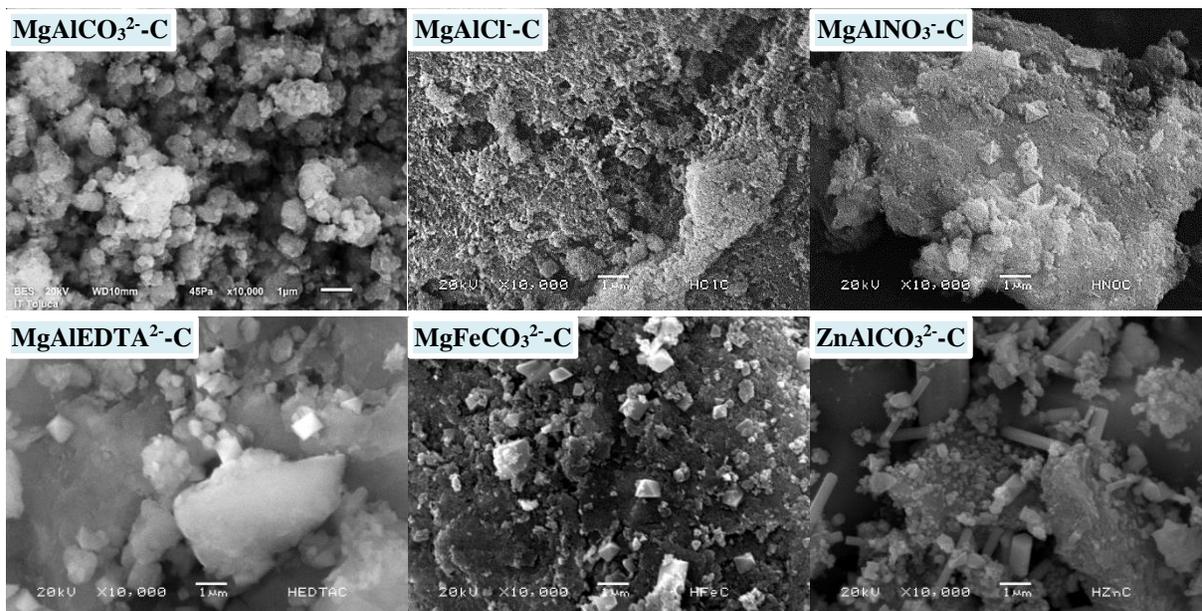


Figura 3.25 Micrografías para los HDL calcinados sintetizados (x10,000).

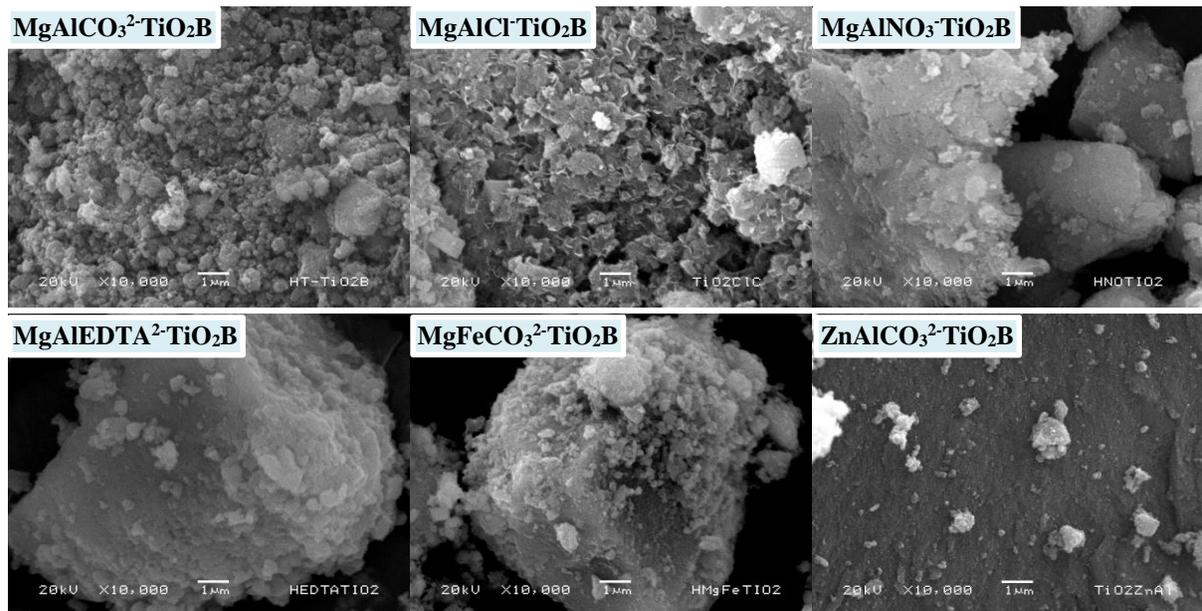


Figura 3.26 Micrografías para los compósitos finales HDL-TiO<sub>2</sub> (x 10,000).

Por otra parte, las micrografías mostradas en la Figura 3.26 para los compósitos presentan una combinación de las partículas de los precursores que los componen, observándose una morfología laminar de las partículas características del componente HDL, las cuales guardan relación respecto al tamaño presentado en las micrografías de la Figura 3.24 y, por otro lado, las

partículas esféricas detectadas tienen diámetros que van de 0.5 a 2.0  $\mu\text{m}$  (25,95) características del  $\text{TiO}_2$ , ambos conjuntos de partículas conforman densos y grandes conjuntos de aglomerados, siendo la muestra  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  en donde se pueden apreciar de manera más diferenciada las partículas que conforman al compuesto quedando expuestas las partículas del fotocatalizador en mayor medida sobre la superficie más homogénea y lisa del componente HDL lo cual origina una mayor actividad fotocatalítica en este compuesto en específico como se verá más adelante en las pruebas fotocatalíticas.

### **3.1.6. Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

#### **3.1.6.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL- $\text{TiO}_2$ iniciales**

La caracterización por AFM en modo de no contacto para el precursor  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{-C}$  se presenta en la Figura 3.27, se puede observar una topografía conformada por un denso empaquetamiento de partículas en forma de hojuelas o placas cuyas dimensiones en el plano horizontal están en el rango de los 40 y hasta los 300 nm.

Por otra parte, la estructura superficial observada en las imágenes en 2 y 3 dimensiones (2D y 3D) para el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{T-550}$  consiste en aglomerados de partículas con formas esféricas con tamaños de diámetro variables entre 35 y 175 nm, mientras que para los precursores fotocatalizadores  $\text{TiO}_2\text{I-550}$  y  $\text{TiO}_2\text{B-550}$  como se puede observar en las imágenes, las partículas poseen contornos redondeados, las cuales forman aglomerados.

Con respecto a  $\text{TiO}_2\text{T-550}$  el tamaño de las partículas en los fotocatalizadores precursores  $\text{TiO}_2\text{I-550}$  y  $\text{TiO}_2\text{B-550}$  contrasta, disminuyendo considerablemente en estas muestras, encontrándose en un rango de diámetros que van de 15 a 50 nm para ambos materiales, lo cual es resultado del proceso sol-gel empleado para la síntesis de estos dos fotocatalizadores en particular, el cual tiene la característica de generar partículas de tamaño nanométrico (22) y que está en relación con el tamaño de cristal calculado para estos materiales.

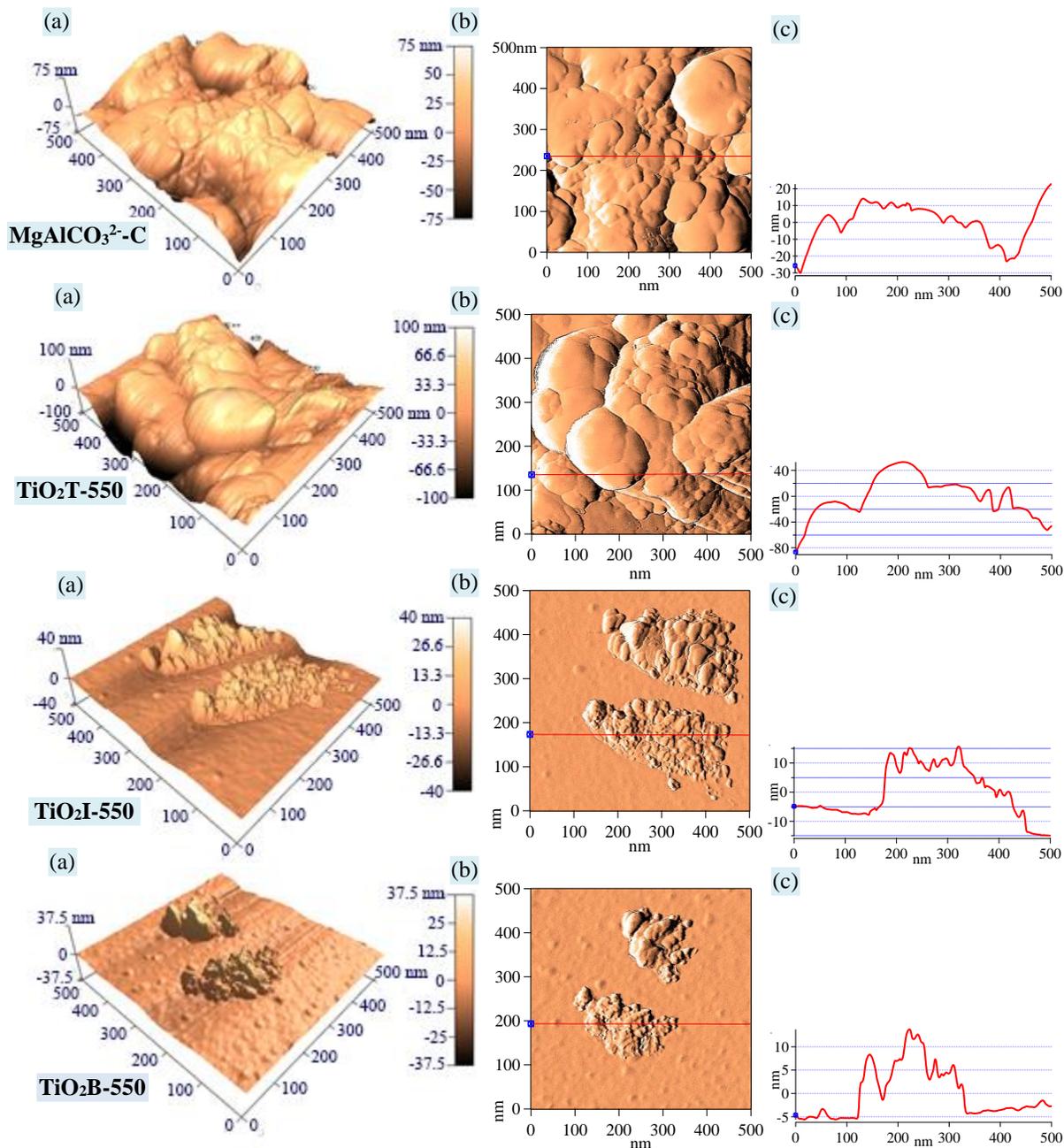


Figura 3.27 Imágenes AFM 3D (a), 2D (b) y perfil de alturas (c) para materiales iniciales.

En la Figura 3.28 se presentan las imágenes AFM obtenidas para los compósitos iniciales, en  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{T-0}$  se puede distinguir una morfología más uniforme si se compara  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{I-1}$  y  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B-D}$ , en estos últimos se puede apreciar de manera más clara como contrastan los componentes en los cuales las partículas esféricas de menor tamaño representativas del  $\text{TiO}_2$  se disponen sobre la superficie de las partículas mayores pertenecientes al HDL dando un efecto de rociado de las partículas del fotocatalizador sobre las placas del

componente HDL, confirmando con ello la incorporación del TiO<sub>2</sub> en la formación de los compósitos.

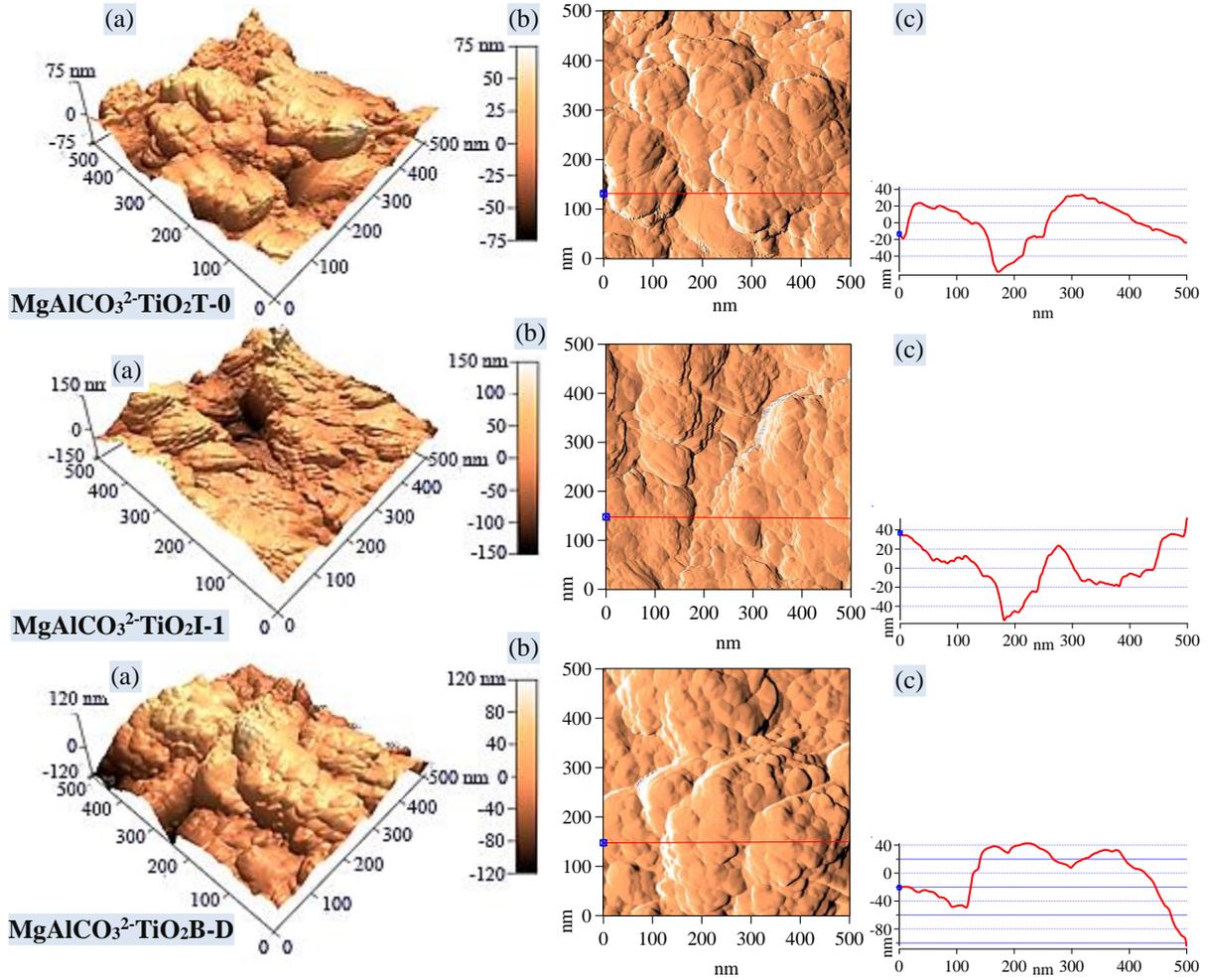


Figura 3.28 Imágenes AFM 3D (a), 2D (b) y perfil de alturas (c) para compósitos iniciales.

La rugosidad en términos del perfil de la superficie puede ser cuantitativamente identificada usando los datos obtenidos del análisis AFM a través de la definición de la media cuadrática como sigue (130):

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - z)^2}{N - 1}} \quad (3.4)$$

Donde  $R_{rms}$  es la rugosidad del valor cuadrático medio,  $z_n$  representa la altura del n-ésimo dato,  $z$  es igual a la altura promedio de los valores  $z_n$  obtenidos en la topografía por AFM y  $N$  es el número de los datos. Los resultados de este análisis estadístico para los materiales analizados son desplegados en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13 Valores de rugosidad de la media cuadrática ( $R_{rms}$ ) para materiales iniciales.

Muestra	$MgAlCO_3^{2-}$ -C	$TiO_2T$ -550	$TiO_2I$ -550	$TiO_2B$ -550	$MgAlCO_3^{2-}$ - $TiO_2T$ -0	$MgAlCO_3^{2-}$ - $TiO_2I$ -1	$MgAlCO_3^{2-}$ - $TiO_2B$ -D
$R_{rms}$ (nm)	18.49	32.78	6.74	4.56	18.79	40.84	39.71

Como se observa en los perfiles de superficie mostrados en la Figura 3.27 y Figura 3.28, todas las muestras presentan rugosidad, mostrando para el caso de los fotocatalizadores un mayor valor en  $TiO_2T$ -550 en comparación con los precursores  $TiO_2I$ -500 y  $TiO_2B$ -550, esta tendencia coincide con el tamaño de partículas observado y el tamaño de cristal calculado (Tabla 3.5) que se observa para estos fotocatalizadores, mientras que el precursor  $MgAlCO_3^{2-}$ -C presenta una rugosidad que resulta intermedia a los valores obtenidos para los fotocatalizadores.

Para el caso del compuesto  $MgAlCO_3^{2-}$ - $TiO_2T$ -0, se observa una disminución en el valor  $R_{rms}$  respecto al valor de  $TiO_2T$ -550, una reducción en el valor de rugosidad es representativo de homogeneidad de las partículas (131), lo que sugiere que el fotocatalizador se difunde al interior del compuesto, quedando la superficie constituida en mayor medida por el componente HDL, mientras que para los compósitos  $MgAlCO_3^{2-}$ - $TiO_2I$ -1 y  $MgAlCO_3^{2-}$ - $TiO_2B$ -D los valores de rugosidad resultan mayores respecto a los materiales precursores debido a la diferencia de tamaños de partículas del HDL y los fotocatalizadores  $TiO_2$  empleados, lo que apunta a que en estos materiales, el fotocatalizador parece más expuesto superficialmente, minimizando el fenómeno de apantallamiento, siendo esta característica favorable para los procesos fotocatalíticos.

Estos resultados no son comparables a los obtenidos en la determinación de la dimensión fractal (D) debido a que estos expresan la rugosidad superficial en términos de la heterogeneidad estructural en un parámetro único que va en escala de 2 a 3, mientras que la rugosidad  $R_{rms}$  es un parámetro cuantitativo (en este caso en nm) que indica la variación promedio del relieve superficial de la muestra, no obstante, la tendencia en los valores reportados en las distintas muestras se mantiene.

### 3.1.6.2. HDL con distintos aniones-cationes y compósitos HDL- $TiO_2$ optimizados

La caracterización por AFM en modo de no contacto para los HDL calcinados se presentan en la Figura 3.29, para  $MgAlCl$ -C,  $MgAlNO_3$ -C y  $MgAlEDTA$ -C se puede observar una

topografía conformada de partículas en forma de hojuelas o placas las cuales se empaquetan formando aglomerados muy compactos, propio de los óxidos mixtos de Mg-Al producidos por la calcinación de los HDL cuyas dimensiones en el plano horizontal están en el rango de los 10 a 50 nm, mientras que para  $\text{MgFeCO}_3^{2-}\text{-C}$  el tamaño de las partículas es más homogéneo estando en el rango de 20 a 50 nm, en tanto que para el HDL  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{-C}$  se aprecia una mayor heterogeneidad en el tamaño de las partículas, alcanzando un rango desde los 5 a 250 nm.

Las diferencias en el tamaño de las partículas encontrado está influenciado en mayor medida por los distintos cationes en comparación con los aniones empleados en la síntesis de los HDL a pesar de utilizar en todos ellos la metodología de síntesis sol-gel (38), las anteriores observaciones son coincidentes con las realizadas para estos materiales en el análisis SEM.

Por otra parte, en la Figura 3.30 se presentan las imágenes AFM obtenidas para los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>, en específico para  $\text{MgAlCl-TiO}_2\text{B}$  se pueden distinguir en la superficie interior del compósito partículas en forma de placas u hojuelas propias del componente HDL sobre las cuales se disponen partículas de menor tamaño asociadas con el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>, mientras que en el resto de materiales la composición de partículas en tamaño es más homogénea, generando topografías más accidentadas, las cuales se asocian a la mayor presencia en la superficie externa de partículas de menor tamaño del componente TiO<sub>2</sub> generando de esta forma un relieve más abrupto que encuentra relación con los valores de rugosidad media ( $R_{rms}$ ) calculados para estos materiales.

De los perfiles de superficie mostrados en la Figura 3.29 y Figura 3.30, se observa que todas las muestras presentan rugosidad, la cual coincide con la heterogeneidad en el tamaño de las partículas y la formación de aglomerados de partículas donde generalmente a mayor variabilidad en el tamaño de las partículas de los precursores, existe un mayor valor de rugosidad media ( $R_{rms}$ ) que se traduce en topografías más abruptas (131), lo que también puede sugerir como ya se mencionó anteriormente que en los compósitos las partículas más pequeñas del fotocatalizador permanecen expuestas en mayor proporción en la superficie del material.

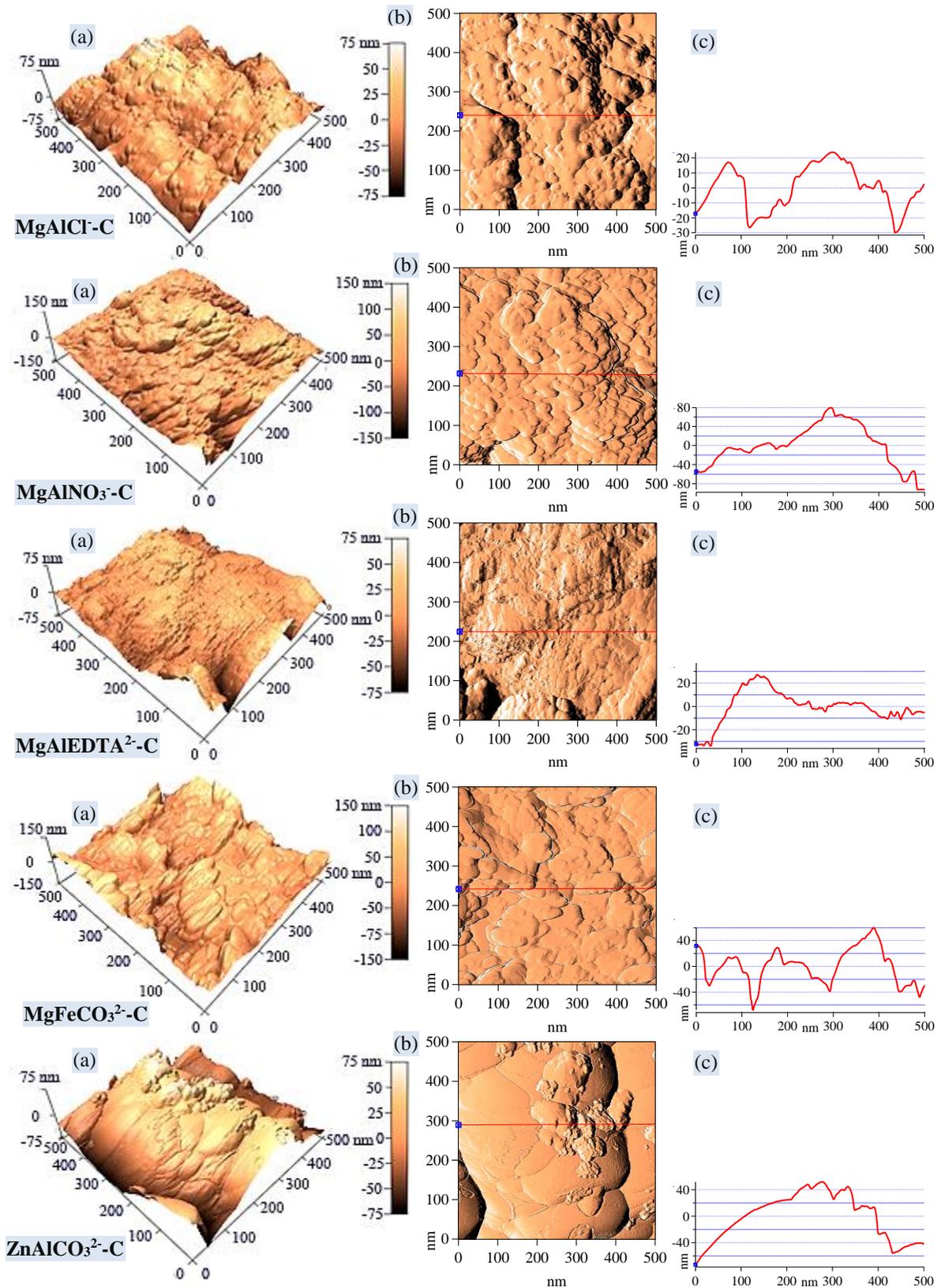


Figura 3.29 Imágenes AFM 3D (a), 2D (b) y perfil de alturas (c) para HDL calcinados.

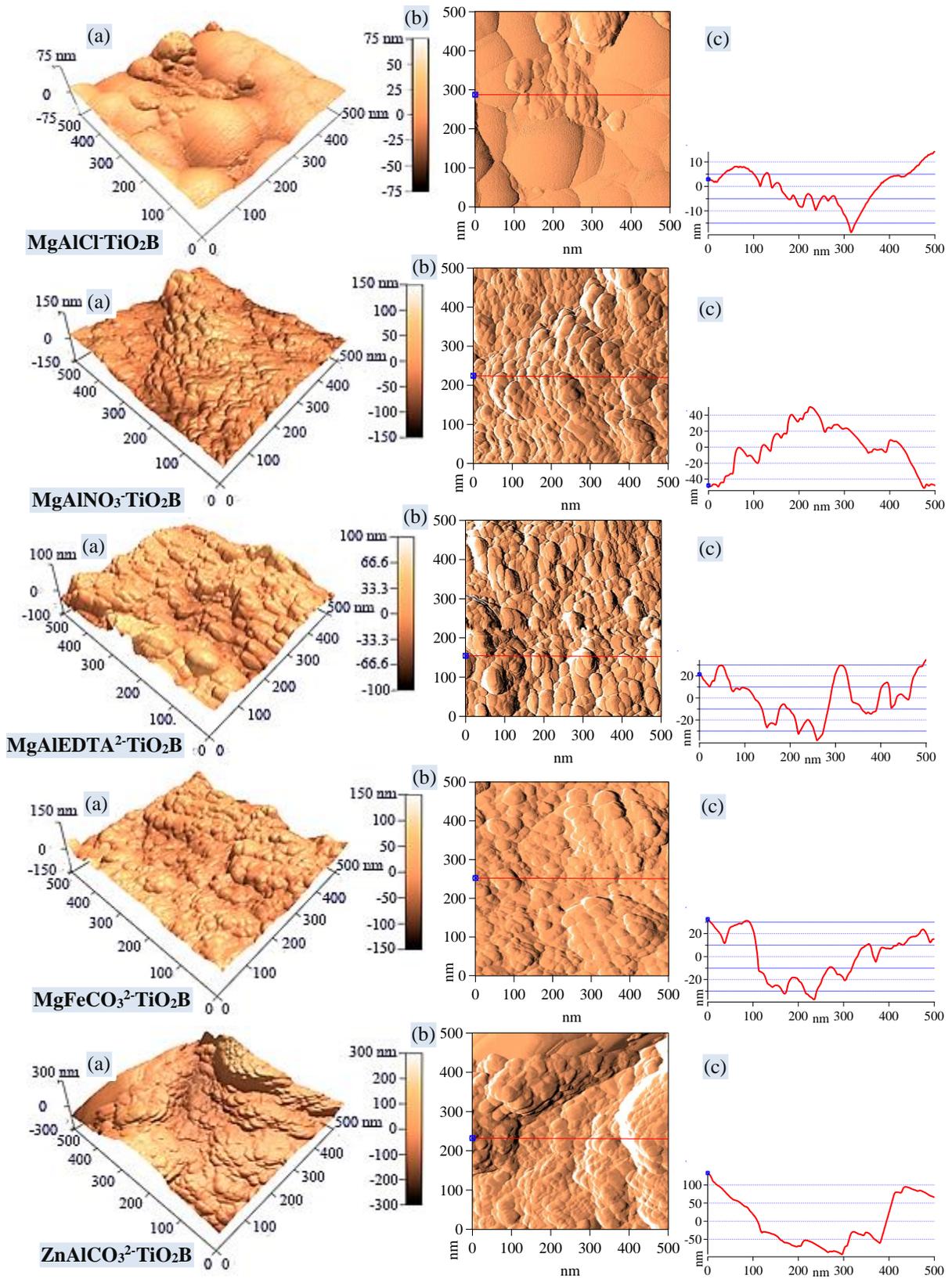


Figura 3.30 Imágenes AFM 3D (a), 2D (b) y perfil de alturas (c) para compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>.

Tabla 3.14 Valores de rugosidad de la media cuadrática ( $R_{rms}$ ) para HDL calcinados y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>.

Muestra	MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - C	MgAlCl <sup>-</sup> - -C	MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - -C	MgAlEDTA <sup>2-</sup> - C	MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - -C	ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - -C
$R_{rms}$ (nm)	18.49	20.66	31.19	16.31	31.21	30.27
Muestra	MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - TiO <sub>2</sub> B	MgAlCl <sup>-</sup> - TiO <sub>2</sub> B	MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - TiO <sub>2</sub> B	MgAlEDTA <sup>2-</sup> - TiO <sub>2</sub> B	MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - TiO <sub>2</sub> B	ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - TiO <sub>2</sub> B
$R_{rms}$ (nm)	39.71	10.85	23.88	16.78	18.87	51.03

Como ya se mencionó anteriormente, los valores de rugosidad media ( $R_{rms}$ ) computados son independientes a los obtenidos bajo la definición de dimensión fractal ( $D$ ), ya que en estos últimos la rugosidad del material esta expresada en términos de la heterogeneidad estructural del material, mientras que la rugosidad  $R_{rms}$  representa la variación cuantitativa respecto a la media topográfica en los perfiles de superficie de los materiales, no obstante, la tendencia en los valores obtenidos se mantiene con ambas metodologías como se observa en la Figura 3.31.

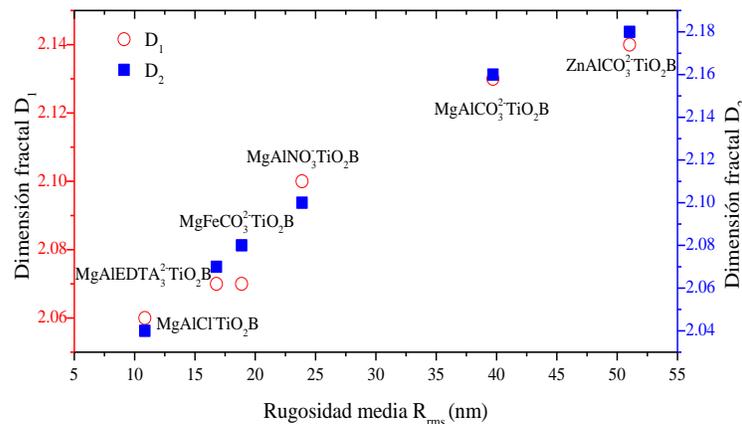


Figura 3.31 Relación entre los valores de dimensión fractal y rugosidad obtenidos con los compósitos.

### 3.1.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

#### 3.1.7.1. HDL, fotocatalizadores y compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> iniciales

En la Tabla 3.15 se muestran las energías de enlace obtenidas en la deconvolución de los espectros XPS de las regiones O 1s, C 1s, Mg 1s y Al 2p así como los valores FWHM de los picos encontrados para los materiales iniciales. Para el HDL MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> las energías de enlace (Mg 1s=1304.76 eV, Al 2p=74.88 eV) y la simetría en los espectros XPS obtenidos para los cationes Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup> sugiere su existencia en forma de hidróxidos generando una estructura octaédrica (132) conformando la distribución laminar del material. La presencia de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en la

muestra se evidencia en los espectros C 1s en la energía de enlace 286.29 eV. El espectro XPS O 1s es resuelto en tres picos con energías de enlace 531.42, 532.46 y 533.64 eV atribuidas a las especies OH, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y al agua interlaminar respectivamente (47,133).

Para la muestra calcinada MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-C, el espectro O 1s exhibe principalmente tres estados químicos, para la energía de enlace de 530.06 eV característico de MgO periclase, a 531.19 eV es asociado al óxido mixto Mg/Al y a 532.26 eV a la energía de enlace C-O que se relaciona con la energía de enlace C 1s de 285.07 eV (132). El aluminio con coordinación tetragonal propio de los óxidos mixtos producidos por la calcinación del HDL presenta una energía de enlace más alta que el Al presente en HDL coordinado octaédricamente (134), en este caso la energía de enlace del Al 2p se tiene de 76.51 eV asociado a la fase espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La resolución del espectro Mg 1s mostró energías de enlace de 1303.45 y 1304.48 eV asociadas respectivamente con los enlaces que se forman en la fase periclase y espinela respectivamente (133,135). Las energías de enlace encontradas para el HDL y su producto calcinado confirman la disposición estructural característica para estos compuestos.

En tanto que para los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub> que se sintetizan, las coordinaciones que se encuentran (Tabla 3.15) son referidas al estado químico del Ti<sup>4+</sup> en el TiO<sub>2</sub>, pudiéndose también apreciar la coordinación del Ti<sup>3+</sup> en Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, además de la interacción C-O (28).

Tabla 3.15 Energías de enlace y valores FWHM (eV) para los niveles energéticos O 1s, C 1s, Mg 1s, Al 2p y Ti 2p de HDL, HDL calcinado y fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>T, TiO<sub>2</sub>I y TiO<sub>2</sub>B.

Muestra	Coordinación	O 1s	FWHM	C 1s	FWHM	Mg 1s	FWHM	Al 2p	FWHM	Ti 2p	FWHM
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	MgO	531.42	1.40			1304.76	1.60				
	CO	532.46	1.40	286.29	1.04						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	533.64	1.40					74.88	1.42		
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -C	MgO	530.06	1.40			1303.45	1.60				
	CO	532.26	1.40			1304.48	1.60	76.51	1.42		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531.19	1.40	285.07	1.90						
TiO <sub>2</sub> T-550	CO	531.75	1.14	285.30	1.45						
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530.19	1.18							457.53	1.09
	TiO <sub>2</sub>	530.19	1.18							458.94	1.09
TiO <sub>2</sub> I-550	CO	531.69	1.14	285.02	1.45						
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530.19	1.18							457.32	1.09
	TiO <sub>2</sub>	530.19	1.18							457.82	1.09
TiO <sub>2</sub> B-550	CO	531.56	1.14	284.98	1.49						
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530.00	1.18							457.26	1.09
	TiO <sub>2</sub>	530.00	1.18							458.76	1.09

Los valores de la energía de enlace en la resolución de los espectros XPS para los compósitos iniciales se muestran en la Tabla 3.16. Para la muestra  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{T-0}$  la señal del espectro O 1s se descompone en picos atribuidos a los enlaces en MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CO y  $\text{TiO}_2$  (coordinación octaédrica) (53) que encuentran relación con las regiones C 1s en el pico de 284.76 eV (CO), en la región Mg 1s con la energía de enlace en 1303.29 eV asignada al óxido MgO, en tanto la región del espectro Al 2p presenta las energías asociadas a los enlaces  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (73.34 eV) y la interacción  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (74.31 eV) (53,133).

En la muestra  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{I-1}$ , la señal del espectro O 1s se divide en picos que se asignan con energías de enlace de MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CO y  $\text{TiO}_2$  (28,53,133) y que encuentran relación con las energías de enlace de 284.20 eV para la región C 1s, 1303.68 eV para la región del espectro Mg 1s, mientras que el espectro Al 2p exhibe picos en 73.32 y 74.33 eV que pueden ser asignados a los compuestos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y a la interacción  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  respectivamente (53,133).

Para la muestra  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{I-2}$ , el espectro O 1s se resuelve en picos con energías de enlace asociados a los enlaces correspondientes a las coordinaciones MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CO y  $\text{TiO}_2$  (octaédrico) encontrando así mismo relación con las secciones C 1s con energía de enlace de 284.9 eV, en la región Mg 1s del espectro en 1303.70 eV, mientras que en el nivel energético Al 2p la anterior afirmación se refuerza con la resolución del espectro en picos 73.64 y 74.53 eV asignados al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y a la fase mixta Ti-O-Al respectivamente (133).

En la resolución de los espectros XPS para  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{I-3}$  la región O 1s muestra las contribuciones del O formando enlaces en los compuestos CO, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Estos se relacionan con los picos reportados en la resolución de los espectros C 1s en 284.88 eV, del espectro Mg 1s en 1303.70 eV, en tanto la región Al 2p en la muestra se deconvoluciona en picos centrados en las energías de enlace en 73.75 y 74.79 eV referentes a la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y a la interacción química del Al con el  $\text{TiO}_2$  impregnado (133).

Para el compósito  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B-4}$  la región O 1s se resuelve en las energías de enlace del O formando los compuestos CO, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Estos encuentran relación con los picos reportados en la resolución de los espectros C 1s en 285.09 eV, del espectro Mg 1s en 1303.50 eV, de la región Al 2p en 73.86 y 74.64 eV de la coordinación del Al en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con el  $\text{TiO}_2$  impregnado (133).

Tabla 3.16 Energías de enlace y valores FWHM (eV) para los niveles energéticos O 1s, C 1s, Mg 1s, Al 2p y Ti 2p de los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> iniciales.

Muestra	Coordinación	O 1s FWHM	C 1s FWHM	Mg 1s FWHM	Al 2p FWHM	Ti 2p FWHM	
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> T-0	MgO	530.09	1.99	1303.29	1.60		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531.93	1.56		73.34	1.42	
	CO	533.39	1.14	284.76	1.72		
	TiO <sub>2</sub>	529.44	1.18			458.12	1.09
	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529.44	1.18		74.31	1.42	458.72
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> I-1	MgO	530.68	1.99	1303.68	1.60		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	532.24	1.56		73.32	1.42	
	CO	533.63	1.04	284.20	1.72		
	TiO <sub>2</sub>	529.67	1.18			458.39	1.09
	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529.67	1.18		74.33	1.42	459.17
	TiO <sub>x</sub>	529.67	1.18			457.02	1.09
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> I-2	MgO	530.58	1.99	1303.70	1.60		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	532.26	1.56		73.64	1.42	
	CO	533.58	1.08	284.90	1.72		
	TiO <sub>2</sub>	529.80	1.18			458.32	1.09
	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529.80	1.18		74.53	1.42	459.03
	TiO <sub>x</sub>	529.80	1.18			456.94	1.09
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> I-3	MgO	530.67	1.99	1303.70	1.60		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	532.33	1.56		73.75	1.40	
	CO	533.66	1.14	284.88	1.72		
	TiO <sub>2</sub>	529.86	1.18			458.50	1.09
	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529.86	1.18		74.79	1.42	459.05
	TiO <sub>x</sub>	529.86	1.18			457.19	1.09
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> B-4	MgO	530.84	1.99	1303.50	1.60		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	532.22	1.56		73.86	1.42	
	CO	533.46	1.14	285.09	1.72		
	TiO <sub>2</sub>	529.87	1.18			458.44	1.09
	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				74.64	1.42	459.02
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> B-A	MgO	530.25	1.99	1303.69	1.60		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531.73	1.56		73.82	1.42	
	CO	532.96	1.14	285.00	1.46		
	TiO <sub>2</sub>	529.95	1.18			457.29	1.09
	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529.95	1.18		74.33	1.42	459.29
	TiO <sub>x</sub>	529.95	1.18			458.66	1.09
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> B-B	MgO	529.82	1.99	1303.72	1.60		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531.22	1.56		73.47	1.42	
	CO	532.51	1.14	285.03	1.47		
	TiO <sub>2</sub>	530.10	1.18			457.31	1.09
	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530.10	1.18		74.57	1.42	459.12
	TiO <sub>x</sub>	530.10	1.18			458.67	1.09
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> B-C	MgO	529.22	1.99	1304.09	1.60		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531.66	1.56		75.14	1.42	
	CO	533.23	1.14	285.18	1.56		
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	530.10	1.18			457.24	1.09
	TiO <sub>x</sub>	530.10	1.18			460.29	1.09
	TiO <sub>2</sub>	530.10	1.18			458.85	1.09
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> -TiO <sub>2</sub> B-D	MgO	529.20	1.99	1303.98	1.60		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531.80	1.56		75.42	1.42	
	CO	532.75	1.14	285.01	1.49		
	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	529.99	1.18			457.34	1.09
	TiO <sub>x</sub>	529.99	1.18			460.34	1.09
	TiO <sub>2</sub>	529.99	1.18			458.74	1.09

Para la muestra MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-TiO<sub>2</sub>B-A, la señal del espectro O 1s se descompone en picos atribuidos a los enlaces en MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO y TiO<sub>2</sub> (coordinación octaédrica) (53) que

encuentran relación con las regiones C 1s en el pico de 285.00 eV (CO), en la región Mg 1s con la energía de enlace en 1303.69 eV asignada al óxido MgO, en tanto la región del espectro Al 2p presenta las energías asociadas a los enlaces  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (73.82 eV) y la interacción  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (74.33 eV) (53,133).

Para la muestra  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-B}$ , las señales deconvolucionadas del espectro O 1s se dividen en picos que se asignan con energías de enlace en MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CO y  $\text{TiO}_2$  y que encuentran relación con las energías de enlace de 285.03 eV para la región C 1s, 1303.72 eV para la región del espectro Mg 1s, mientras que el espectro Al 2p exhibe picos en 73.47 y 74.57 eV que pueden asignarse a los compuestos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y a la interacción  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (28,53,133).

En la resolución de los espectros XPS para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-C}$  que se presentan en la Tabla 3.16, la región O 1s muestra las contribuciones del O formando enlaces en los compuestos CO, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Estos se relacionan con los picos reportados en la resolución de los espectros C 1s en 285.18 eV, del espectro Mg 1s en 1303.09 eV, en tanto la región Al 2p en la muestra se resuelve en la energía de enlace en 75.14 eV referentes a la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y, a diferencia de los anteriores compósitos la interacción química del Al con el  $\text{TiO}_2$  impregnado no se hace presente (133).

Para el compósito  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-D}$  la región O 1s se resuelve en las energías de enlace del O formando los compuestos CO, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Estos encuentran correspondencia con los picos reportados en la resolución de los espectros C 1s en 285.01 eV, del espectro Mg 1s en 1303.98 eV, de la región Al 2p en 75.42 eV de la coordinación del Al en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (133), donde a diferencia de los anteriores compósitos la interacción química del Al con el  $\text{TiO}_2$  impregnado no se hace presente.

En la Figura 3.32 se muestra la resolución de los espectros XPS de los compósitos preliminares HDL- $\text{TiO}_2$ , para las regiones O 1s y Ti 2p. Para todas las muestras se observa un espectro Ti 2p tradicional, donde la intensidad del pico Ti 2p<sub>3/2</sub> es más alta que para el pico Ti 2p<sub>1/2</sub>; teniéndose además en todos los compósitos que las distancias vecinas entre los picos principales Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> es cercana al valor 5.9±0.2 eV, este valor indica que las partículas de  $\text{TiO}_2$  cargadas en el compósito tienen una coordinación octaédrica propias de la fase anatasa (28,53).

Se observan diferentes tipos de coordinación para el Ti en el análisis XPS de las muestras. En todas los materiales la coordinación Ti-O octaédrica ( $\text{TiO}_2$ ) se encuentra, pudiéndose también apreciar la coordinación Ti-O tetragonal ( $\text{TiO}_x$ ), la coordinación de  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , además de la interacción química del Ti con los metales Mg/Al del componente HDL estando ausente esta última coordinación en las muestras  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B-C}$  y  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B-D}$  como anteriormente fue mencionado (28).

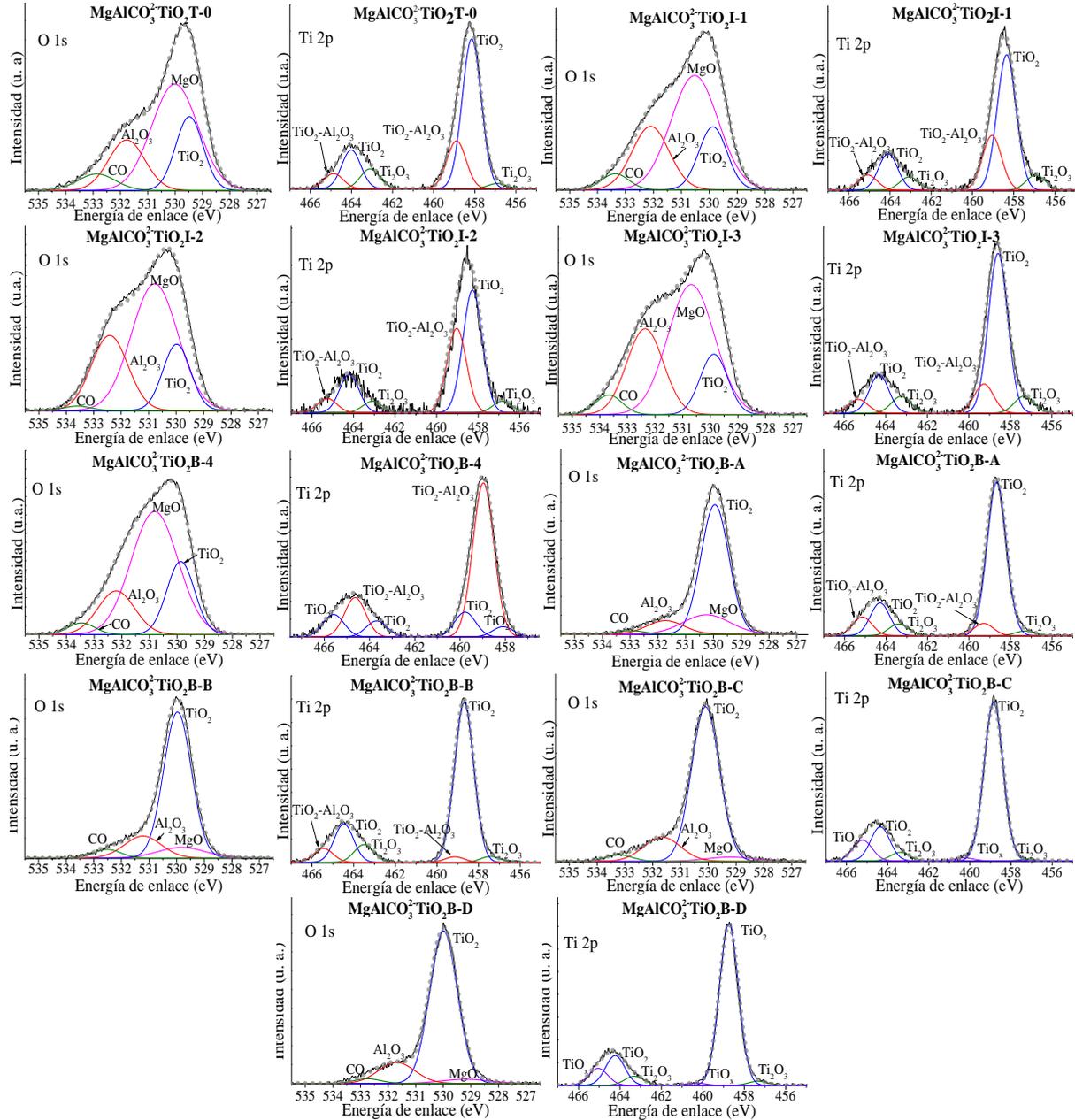


Figura 3.32 Deconvolución de los espectros XPS para las regiones O 1s y Ti 2p en los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  iniciales

De estos resultados, se deduce que los compósitos obtenidos no son mezclas de componentes no relacionados, existiendo interacción química en la mayoría de los compósitos, de acuerdo a la literatura (93) la interacción química reduce la eficiencia fotocatalítica a causa de que el Ti se incorpora en la estructura quedando en menor medida en la superficie, esto sucede en mayor grado en la muestra  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-4}$  en donde en base a las contribuciones de las diferentes coordinaciones (Figura 3.33) que presenta el Ti, la unión química se da en un 66%, mientras que para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-0}$  esta contribución es de 20%, para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-2}$  resulta en 32%, para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-3}$  es 31%, para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{I-1}$  es 26%, en tanto que para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-A}$  y  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-C}$  son menores (17 y 13 % respectivamente) y para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-C}$  y  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-D}$  no se detecta esta coordinación, encontrándose relación directa con las tasas de degradación fotocatalítica de cada uno de los compósitos como se ve más adelante.

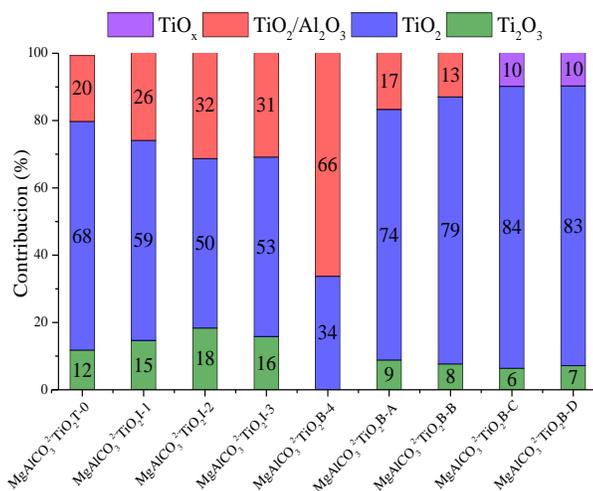


Figura 3.33 Contribuciones de las coordinaciones de Ti en los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>

La cantidad de Ti que se incorpora sobre compuestos HDL tiene influencia sobre la eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos teniéndose mejores resultados cuando se logra maximizar la cantidad de Ti impregnado en la superficie del compósito minimizando la aglomeración excesiva de partículas las cuales crean un efecto de apantallamiento del catalizador (52).

En la Tabla 3.17, se presenta el análisis elemental por XPS para los compósitos preparados. Se observa que la porción de O en todos los compósitos es la predominante en la superficie, notándose que las diferentes metodologías empleadas en sus síntesis originan diferentes

proporciones de los cationes divalentes y trivalentes empleados en la preparación de los precursores HDL, logrando asimismo una incorporación distinta del Ti que se maximiza en los compósitos donde se empleó el proceso de calcinación directa de la mezcla de TTIP y el HDL calcinado ( $\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{T-0}$ ) y en el grupo de compósitos en donde se utilizó el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{B}$ , incrementándose aun en mayor medida en los compósitos obtenidos a partir de la mezcla de los precursores sólidos ( $\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{B-C}$  y  $\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{B-D}$ ) indicando una menor difusión del fotocatalizador al interior del compósito por este método.

Tabla 3.17 Análisis elemental y relación  $\text{Ti}/(\text{Mg}+\text{Al})$  (% atómico).

Compósito	Mg	Al	Ti	C	O	$\text{Ti}/(\text{Mg}+\text{Al})$
$\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{T-0}$	15	7	10	24	44	0.45
$\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{I-1}$	31	10	5	9	45	0.13
$\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{I-2}$	31	12	4	7	45	0.09
$\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{I-3}$	28	11	6	8	46	0.15
$\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{B-4}$	28	14	5	14	39	0.12
$\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{B-A}$	14	3	16	22	46	0.96
$\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{B-B}$	14	3	14	21	48	0.77
$\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{B-C}$	6	4	15	25	50	1.51
$\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{B-D}$	10	1	15	22	52	1.44

La determinación de la carga de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie del componente HDL Mg Al se puede determinar por medio de la relación  $\text{Ti}/(\text{Mg}+\text{Al})$  (93) a través del análisis elemental XPS (Figura 3.34).

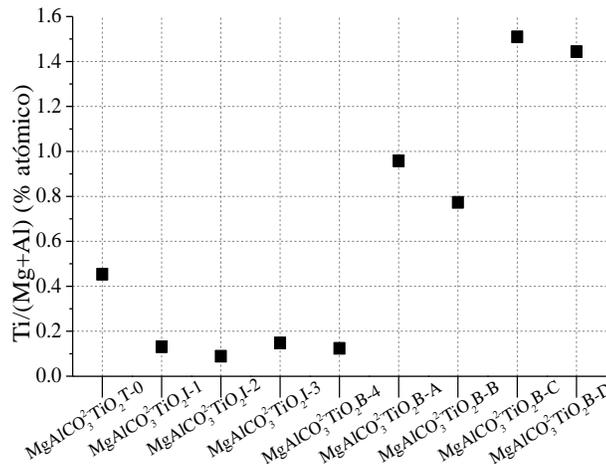


Figura 3.34 Relación  $\text{Ti}/(\text{Mg}+\text{Al})$  por XPS (% atómico) para los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$

Se observa que los menores valores obtenidos revelan que la mayor cantidad de Ti impregnado se difunde al interior de los compósitos, esto sucede en mayor medida en la muestra  $\text{MgAlCO}_3^{2-}/\text{TiO}_2\text{I-2}$  (0.09) atribuido a la metodología de síntesis empleada que involucra la mezcla de los

componentes utilizando agitación ultrasónica, mientras que la mezcla directa de los sólidos de  $\text{TiO}_2$  y HDL como sucede en los compósitos  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-C}$  y  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B-D}$  origina una menor propagación de Ti a la parte interna del material, pudiéndose así incrementar la actividad por unidad de masa, reduciendo la aglomeración de las partículas fotocatalíticamente activas y su apantallamiento, además de permitir su fácil separación y recuperación del sólido al final de su uso en procesos fotocatalíticos (94). Los valores obtenidos en la relación  $\text{Ti}/(\text{Mg}+\text{Al})$  para los compósitos se encuentran relacionados directamente con los rendimientos fotocatalíticos reportados en las pruebas de degradación fotocatalítica de fenol presentados en el siguiente tema.

### **3.2. Evaluación de la fotoactividad mediante la degradación y adsorción de fenol**

En los procesos de fotocatálisis heterogénea pueden concurrir varios fenómenos: la fotodegradación directa en donde la adsorción del contaminante orgánico sobre la superficie del catalizador favorece su descomposición por acción de los huecos fotogenerados. Por otra parte el mecanismo de fotodegradación indirecta se basa en la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  por la excitación del fotocatalizador los cuales reaccionan con la materia orgánica degradándola; otros procesos que se pueden dar en la fotodegradación de fenol pueden ser por fotólisis directa debida a la presencia de la irradiación UV y la fotooxidación por la acción de la radiación UV y el agente oxidante, pero sin ninguna participación del fotocatalizador (2).

#### **3.2.1. Reacción fotolítica, $\text{MgAlCO}_3^{2-}$ y $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{-C}$**

Como se observa en la Figura 3.35, la reacción fotolítica en la degradación de fenol durante 120 minutos de irradiación alcanza un porcentaje de degradación de 11.0 % atribuido a que no existe absorción ni dispersión de luz por la presencia de algún sólido, siendo la mayor parte del flujo de fotones aprovechada en la reacción. Este proceso alcanza mayor velocidad durante los primeros 30 minutos de irradiación, una vez transcurrido este tiempo la tasa de fotodegradación decrece pero sin llegar a un equilibrio, alcanzando el nivel más bajo en todas las pruebas debido a la falta de un material que actué como fotocatalizador y/o adsorbente (136).

Para el HDL ( $\text{MgAlCO}_3^{2-}$ ) y los óxidos mixtos producto de su calcinación ( $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{-C}$ ) existe evidencia de que estos materiales aunque no son semiconductores pueden actuar como fotocatalizadores debido a que con la presencia de cationes  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  se pueden obtener materiales con defectos fotoinducidos en la superficie del óxido los cuales pueden actuar como centros activos para las reacciones superficiales provocando la generación de pares electrón-hueco donde el electrón es deslocalizado hacia la carga deficiente del  $\text{Al}^{3+}$  y el hueco oxida los grupos hidroxilo circundantes permitiendo la formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  (54,137). Esta afirmación no se ve reforzada con los resultados obtenidos de la Figura 3.35, en donde se observa que la proporción de fenol degradado a causa de la fotocatalisis alcanza porcentajes del 15.9 y 17.1% tras 120 minutos de irradiación para  $\text{MgAlCO}_3^{2-}$  y  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{-C}$  respectivamente, este comportamiento se atribuye en gran parte al efecto de la concurrencia de los fenómenos de adsorción y fotólisis. Por otro lado, referente al proceso de adsorción se tienen porcentajes menores (3.9 y 2.7% para el HDL y su producto calcinado respectivamente) en la remoción de fenol.

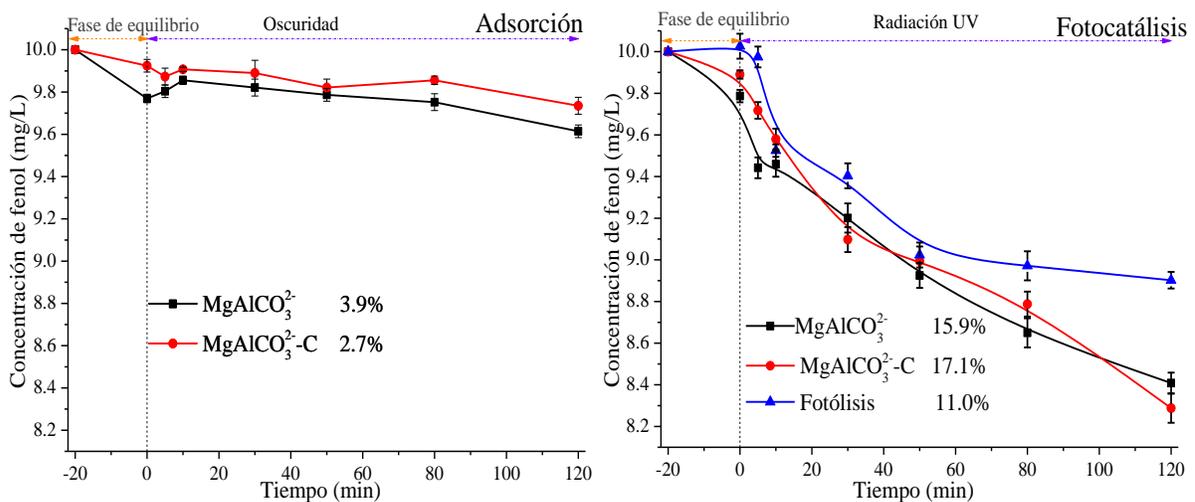


Figura 3.35 Degradación fotocatalítica/adsorción de fenol con el HDL y HDL calcinado.

### 3.2.2. Pruebas con fotocatalizadores $\text{TiO}_2$ sintetizados

En la Figura 3.36 se presenta el resumen de los resultados de la degradación fotocatalítica y adsorción de fenol empleando de manera separada  $\text{TiO}_2$  preparado bajo tres métodos ( $\text{TiO}_2\text{T}$ ,  $\text{TiO}_2\text{I}$  y  $\text{TiO}_2\text{B}$ ) en función del tratamiento térmico aplicado a las muestras (500, 550, 600, 700 y 800 °C). Además, como referencia se realizó un experimento con la muestra comercial  $\text{TiO}_2$

Evonik Aeroxide® logrando degradar un 61.7% de fenol durante 120 minutos de irradiación, atribuyéndose el rendimiento superior a la proporción óptima de fases anatasa-rutilo (80-20%) de este material en donde la fase rutilo actúa como un captador de  $e^-$  reduciendo las tasas de recombinación con los  $h^+$  y transfiriendo las partículas de contaminante a la fase activa del  $TiO_2$  anatasa (138). Como se observa en la Figura 3.36 para el caso de los  $TiO_2$  sintetizados se obtuvieron mayores tasas de degradación fotocatalítica en las temperaturas de 500-600 °C, rango en el que se han reportado la obtención de fases mixtas anatasa-rutilo las cuales poseen mayores propiedades fotocatalíticas que fases puras (18) (reforzando los resultados obtenidos en el estudio DRX), de igual modo se puede ver que las tasas de adsorción son ligeramente mayores para este mismo rango de temperatura (500-600 °C).

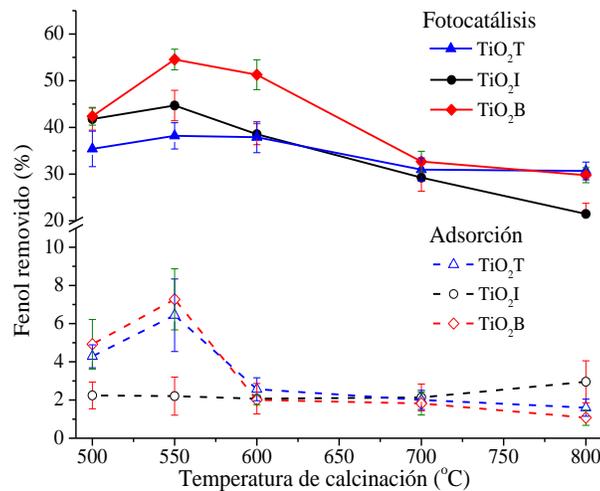


Figura 3.36 Fenol removido con  $TiO_2$  sintetizados en función de temperatura de calcinación.

A partir de los 600 °C se aprecia un descenso en la actividad fotocatalítica de todas las muestras atribuido al incremento en la velocidad de recombinación  $e^-h^+$  por la transformación de la fase térmicamente metaestable anatasa a la fase rutilo, más estable térmicamente pero con menor actividad fotocatalítica a comparación de la primera, originando el crecimiento y una mayor aglomeración de partículas reduciéndose al mismo tiempo la capacidad adsorptiva de los materiales(81).

Dada la proximidad entre los resultados obtenidos en estos experimentos y para descartar su igualdad, se realizó un análisis estadístico ANOVA (Tabla 3.18) evaluando los factores método de síntesis del  $TiO_2$  ( $TiO_2T$ ,  $TiO_2I$  y  $TiO_2B$ ) y la temperatura de calcinación empleada (500, 550, 600, 700 y 800 °C) contra el tiempo de irradiación y como variable de respuesta la

concentración de fenol, concluyendo que existe evidencia estadística de que los factores (tiempo de irradiación, método de síntesis y temperatura de calcinación) afectan significativamente la variable de respuesta (concentración de fenol degradado), por lo que se puede afirmar que los fotocatalizadores evaluados son estadísticamente diferentes, descartando su equivalencia.

Además la diferencia se enfatiza entre los materiales calcinados en el rango de 500-600 °C, tal como se observa en los gráficos de cajas de la Figura 3.37, confirmándose la metodología TiO<sub>2</sub>B y la temperatura de calcinación 550 °C como las más eficientes al lograr la máxima fotodegradación de fenol (54.6%) que de acuerdo al estudio de DRX se atribuyen principalmente a la proporción óptima anatasa-rutilo 88:12% y al menor tamaño de cristal (40.17 nm) que se obtienen con el tratamiento a 550 °C en donde la presencia de la fase rutilo en una menor proporción es suficiente para minimizar la recombinación e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> (25).

Tabla 3.18 ANOVA para los factores tiempo, método y temperatura.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Media de cuadrados</i>	<i>Valor F</i>	<i>Valor P</i>
Temperatura de calcinación	4	10.59	2.65	17.95	5.54x10 <sup>-11</sup>
Tiempo de irradiación	6	157.76	26.29	178.32	0.00
Modelo	10	168.35	16.84	114.17	0.00
Error	94	13.86	0.15	--	--
Total corregido	104	182.21	--	--	--
Método de síntesis	2	2.73	1.36	6.02	3.43x10 <sup>-3</sup>
Tiempo de irradiación	6	157.76	26.29	116.19	0.00
Modelo	8	160.49	20.06	88.65	0.00
Error	96	21.72	0.23	--	--
Total corregido	104	182.21	--	--	--

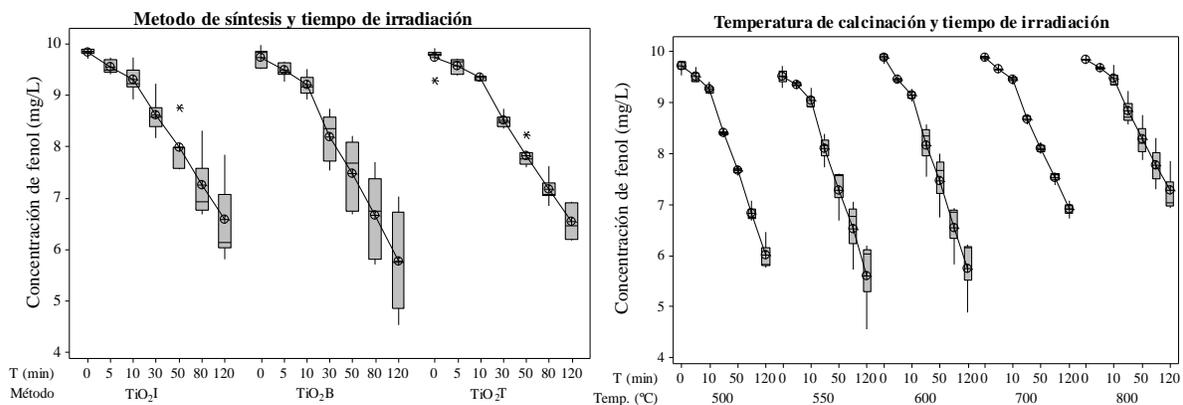


Figura 3.37 Gráficos de cajas del ANOVA para fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Pruebas con compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> iniciales

El resumen de los rendimientos de fotodegradación y adsorción para los compósitos preparados, junto con el HDL (MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), el HDL calcinado (MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-C) y los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub> preparados se presentan en la Figura 3.38.

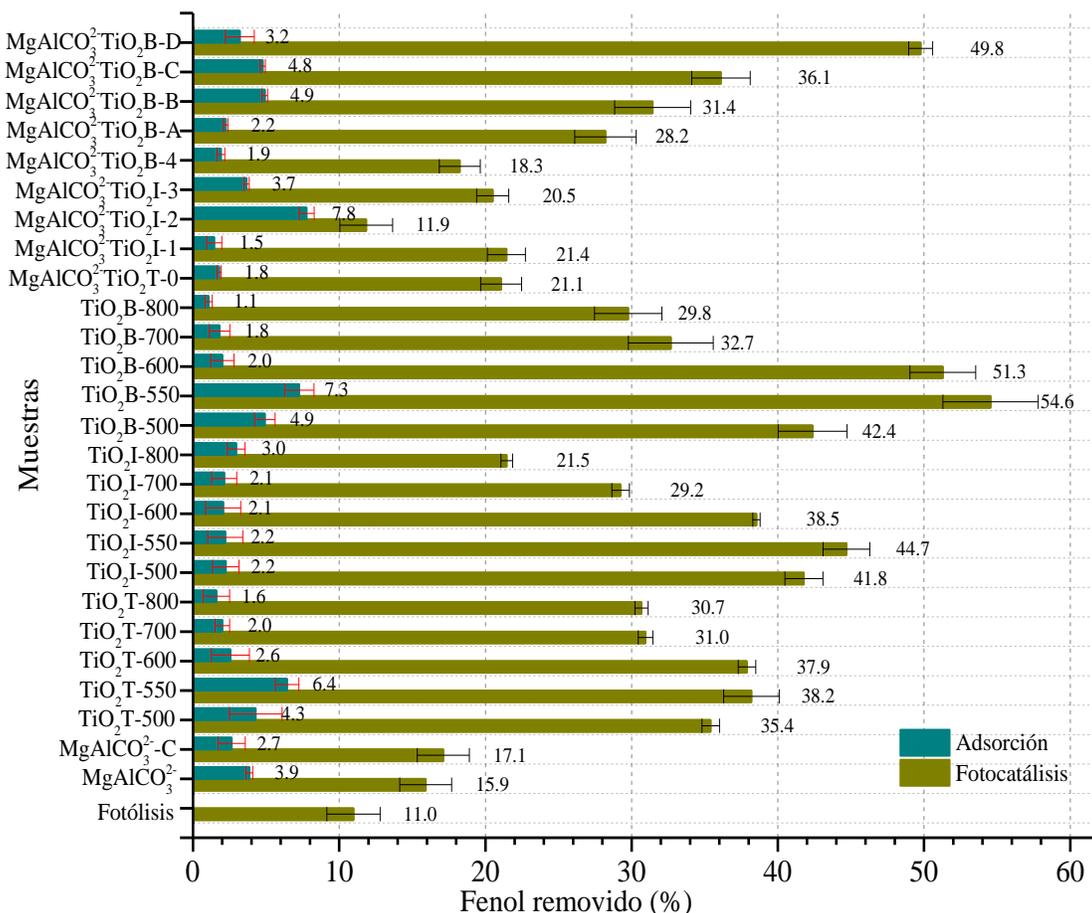


Figura 3.38 Comparativo fotocatalísis/adsorción en los materiales iniciales.

Para los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> se observa que presentan mayores tasas de degradación de fenol si se les compara con los precursores MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-C, a excepción de MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-TiO<sub>2</sub>I-2 donde se observa el fenómeno contrario, atribuido a la cobertura en exceso que el componente HDL ejerce sobre los núcleos de TiO<sub>2</sub> provocando un bloqueo de la energía radiante, obstaculizando el proceso de formación de radicales •OH (52). Además, la mezcla directa de los precursores HDL y TiO<sub>2</sub> que se realiza mediante la síntesis sol-gel en los compósitos MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-TiO<sub>2</sub>I-1 y MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-TiO<sub>2</sub>I-3 y la calcinación del reactivo TTIP con el HDL que se realiza en MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-TiO<sub>2</sub>T-0 implica la formación de fases que no presentan

propiedades fotocatalíticas (magnesita, y espinela), indicando la interacción química entre los componentes precursores (artinita, geikielita), causando un detrimento en la actividad fotocatalítica, no obstante de estar presente en estos materiales la fase  $\text{TiO}_2$  anatasa la cual si presenta fotoactividad, lo anterior queda de manifiesto en los resultados de caracterización DRX y XPS.

En los compósitos en donde se empleó como base el fotocatalizador con mejores rendimientos fotocatalíticos ( $\text{TiO}_2\text{B-550}$ ) se obtuvieron resultados que difieren. Por un lado, con la muestra que implica la mezcla directa de los precursores mediante la síntesis sol-gel ( $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B-4}$ ) se obtiene un rendimiento pobre atribuido a la causa anteriormente referida. Al evaluar los distintos momentos en que se agregó el HDL al  $\text{TiO}_2$  durante la síntesis en  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B-A}$  y  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B-B}$  se puede ver mejoría en los resultados que se obtuvieron, esto se atribuye a que durante la síntesis la formación previa de la red de  $\text{TiO}_2$  permite una incorporación más ordenada de las partículas de HDL reduciendo su aglomeración constituyéndose en una matriz más homogénea y al mismo tiempo aumentando la cantidad de  $\text{TiO}_2$  que queda expuesto a la irradiación, al mismo tiempo que se minimiza la formación de fases no fotoactivas. Los mejores resultados se obtienen cuando se mezclaron en etanol los polvos de ambos materiales ( $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B-C}$  y  $\text{MgAlCO}_3^2\text{-TiO}_2\text{B-D}$ ), esto se explica porque al emplear los materiales en sus fases terminadas se puede lograr una menor interacción química entre los componentes y con ello una menor difusión del fotocatalizador al interior del compósito (24) reduciendo el fenómeno de apantallamiento que el componente HDL ejerce sobre el  $\text{TiO}_2$  (93).

Se encuentra una relación entre los rendimientos fotocatalíticos y el grado de interacción química entre los componentes precursores HDL y  $\text{TiO}_2$  encontrado en el análisis XPS (Figura 3.39), teniendo efecto por un lado, en la aglomeración y en el fenómeno de apantallamiento del fotocatalizador durante la irradiación UV y por otro, en la formación de fases no fotoactivas quedando una mayor proporción desplegada sobre la superficie (93,139).

Otro posible efecto cooperativo entre el  $\text{TiO}_2$  mezclado con los óxidos mixtos Mg/Al obtenido en los compósitos se puede explicar a través del proceso de reconstrucción que poseen los HDL calcinados ya que, al ponerlos en contacto con solución acuosa forman especies altamente hidroxiladas en su superficie los cuales pueden reaccionar con los huecos fotogenerados para promover la producción de  $\bullet\text{OH}$  pudiendo atacar de manera más efectiva al fenol (52).

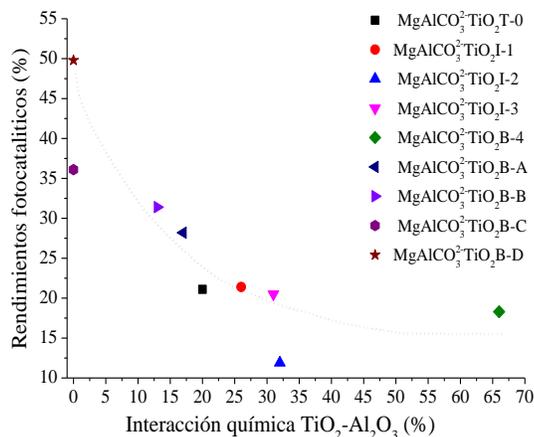


Figura 3.39 Relación entre los rendimientos fotocatalíticos y el grado de interacción química en los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> iniciales.

La capacidad adsorptiva de los materiales en general es mínima y no encuentra relación directa con el área superficial de los materiales, en el caso específico de MgAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>TiO<sub>2</sub>I-2, en donde el porcentaje de fenol adsorbido es significativo (7.8%), no necesariamente se tradujo en una mayor eficiencia fotocatalítica, como ya se mencionó, otros factores como el grado de interacción química del Ti el cual está en relación directa con la proporción de Ti que se difunde al interior del compósito y la presencia de fases fotocatalíticamente activas que se encuentren sobre la superficie del material, tienen mayor influencia en el proceso fotocatalítico en los compósitos. En general de acuerdo con los resultados obtenidos se asume que en los compósitos la degradación indirecta a través de la oxidación producida por radicales •OH generados es la predominante por tener materiales con bajas tasas de adsorción (2).

### 3.2.4.HDL con distintos aniones-cationes y sus productos calcinados

Como se observa en la Figura 3.40, la reacción fotocatalítica en la degradación de fenol con los HDL en la mayoría de los casos alcanza porcentajes de degradación ligeramente mayores a la reacción fotocatalítica (11.0%), obteniéndose mejores resultados con los HDL ZnAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y ZnAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-C (16.6 y 24.8% respectivamente) atribuido a las propiedades fotocatalíticas que presenta el ZnO (140).

Para MgAlCl<sup>-</sup> y MgAlCl<sup>-</sup>-C resultan porcentajes de degradación del 11.4 y 11.8%, para el HDL MgAlNO<sub>3</sub><sup>-</sup> y su producto calcinado 13.8 y 12.2% respectivamente, en tanto que con el HDL MgAlEDTA<sup>2-</sup> y su producto calcinado los rendimientos son de 15.8 y 17.0%

correspondientemente, mientras que para el HDL  $\text{MgFeCO}_3^{2-}$  y  $\text{MgFeCO}_3^{2-}\text{-C}$  resultan porcentajes de degradación menores de 7.1 y 3.9% respectivamente, estos resultados se asocian a la carencia de fases fotoactivas en estos materiales.

Así mismo las tasas de adsorción en los HDL resultan bajas encontrándose en el rango de 3.6-6.4% siendo también mayores en el HDL  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}$  y su producto calcinado, mientras que en el resto de materiales la presencia de los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Fe}^{3+}$  dificultan en diferente medida los procesos de intercambio iónico en los HDL y la incorporación de fenol durante el proceso de reconstrucción de los HDL calcinados que presentan los materiales (38,141). Aunado a lo anterior, la remoción de fenol en los HDL y HDL calcinados a excepción de  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}$  y  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{-C}$  nos llevan a decir, que la proporción de fenol degradado a causa de la fotocatalisis se atribuye en gran parte al efecto de la concurrencia de los procesos de adsorción y fotólisis.

### 3.2.5. Compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> optimizados

Los resultados de las pruebas de fotodegradación y adsorción de los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> se presentan en la Figura 3.40. Todos los sólidos evaluados presentan mejores eficiencias en la degradación de fenol comparándolos con los precursores HDL y sus productos calcinados.

Asimismo, tomando como referencia resultados presentados anteriormente por DRX y XPS, en los compósitos donde se emplea el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>B los componentes permanecen segregados, esto indica que el Ti impregnado se difunde en menor medida al interior del material, quedando una mayor proporción desplegada sobre la superficie (73,93), a diferencia de los compósitos en los que se emplea TiO<sub>2</sub>T y TiO<sub>2</sub>I donde, de acuerdo a resultados presentados en avances anteriores entre los componentes de los compósitos derivados de estos fotocatalizadores se genera una interacción química entre los compuestos que lo integran (73,139).

Se observa una disminución en la fotoactividad de los compósitos derivados de los HDL  $\text{MgAlCl}$  y  $\text{MgAlNO}_3^-$ , en tanto que la capacidad de adsorción en los compósitos originados a partir de los HDL  $\text{MgAlEDTA}^{2-}$ ,  $\text{MgFeCO}_3^{2-}$  y  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}$  en general es mayor respecto a los otros compósitos, lo cual en un principio propició una mayor fotoactividad en comparación con los compósitos procedentes de los HDL con aniones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , además de que estos iones tienen

una influencia negativa en el proceso fotocatalítico ya que afectan la transmitancia del agua y pueden actuar como agentes secuestradores de radicales  $\bullet\text{OH}$ , mientras que en la presencia de iones metálicos como  $\text{Fe}^{3+}$  se puede modificar la superficie de  $\text{TiO}_2$  suprimiendo la formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  debido a la captura de los electrones de la banda de conducción por los iones metálicos adsorbidos (10), por otro lado los compósitos derivados del HDL  $\text{MgAlCO}_3^{2-}$  a pesar de tener bajas tasas de adsorción no repercute este aspecto en una disminución de la fotoactividad.

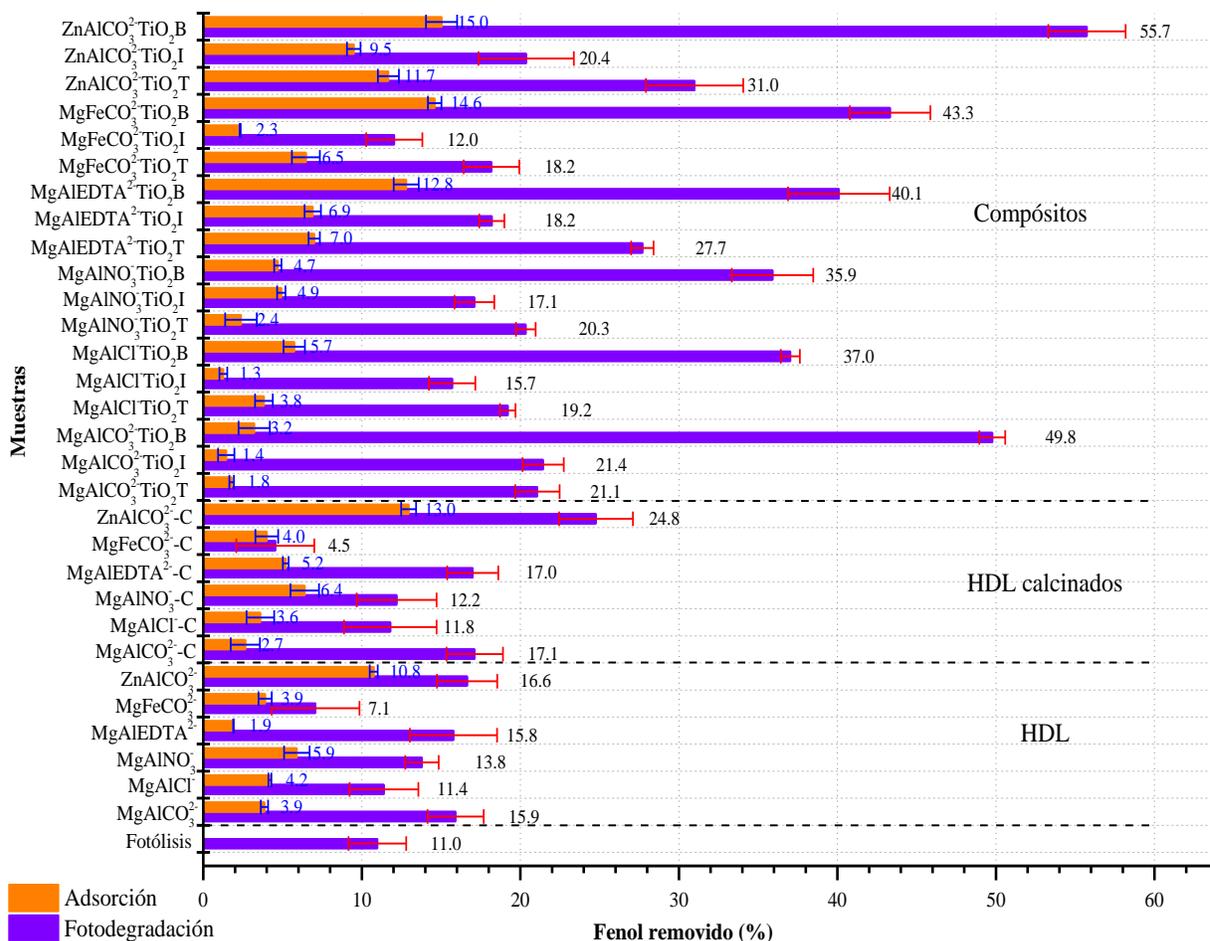


Figura 3.40 Resumen del comparativo fotocatalísis/adsorción en los materiales finales.

La capacidad adsortiva de los materiales es menor a la fotocatalítica, encontrándose en el rango de 1.3 a 15.0%, siendo mayor para los compósitos en los que se emplea  $\text{TiO}_2\text{B}$  como precursor atribuido a la mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  que contienen estos materiales el cual se constituye en una mayor proporción anatasa, ya que esta fase cristalina posee una mayor afinidad por la adsorción de compuestos orgánicos (81), por lo que la eliminación de fenol en este grupo de

compósitos es atribuida mayormente al proceso fotocatalítico por la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$ , frente al proceso de adsorción.

### 3.2.6. Monitoreo del pH durante las pruebas fotocatalíticas

El valor del pH tiene un efecto significativo en las propiedades superficiales del catalizador y en la disociación de la molécula de fenol. En particular en solución acuosa el  $\text{TiO}_2$  se carga positiva o negativamente de acuerdo al pH del medio. El punto de carga cero (isoelectrico) para el  $\text{TiO}_2$  comercial de la marca Evonik está calculado en  $\sim 6.5$ , 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 fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  son más eficientes en medio ácido ( $3 < \text{pH} < 5$ ) además de que se puede propiciar una mayor generación de huecos por la presencia del ion  $\text{H}^+$  (80).

Por otro lado, el valor del  $\text{pK}_a$  para el fenol es de 9.89, valores de pH por encima de este valor originan que la molécula de fenol se disocie en iones fenóxido cargándose negativamente pudiendo de esta forma ser más fácilmente adsorbidos por compuestos del tipo HDL por medio del mecanismo de intercambio iónico y los óxidos mixtos producidos por su calcinación a través del proceso de reconstrucción incorporando los iones fenóxido en el espacio interlaminar del HDL regenerado, mientras que a valores por debajo de este valor la especie permanece en mayor proporción sin carga (18,58,102).

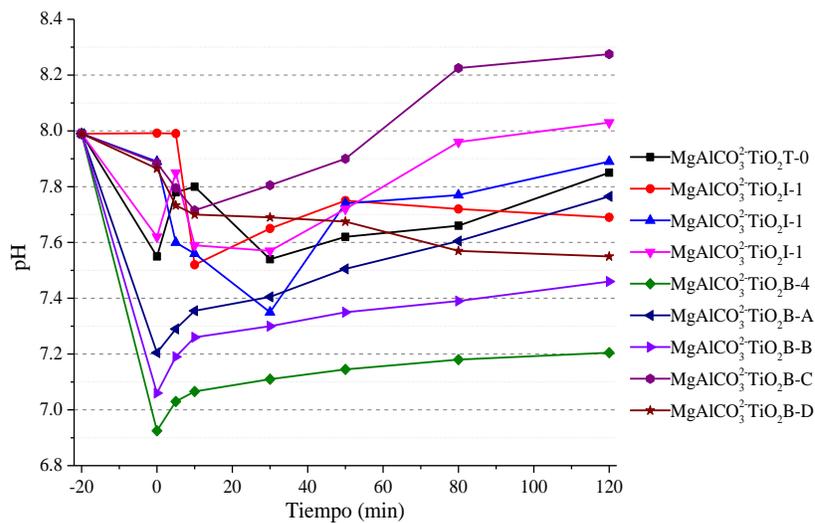


Figura 3.41 Monitoreo del pH durante las pruebas fotocatalíticas con los compósitos.

De acuerdo con los resultados obtenidos para los compósitos iniciales (Figura 3.41), se puede ver que en el transcurso de la fase de equilibrio, el pH generalmente disminuye debido al proceso de hidroxilación superficial de estos materiales, manteniéndose este comportamiento durante los primeros minutos de irradiación lo cual coincide con una mayor velocidad de reacción fotocatalítica debido a que la superficie de los materiales gradualmente se carga positivamente, lo que conduce a una interacción más favorable entre la superficie del catalizador y el fenol logrando una mayor adsorción del contaminante beneficiando el proceso de fotodegradación.

Posteriormente los valores de pH en la mayoría de los casos aumentan ligeramente, lo que indica que la superficie del catalizador se va cargando negativamente lo que resulta en una repulsión (dificultando la adsorción) y provocando que el proceso de la fotodegradación directa por los huecos fotogenerados en los materiales en general sea mínimo, este mismo comportamiento se observó para los compósitos preparados con los distintos HDL sintetizados. Dadas estas condiciones, en los compósitos, el número de reacciones de oxidación producidas por los huecos es mínima, mientras que la oxidación por los radicales  $\bullet\text{OH}$  fotogenerados es predominante, aunado a que su generación se potencia debido a la presencia de grupos hidroxilo en los materiales tipo HDL que componen a los compósitos (102).

### **3.2.7. Evaluación de la reutilización de los compósitos**

#### **3.2.7.1. Sin complementar material no recuperado**

Los resultados obtenidos al reutilizar en 4 ciclos un mismo sólido de los compósitos finales sintetizados se presentan en la Figura 3.42. La separación de los materiales se realizó por sedimentación del sólido de la solución acuosa irradiada teniendo al final de las 4 rondas una pérdida aproximada del  $15\pm 4\%$  en peso del sólido debido a la salida de material durante el proceso de toma de las alícuotas durante la irradiación UV.

Se observa la sinergia existente entre los HDL y el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  los cuales una vez que forman el compósito no pierden sus propiedades, dando la oportunidad de utilizarlo nuevamente en un ciclo de fotodegradación, los resultados muestran que la capacidad fotocatalítica de los materiales se mantiene, sin disminuir en mayor grado el rendimiento de degradación.

La declinación en la actividad fotocatalítica en los ciclos sucesivos de fotodegradación en general no es significativa y en este caso se atribuye, en mayor medida a la pérdida de sólido por la toma de alícuotas durante las pruebas de irradiación (23), ya que la proporción promedio de esta pérdida en los sólidos que se obtiene tras los 4 ciclos de irradiación (15%), resulta similar a la disminución en los rendimientos de fotodegradación que se presentan tras los 4 ciclos consecutivos de uso, los cuales se tiene en el rango del 4 al 15% y, por otro lado en menor medida a la baja desactivación del TiO<sub>2</sub> debido a su alta resistencia fotoquímica (2,139).

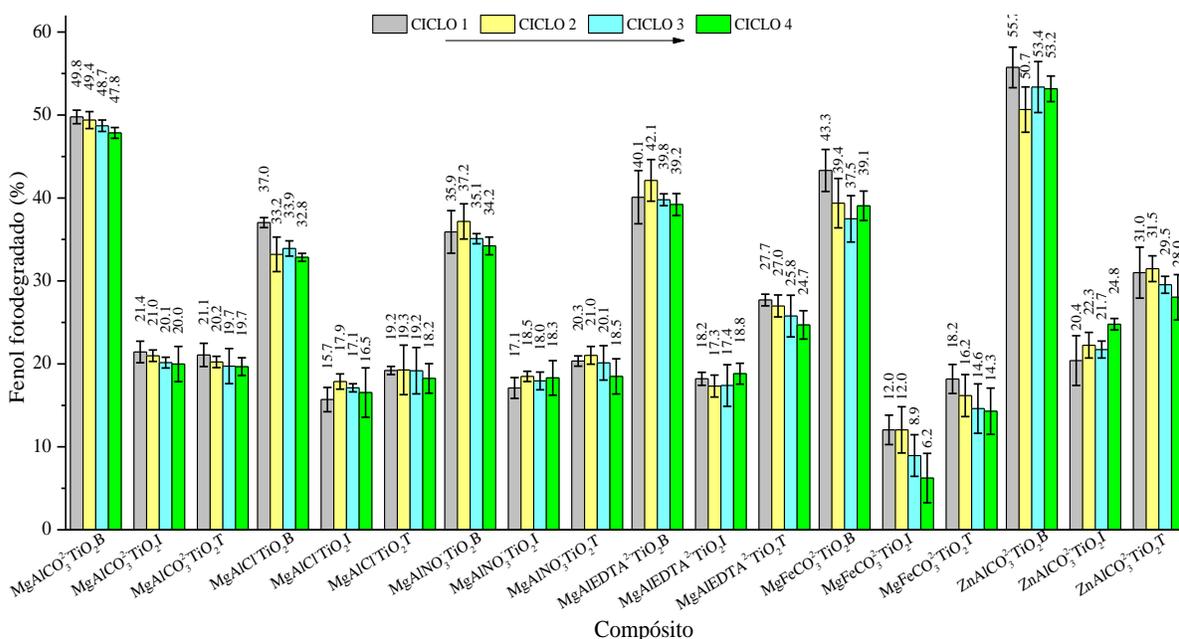


Figura 3.42 Fotodegradación de fenol sin complementar el material no recuperado.

### 3.2.7.2. Complementando material no recuperado

Para corroborar la conservación de las propiedades fotocatalíticas de los compósitos, se realizó un experimento que, a diferencia del presentado en el punto anterior, al término de cada ciclo de fotodegradación, se añadió material nuevo para completar la concentración original del sólido (1 g/L) debido a las pérdidas de material de ciclo a ciclo durante el proceso de irradiación UV, las cuales en este experimento en particular se tuvieron en un rango del 8±3% en peso respecto a la concentración original.

Se observa (Figura 3.43) que el descenso en la actividad fotocatalítica en los ciclos sucesivos de fotodegradación es estadísticamente menor a la que se presentó en los experimentos en donde

no se completó el sólido mermado, corroborando la mínima pérdida de la actividad del fotocatalizador en todos los compósitos hasta en 10 ciclos continuos de uso, debido a la alta resistencia fotoquímica del  $\text{TiO}_2$  (2).

Se tiene una disminución promedio en los rendimientos al termino de los 10 ciclos de fotodegradación del 6% en el conjunto de compósitos en los que se empleó el HDL con los diferentes aniones interlaminares ( $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$ ,  $\text{MgAlCl}^-\text{TiO}_2\text{B}$ ,  $\text{MgAlNO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  y  $\text{MgAlEDTA}^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$ ); mientras que al emplear los HDL con los distintos cationes se tienen resultados que difieren, en específico el material  $\text{MgFeCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  parece no sufrir desactivación al registrarse una mínima pérdida en la actividad fotocatalítica (0.4%), mientras que para  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  se observa una reducción del 9.3% en los rendimientos, atribuido a que se constituye de una fracción de  $\text{ZnO}$  el cual tiene una mayor tendencia a la fotocorrosión en solución acuosa con la iluminación de la luz UV en comparación con el  $\text{TiO}_2$  (100), no obstante los compósitos no sufren una descomposición, conservando también sus propiedades de sedimentación y fácil recuperación tras poco tiempo después de ser usados como se ve en la experimentación que se realizó para este fin presentada en el siguiente punto.

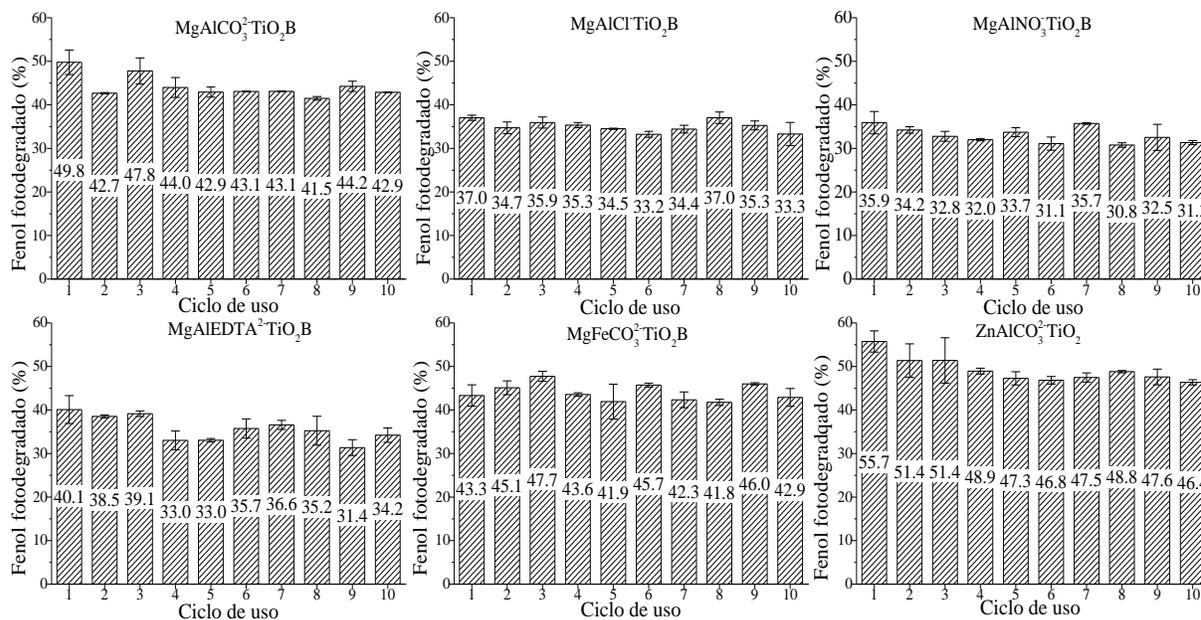


Figura 3.43 Fotodegradación de fenol complementando el material no recuperado.

Aunado a lo anterior, en un análisis de caracterización por DRX, SEM y EDS que se realizan a los compósitos antes y después de ser utilizados en estas pruebas, no se observaron cambios en

la estructura cristalina ni en la morfología del material, tal como se puede apreciar en las micrografías y los patrones de difracción presentados en la Figura 3.44.

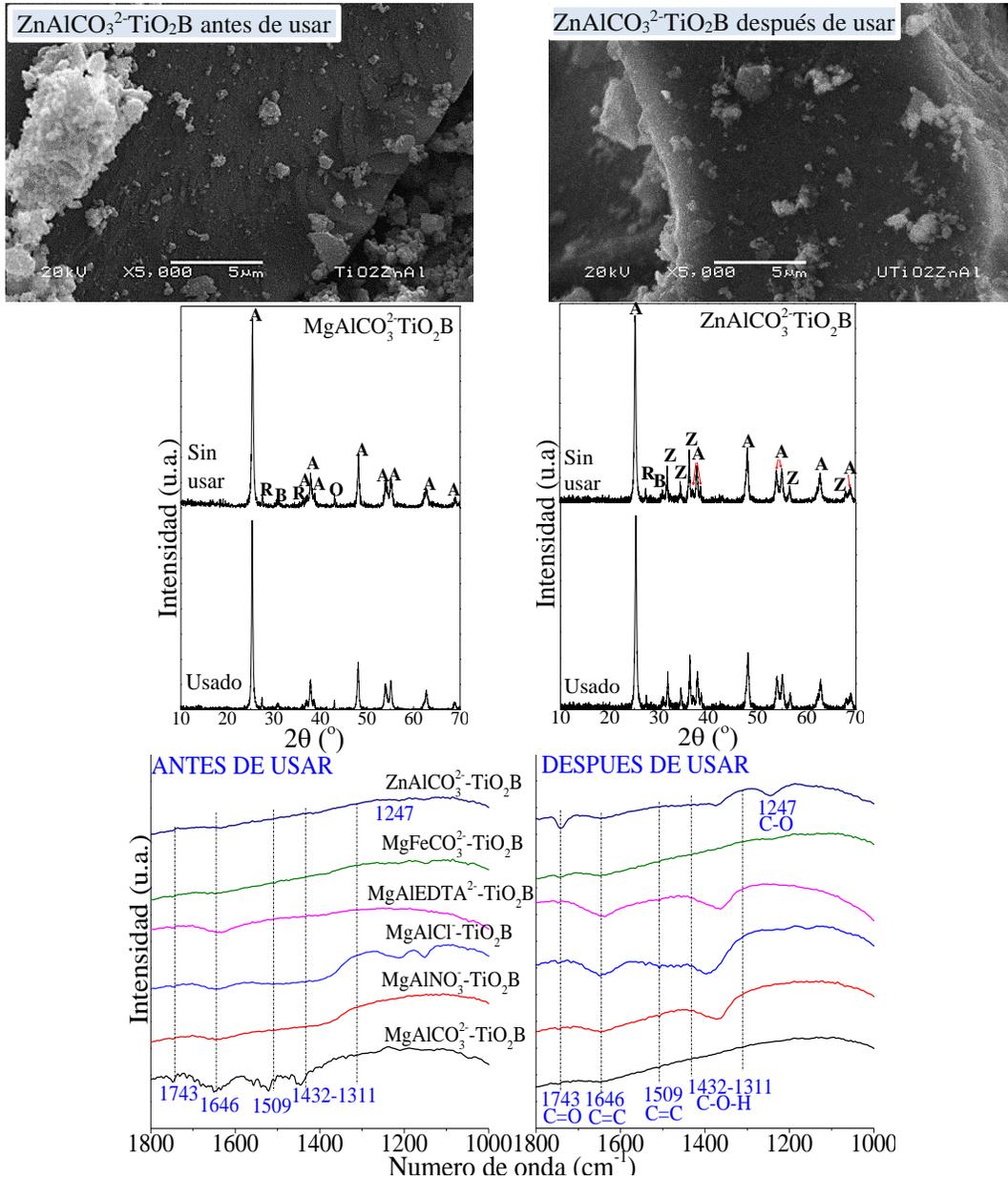


Figura 3.44 Micrografías, difractogramas de DRX (A=TiO<sub>2</sub> anatasa, R=TiO<sub>2</sub> rutilo, B=TiO<sub>2</sub> Brookita, Z=ZnO y O MgO) y espectros IR para compósitos antes y después de usar.

No obstante, se detecta una disminución promedio del 10±4% en los valores de área superficial y 24±7% de reducción del volumen medio de poro atribuido a la adsorción física de moléculas de fenol e intermediarios de oxidación que prevalecen en el compuesto después de ser utilizados, lo cual se corrobora también con los espectros IR presentados en la misma figura, en donde las muestras después de ser usadas presentan las bandas características derivadas de las vibraciones

de ácidos carboxílicos saturados e insaturados ( $1743$  y  $1646\text{ cm}^{-1}$  respectivamente), catecol ( $1509\text{ cm}^{-1}$ ), la banda ancha debida a la vibración de flexión del grupo OH presente en los ácidos carboxílicos ( $1432\text{-}1311\text{ cm}^{-1}$ ) y fenol/resorcinol ( $1247\text{ cm}^{-1}$ ) todos adsorbidos físicamente en la estructura porosa de los compósitos (142).

Con el fin de reforzar las anteriores afirmaciones, se realizaron mapeos (Figura 3.45) a los compósitos, previo y posterior a su uso tras 10 ciclos repetidos de irradiación UV. Se observa que las proporciones elementales no cambian significativamente tras los ciclos de uso, aunado a que la distribución de los elementos observada en las imágenes de los mapeos se mantiene homogéneamente dispersa en la totalidad del area analizada, acentuando que la presencia de Ti en los materiales no sufre mayor alteracion tras la utilizacion de los materiales, corroborando con ello la robustez del material en donde los componentes permanecen unidos permitiendo la multiple reutilizacion de los compósitos sin afectarse de manera importante su desempeño fotocatalitico.

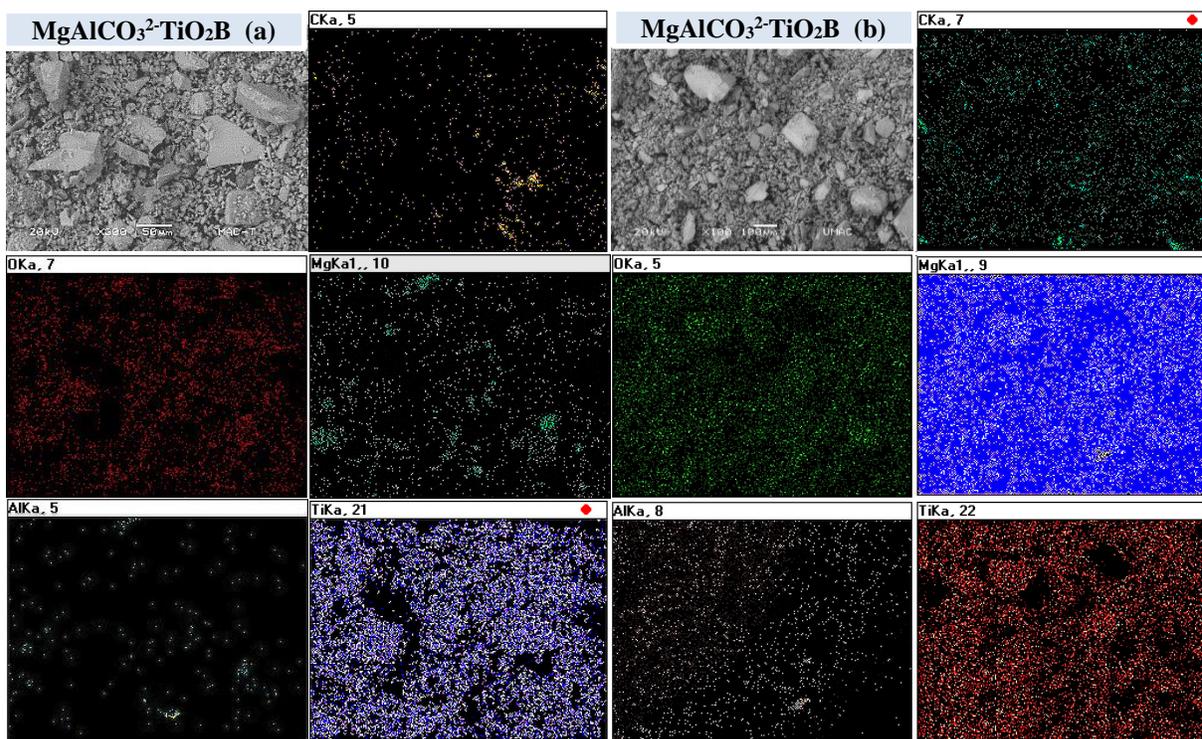


Figura 3.45 Mapeos y analisis elemental por EDS para compósitos antes (a) y después (b) de ser usados en 10 ciclos.

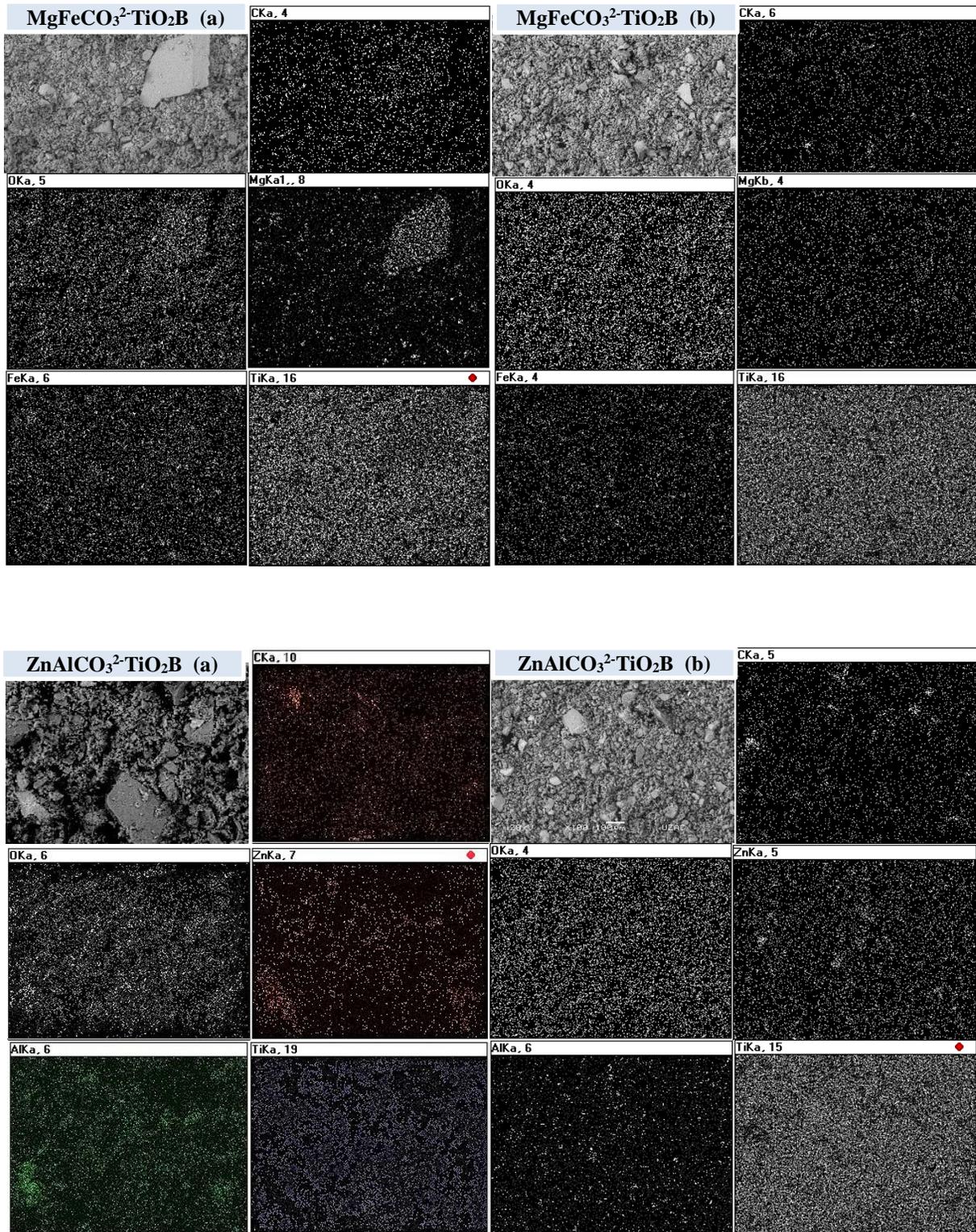


Figura 3.45 Mapeos y análisis elemental por EDS para compósitos antes (a) y después (b) de ser usados en 10 ciclos (continuación).

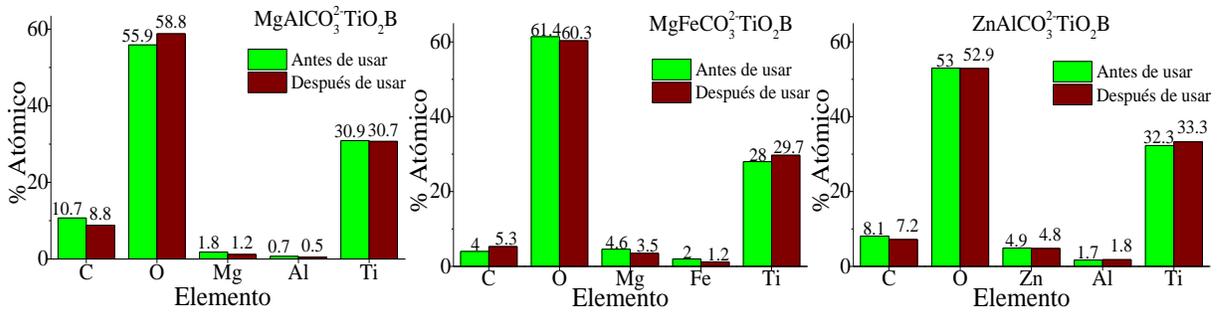


Figura 3.45 Mapeos y analisis elemental por EDS para compósitos antes (a) y después (b) de ser usados en 10 ciclos (continuación).

### 3.2.8. Evaluación del tiempo de sedimentación en solución de los compósitos

Para dar mayor viabilidad al proceso de recuperación y reutilización de los compósitos se determinó la turbiedad de la solución a partir de concluida una ronda de 120 minutos de fotodegradación, los resultados obtenidos con cada uno de los compósitos, además de la muestra comercial Evonik Aeroxide se presentan en la Figura 3.46.

Los datos conseguidos observaron un ajuste estadístico cercano a una función exponencial del tipo:

$$Turbidez\ en\ solución = a + be^{c \cdot tiempo}$$

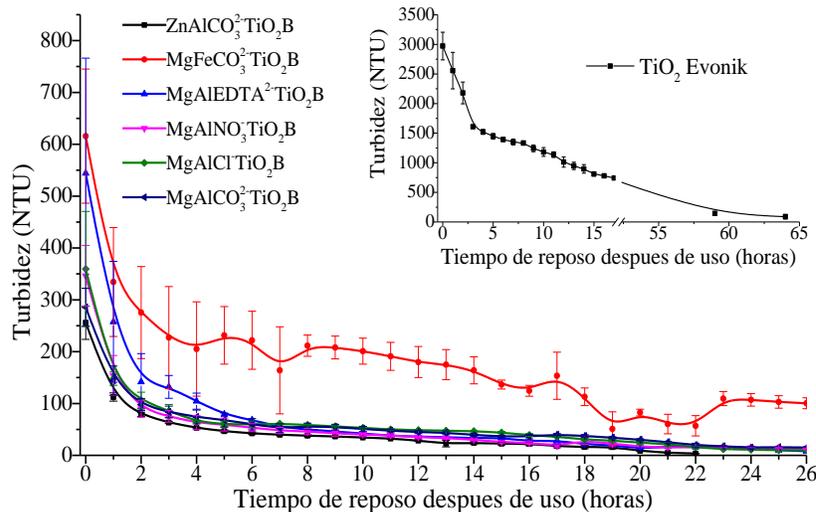


Figura 3.46 Turbidez de la solución con compósitos después del proceso de irradiación.

Los resultados de dicho ajuste se presentan en la Tabla 3.19 en donde se observa que el parámetro  $c$  está directamente relacionado con la velocidad de disminución de la turbiedad en la solución, valor que está también ligado al tiempo medio de sedimentación ( $t_{medio}$ ), es decir el

tiempo en horas en que se disminuye a la mitad la turbiedad de la solución respecto a su valor inicial con cada uno de los materiales analizados.

Tabla 3.19 Ajuste de los datos de turbidez a la función exponencial.

Muestra	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>t</i> <sub>medio</sub> (h)
MgAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	30.37	236.57	-0.50	0.95	1.47
MgAlCl-TiO <sub>2</sub> B	33.03	314.51	-0.75	0.95	1.02
MgAlNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> TiO <sub>2</sub> B	24.16	311.09	-0.70	0.97	1.06
MgAlEDTA <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	27.33	496.34	-0.61	0.98	1.15
MgFeCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	70.83	369.27	-0.14	0.89	3.16
ZnAlCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> TiO <sub>2</sub> B	25.17	221.75	-0.70	0.97	1.10
TiO <sub>2</sub> Evonik Aeroxide©	325.99	2292.69	-0.11	0.97	6.38

En los compósitos en general se tienen los menores tiempos de sedimentación exceptuando al material MgFeCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>TiO<sub>2</sub>B donde la presencia de óxidos de Fe en este, conduce a la coloración de la solución de un tono ligeramente rojizo lo cual se refleja en el proceso de sedimentación, mientras que para la muestra comercial Evonik Aeroxide© la precipitación a niveles permisibles de turbiedad (7) no se alcanza aun después de 64 horas de reposo, estos resultados están relacionados directamente con el tamaño de las partículas que se tienen para cada uno de los materiales evaluados (143).

### 3.2.9. Evaluación de la concentración de los compósitos

En la Figura 3.47 se presentan los rendimientos fotocatalíticos en función de la concentración de solido (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 g/L) obtenidos con el compósitos con los distintos HDL. En el caso de fotocatalizadores con áreas superficiales entre 50-200 m<sup>2</sup>/g la concentración óptima se encuentra en el intervalo de 0.5 a 3.0 g/L dependiendo de las características químicas y técnicas del sistema de irradiación (2).

Dosificaciones elevadas o bajas del fotocatalizador pueden dar lugar a una disminución en la velocidad de reacción, por lo que es recomendable emplear la concentración del fotocatalizador cercana al punto en donde se alcanza su estado estacionario, es decir la concentración óptima corresponderá con la mínima cantidad del mismo para la que se obtiene la reacción máxima, que corresponde a la mayor proporción de material que permanece expuesta durante la radiación (23). En general para los compósitos el estado óptimo se observa en las concentraciones de 0.5

a 1.0 g/L mientras que al incrementar las dosificaciones a 1.5 y 2.0 g/L no ocurre un aumento proporcional en la cantidad de fenol fotodegradado.

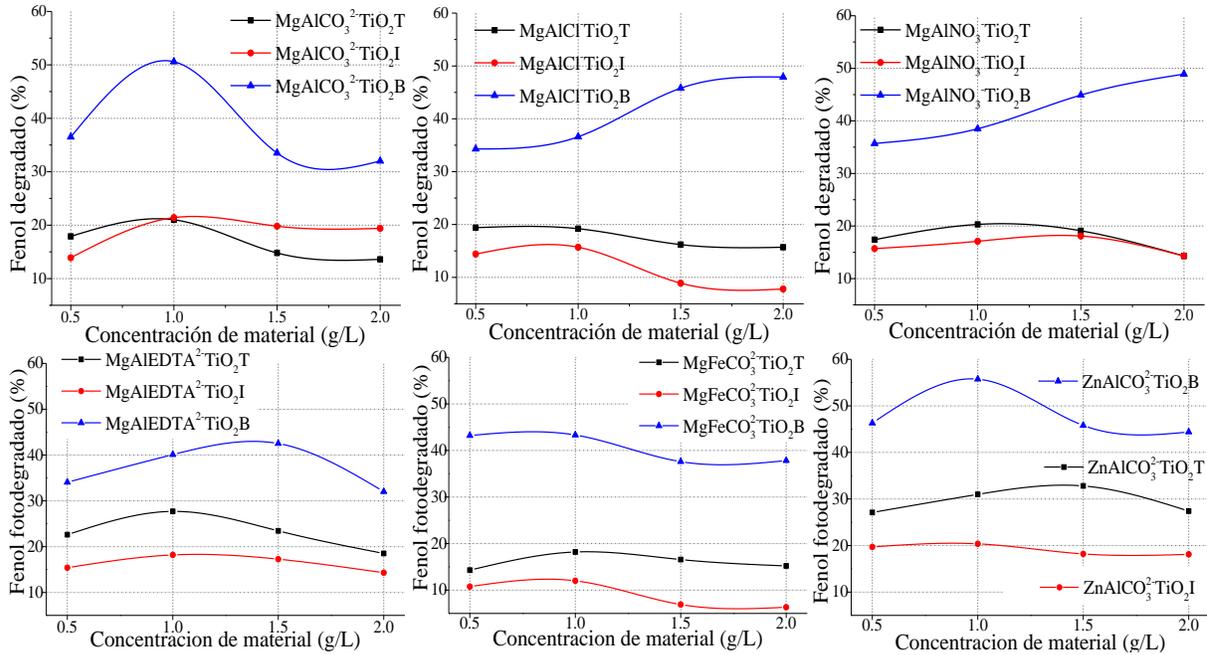


Figura 3.47 Efecto de la concentración de material en los rendimientos fotocatalíticos.

Lo anterior se atribuye a que al aumentar la concentración de fotocatalizador los fenómenos de apantallamiento y dispersión de la radiación debidos a la turbiedad por las partículas en suspensión comienzan gradualmente a hacerse significativos impidiendo la iluminación completa del sólido a causa del efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible, además de que una mayor cantidad de fotocatalizador puede conducir a la desactivación de las moléculas activas por la colisión de las partículas (2) siendo esta la causa de la disminución o en su caso el ligero incremento de la fotoactividad al aumentar la concentración a 1.5 y 2.0 g/L en los compósitos (139).

Asociado a lo antes expuesto, en un análisis de eficiencia que se realiza relacionando la cantidad de material empleado en las pruebas de fotodegradación, contra los porcentajes de fenol fotodegradado, se observa que los mejores rendimientos se obtienen al emplear la menor concentración en solución de compuesto, en específico para la muestra ZnAlCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>TiO<sub>2</sub>B al emplear una concentración de 0.5 g/L se obtuvo una fotodegradación de fenol de 46.3%, mientras que al duplicar la cantidad de material (1.0 g/L) no se observó un aumento proporcional en la cantidad de fenol fotodegradado, alcanzando el 55.7%. Este mismo comportamiento se

aprecia ~~observa~~ en todos los compósitos al no existir un aumento entre la cantidad fotodegradada que corresponda con el incremento en la concentración de material empleado, por lo que en las condiciones experimentales utilizadas es más adecuado utilizar la menor concentración de compósito ya que con ello se logra un mejor aprovechamiento del material (Figura 3.48).

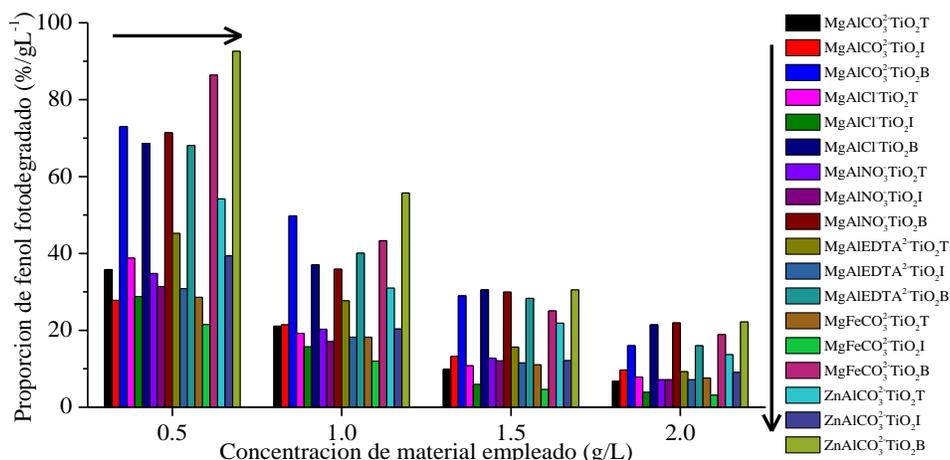


Figura 3.48 Eficiencia entre la cantidad de material y porcentajes de fenol fotodegradado.

### 3.2.10. Evaluación de la capacidad fotodegradativa de los compósitos

Para determinar la eficacia de los compósitos en la degradación de fenol y de sus intermediarios de oxidación se realizaron experimentos de irradiación UV con los materiales en solución durante 24 horas. Los espectros de absorción de fenol a varios tiempos de irradiación UV se presentan en la Figura 3.49 observándose que durante las primeras horas de irradiación existe una disminución continua en la intensidad de los picos referentes al fenol localizados en 210 y 270 nm, mientras que simultáneamente en el intervalo de 230-260 nm un pico aumenta indicativo de la generación de intermediarios de oxidación (catecol, benzoquinona, resorcinol) por la adición de grupos OH en el anillo de benceno del fenol (144).

Al transcurrir el tiempo de irradiación (entre las 8 y 16 horas) el pico referido a los intermediarios de oxidación comienza a desvanecerse de manera continua corroborando con ello también la eliminación de los intermediarios de oxidación, originando la formación de cadenas cortas de hidrocarburos referentes a ácidos carboxílicos, los cuales presentan energías de enlace más débiles que pueden oxidarse más fácilmente a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (12), ratificando con ello el potencial fotocatalítico de los compósitos sintetizados.

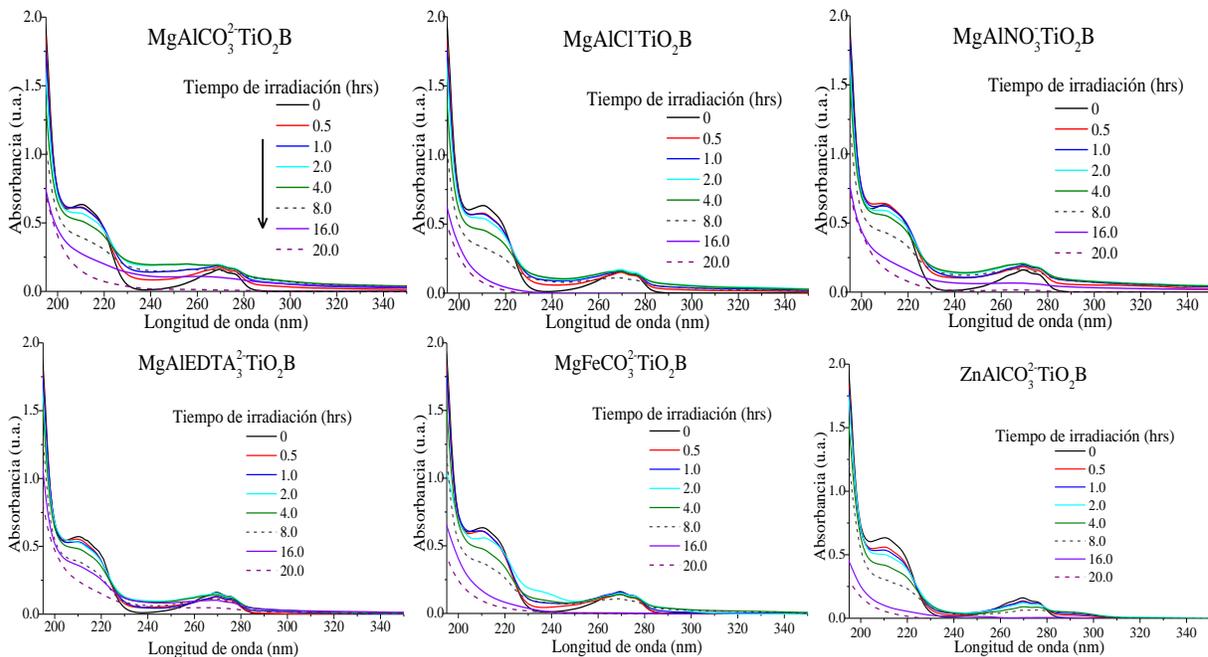


Figura 3.49 Espectros de absorción de fenol a varios tiempos de irradiación UV.

### 3.2.11. Influencia del área superficial (ASE), rugosidad superficial ( $R_{rms}$ ) y tamaño de cristal (TC) de los compósitos en su desempeño fotocatalítico y de adsorción

En la gráfica de contorno que se presenta en la Figura 3.50, se analiza la relación que presentan los parámetros referentes al ASE,  $R_{rms}$  y TC de los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub> entre sí; la tendencia indica que a menores valores de ASE y TC se obtienen superficies menos rugosas expresadas en términos de una menor variación respecto a la media topográfica (R). De acuerdo con los resultados en las pruebas fotocatalíticas, el nivel óptimo para los parámetros ASE,  $R_{rms}$  y TC se encuentra en las regiones intermedias en verde y azul, la cual coincide con las mayores tasas de adsorción y fotodegradación de fenol obtenida para los materiales.

Además, se realizó un análisis estadístico ANOVA utilizando el Modelo Lineal General (MLG) el cual efectúa cálculos a través de un método de regresión de mínimos cuadrados para describir la relación estadística entre uno o más factores y una variable de respuesta continua, además de que a través de este modelo se puede determinar si las medias de dos o más grupos son diferentes. El modelo estadístico que se sigue con esta metodología tiene la forma  $y_{ijk} = \mu + a_i + b_j + ab_{ij} + e_{k(ij)}$  donde  $y_{ijk}$  es la variable de respuesta,  $a_i$  y  $b_j$  son los factores que actúan sobre

la variable de respuesta,  $ab_{ij}$  es la interacción entre los factores,  $\mu$  es la media estadística y  $e_{k(ij)}$  es el error estadístico asociado a los factores (145).

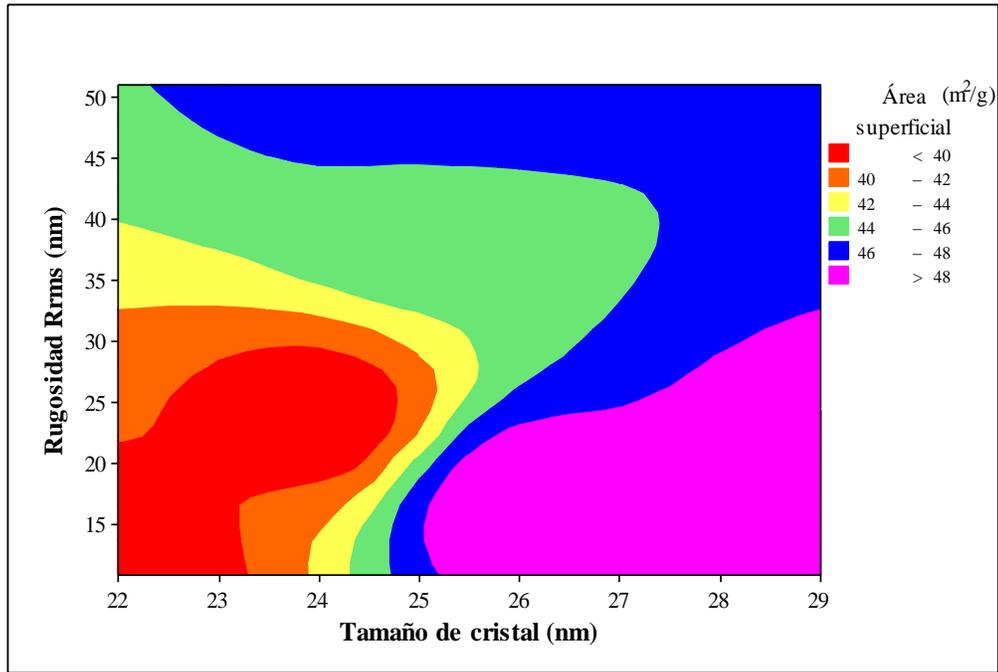


Figura 3.50 Relación entre los parámetros ASE,  $R_{rms}$  y TC en los compósitos HDL-TiO<sub>2</sub>.

El análisis estadístico ANOVA, evaluando los factores ASE,  $R_{rms}$  y TC contra la concentración de fenol como variable de respuesta, junto con los coeficientes para el MLG se presentan en la Tabla 3.20 y Tabla 3.21. De la tabla ANOVA se tiene que el factor TC presenta valores p mayores que el valor de significancia ( $\alpha=0.05$ ), lo que indica que estos elementos no tienen efecto en la variable de respuesta, siendo los factores ASE,  $R_{rms}$  los que presentan los valores p menores al valor  $\alpha$ , indicando que si existe evidencia de que estos dos factores ejercen un efecto significativo en la concentración de fenol fotodegradado, coincidiendo con lo presentado en la gráfica de la Figura 3.50, además de que el valor  $R^2$  explica 81.55% de la varianza en la concentración de fenol fotodegradado, indicando que el modelo se ajusta aceptablemente a los datos.

Tabla 3.20 ANOVA de los factores ASE, D y TC vs concentración de fenol.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valor F	Valor p
ASE	1	339.68	73.92	5.90	0.02
$R_{rms}$	1	759.61	659.37	52.59	0.00
TC	1	9.10	9.10	0.73	0.40
Error	20	250.75	12.54		
Total	23	1359.14			

Tabla 3.21 Tabla de coeficientes para el MLG.

<i>Termino</i>	<i>Coficiente</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Constante	13.62	81.55%
ASE	0.72	
R <sub>rms</sub>	0.40	
TC	-0.52	

Por otra parte, en las gráficas de contorno que se presentan en la Figura 3.51, se analiza la relación que presentan los parámetros texturales de los compósitos TiO<sub>2</sub>-HDL respecto a sus propiedades fotocatalíticas y de adsorción de fenol, en el caso específico del área superficial se indica que a valores mayores de 44 m<sup>2</sup>/g en el área superficial de los materiales se observan los mayores porcentajes de adsorción, los cuales coinciden con los menores porcentajes de fotodegradación hasta el rango por encima de este valor (44 m<sup>2</sup>/g) en donde los rendimientos de fotodegradación logran alcanzar los máximos rendimientos.

La rugosidad de la superficie expresada en términos de la variación respecto a la media topográfica, tiene efectos en los parámetros fotocatalíticos y de adsorción de los materiales, encontrando que las superficies menos rugosas (R<sub>rms</sub> <16 nm) tienden a generar compósitos con menor capacidad de adsorción, al mismo tiempo que se obtienen los menores rendimientos en fotodegradación, en tanto que, al aumentar la rugosidad de la superficie de los compósitos, su capacidad adsorptiva alcanza los máximos al mismo tiempo que su desempeño fotocatalítico aumenta paulatinamente hasta valores de R<sub>rms</sub> >32 nm donde alcanza las máximas tasas de fenol fotodegradado, indicando que superficies más rugosas benefician las capacidades fotocatalíticas y de adsorción de los compósitos.

En referencia a los tamaños de cristales de las muestras las cuales están relacionadas con la presencia de fases cristalinas, afectan también la capacidad de adsorción y fotodegradación de los compósitos, la tendencia indica que a menores tamaños de cristal (TC <24 nm), se minimizan los procesos de adsorción y fotodegradación de fenol, mientras que al aumentar el tamaño de cristal ambos procesos mejoran hasta un valor TC <26 donde la fotodegradación disminuye pero el proceso de adsorción continúa siendo favorecido. De acuerdo con estos resultados, el nivel más conveniente para los ASE y TC se encuentra en valores intermedios, en los cuales la capacidad de adsorción y fotodegradación de fenol no se ve comprometida, mientras que, en valores extremos para dichos parámetros, por un lado, benefician a un proceso al mismo tiempo

que minimizan al otro de los procesos de remoción de fenol; en tanto que para  $R_{rms}$  los valores más altos de este parámetro benefician a los procesos de adsorción y fotodegradación de fenol.

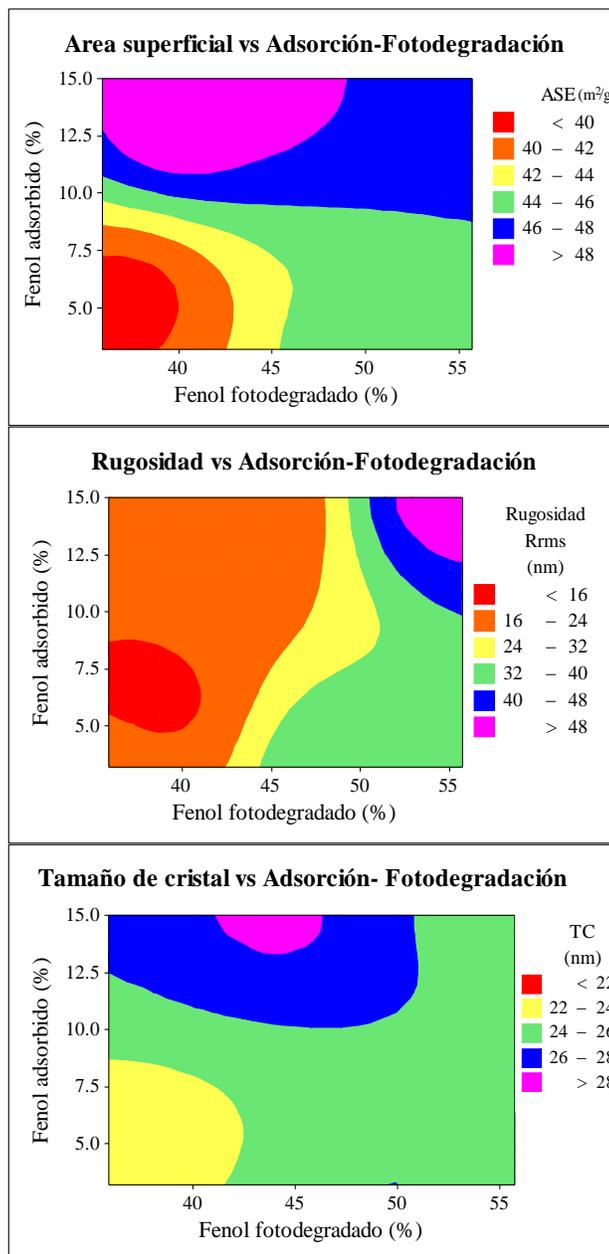


Figura 3.51 Relación entre el área superficial específica (ASE), rugosidad superficial ( $R_{rms}$ ) y tamaño de cristal (TC) de los compósitos con su capacidad de adsorción y fotodegradación.

En un comparativo de medias que se realiza siguiendo el método de Tukey (145) (Figura 3.52) se encuentra que los promedios respecto a la cantidad de fenol degradado referidos a los compósitos  $ZnAlCO_3^2-TiO_2B$  y  $MgAlCO_3^2-TiO_2B$  son significativamente distintos entre sí y con el resto de compósitos, mientras que las parejas de medias de  $MgFeCO_3^2-TiO_2B$  con

MgAlEDTA<sup>2-</sup>TiO<sub>2</sub>B y, MgAlNO<sub>3</sub><sup>-</sup>TiO<sub>2</sub>B con MgAlCl<sup>-</sup>TiO<sub>2</sub>B son estadísticamente semejantes entre sí pero distintas grupalmente tal como se aprecia en la Figura 3.52.

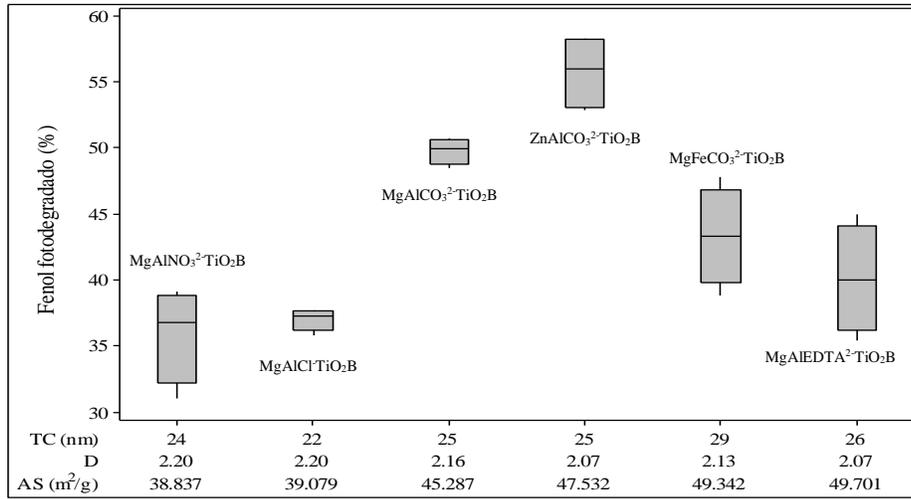


Figura 3.52 Comparativo de medias de los compósitos en relación al fenol fotodegradado.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de caracterización por DRX, XPS, SEM, IR y AFM se corroboró siguiendo la metodología sol-gel la obtención de los HDL  $\text{MgAlCO}_3^{2-}$ ,  $\text{MgAlCl}^-$ ,  $\text{MgAlNO}_3^-$ ,  $\text{MgAlEDTA}^{2-}$ ,  $\text{MgFeCO}_3^{2-}$  y  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}$ , así como  $\text{TiO}_2$  sintetizado siguiendo 3 distintos procesos. Las diferentes metodologías empleadas en la síntesis de los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  originaron diferencias en la incorporación del  $\text{TiO}_2$ , originando en algunos casos que en los compósitos resultantes existiera interacción química entre los componentes HDL y  $\text{TiO}_2$ , dicha característica encuentra relación directa con la capacidad fotocatalítica de los materiales pues esta asociada a la difusión del fotocatalizador hacia el interior, reduciendo de esta forma la proporción de  $\text{TiO}_2$  fotoactivo desplegado en la superficie del compósito.

Asimismo, el uso de los distintos aniones y cationes en los HDL originaron materiales con características particulares, teniendo mayores efectos el par catiónico empleado, mientras que en los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2$  preparados la presencia de las fases fotoactivas anatasa y rutilo influyeron en mayor medida en el desempeño fotocatalítico de los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  obtenidos, observándose una mínima capacidad adsorptiva en los materiales por lo que en los compósitos la fotodegradación de fenol se atribuye en mayor grado al proceso de oxidación indirecta producido por la formación de radicales  $\bullet\text{OH}$ .

En relación a los resultados de fotodegradación con el compósito  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  se observó el mejor rendimiento fotocatalítico (55.7%) atribuido a la presencia en el material de  $\text{ZnO}$ , el cual presenta propiedades fotocatalíticas, aunado a la existencia de  $\text{TiO}_2$  en una fase mixta anatasa-rutilo (91-9%) proporción en fases de  $\text{TiO}_2$  cercana a la que reporta mejores rendimientos fotocatalíticos.

Es posible la reutilización de los compósitos HDL- $\text{TiO}_2$  hasta en 10 ciclos continuos de irradiación, observándose una minúscula disminución en los promedios de los rendimientos fotocatalíticos que, aunque no es estadísticamente significativo, se atribuye a la adsorción física de fenol e intermediarios de oxidación en la superficie del compósito, lo cual conduce a la mínima desactivación del fotocatalizador, siendo los compósitos en los que se emplean los HDL con los diferentes aniones interlaminares ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{EDTA}^{2-}$ ) en donde se observa la menor disminución en la actividad fotocatalítica al término de los 10 ciclos en comparación al

compósito  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  en el cual existe una mayor reducción en los rendimientos a causa de la presencia de  $\text{ZnO}$ , en tanto que  $\text{MgFeCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  al término de los 10 ciclos parece no sufrir desactivación.

De acuerdo a los resultados donde se midió la turbiedad de la solución una vez concluida una ronda de irradiación, se encontró que la recuperación sin intervención externa de los compósitos en solución una vez utilizados es significativamente más rápida en comparación con el fotocatalizador de referencia de la compañía Evonik Aeroxide. Asimismo, como resultado de las pruebas donde se evaluó la concentración de los compósitos se observó que resulta más eficiente en general el empleo de la menor concentración en los compósitos (de 0.5 a 1.0 g/L), siendo más conveniente la utilización de  $\text{MgAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  y  $\text{ZnAlCO}_3^{2-}\text{TiO}_2\text{B}$  respecto a los compósitos derivados de los HDL con aniones interlaminares  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{EDTA}^{2-}$  y cationes  $\text{MgFe}$  ya que estos reducen su fotoactividad en un rango del 14 al 27%.

En consideración al análisis estadístico realizado se encuentra que los parámetros de área superficial (ASE) y rugosidad superficial del compósito expresada en términos de la variación respecto a la media topográfica ( $R_{\text{rms}}$ ), tienen efecto significativo en la cantidad de fenol fotodegradada, al contrario que el parámetro tamaño de cristal. Las diferencias en las características texturales presentadas por los compósitos, afectaron sus rendimientos de adsorción y fotodegradación de fenol, encontrando que a valores intermedios respecto a los parámetros texturales reportados (área superficial, rugosidad de la superficie), la capacidad de adsorción y fotodegradación de fenol no se ve comprometida, mientras que valores extremos de dichos parámetros causan detrimento en alguno de los procesos de eliminación de fenol.

## **RECOMENDACIONES**

Dado el buen desempeño fotocatalítico encontrado en los compósitos (comparable al producto comercial  $\text{TiO}_2$  Evonik), aunado a su capacidad de fácil recuperación y posterior reutilizamiento, resultan varios caminos por explorar para estos materiales, pudiendo ser estudiados frente a muestras de agua real u otros tipos de contaminantes para evaluar su comportamiento fotocatalítico para posteriormente, en segunda instancia llevarlos a un escalamiento mayor si las condiciones de factibilidad así lo permitieran.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2008. Toxicological Profile for Phenol [Internet]. U.S. Department of Health and Human Services. 2008.
2. Kisch H. 2015. Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications. *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*. 2015. 1-249.
3. Auerbach S. M., Carrado K., Dutta P. K. 2004. *Handbook of Layered Materials*. Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel. 2004 659.
4. Rashed M. N. 2013. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. In: *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment* 167–194.
5. Kashif N., Ouyang F. 2009. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Environmental Sciences*. 21, 4. 527–533.
6. Rayne S., Forest K., Friesen K. J. 2009. Mechanistic aspects regarding the direct aqueous environmental photochemistry of phenol and its simple halogenated derivatives. A review. *Environment International* 35, 2. 425–437.
7. Secretaría de Salud. 2000. NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación* 2000 p. 54.
8. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 160, 2–3. 265–88.
9. Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez JA. 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*. 409, 20. 4141–4166.
10. Ahmed S., Rasul M. G., Martens W. N., Brown R., Hashib M. A. 2010. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols in Wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* 261, 1–2. 3–18.
11. Chnirheb A., Harir M., Kanawati B., Azzouzi M El., Gebefügi I., Schmitt-Kopplin P. 2012. Efficiency and degradation products elucidation of the photodegradation of mefenpyr diethyl in water interface using TiO<sub>2</sub> P-25 and Hombikat UV100. *Journal of Environmental Sciences (China)*. 24, 9. 1686–93.
12. Dakhil I. H. 2013. Removal Of Phenol From Industrial Wastewater Using Sawdust. *Research Inventory: International Journal Of Engineering And Science*. 3, 1. 25–31.
13. Yan Y., Jiang S., Zhang H. 2014. Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-ZSM-5 catalyst in a fixed bed reactor. *Separation and Purification Technology*. 133, 365–74.
14. Liu P. S., Du H. Y., Xia F. J. 2013. Fabrication and characterization of a porous titanium dioxide film with sub-micropores. *Materials & Design*. 51, 193–198.

15. De Mendonça V. R., Lopes O. F., Fregonesi R. P., Giraldi T. R., Ribeiro C. 2014. TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance. *Applied Surface Science*. 298, 182–191.
16. Ahmad A., Hamed G., Salman A. 2007. Synthesis and Applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Pakistan Engineering Congress, 70th Annual Session Proceedings*. 70, 676. 403–412.
17. Myronyuk L. I., Myronyuk I. F., Chelyadyn V. L., Sachko V. M., Nazarkovsky M. A., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Gun'ko V. M. 2013. Structural and morphological features of crystalline nanotitania synthesized in different aqueous media. *Chemical Physics Letters*. 583, 103–108.
18. Lin S-H., Chiou C-H., Chang C-K., Juang R-S. 2011. Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO<sub>2</sub> particles in aqueous suspensions under UV irradiation. *Journal of environmental management* 92, 12. 3098–3104.
19. Fuertes V. C., Negre C. F. a., Oviedo M. B., Bonafé F. P., Oliva F. Y., Sánchez C. G. 2013. A theoretical study of the optical properties of nanostructured TiO<sub>2</sub>. *Journal of physics Condensed matter : an Institute of Physics journal*. 25, 11. 115304.
20. Bagheri S., Shameli K., Bee S., Hamid A. 2013. Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method. *Journal of Chemistry* 2013, 5.
21. Huang D., Miyamoto Y., Matsumoto T., Tojo T., Fan T., Ding J., Guo Q., Zhang D. 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.
22. Araña J., Alonso A. P., Rodríguez J. M. D., Colón G., Navío J. A., Peña J. P. 2009. FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 89, 1–2. 204–213.
23. Kisch H. 2010. On the problem of comparing rates or apparent quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Angewandte Chemie - International Edition*. 49, 50. 9588–9589.
24. Durgakumari V., Subrahmanyam M., Rao K. V. S., Ratnamala A., Noorjahan M., Tanaka K. 2002. An easy and efficient use of TiO<sub>2</sub> supported HZSM-5 and TiO<sub>2</sub> + HZSM-5 zeolite combinate in the photodegradation of aqueous phenol and p -chlorophenol. *Applied Catalysis A: General*. 234, 155–165.
25. Bayal N., Jeevanandam P. 2014. Synthesis of TiO<sub>2</sub>-MgO mixed metal oxide nanoparticles via a sol-gel method and studies on their optical properties. *Ceramics International*. 40, 10. 15463–15477.
26. Yap P. S., Cheah Y. L., Srinivasan M., Lim T. T. 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.
27. Zhang L., Zhang Y. 2014. Adsorption characteristics of hexavalent chromium on HCB/TiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*. 316, 1. 649–656.

28. Huang Z., Wu P., Lu Y., Wang X., Zhu N., 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*. 246–247, 70–78.
29. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 11, 2. 173–301.
30. Fernandes F. M., Baradari H., Sanchez C. 2014. Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: An integration challenge. *Applied Clay Science*. 100, C. 2–21.
31. de Roy A., Forano C., Besse J. P. 2001. Layered double hydroxides: Synthesis and post-synthesis modification. In: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. 1–38.
32. Martínez D. R., Carbajal G. G. 2012. Hidróxidos dobles laminares: Arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en Química*. 7, 1. 87–99.
33. Budhysutanto W. N., Cains P. W., van Rosmalen G. M., Kramer H. J. M. 2012. Stability of polytypes 3R2 Mg-Al Layered Double Hydroxides towards various anions. *Applied Clay Science*. 62–63, 27–31.
34. Bellezza F., Nocchetti M., Posati T., Giovagnoli S., Cipiciani A. 2012. Synthesis of colloidal dispersions of NiAl, ZnAl, NiCr, ZnCr, NiFe, and MgFe hydrotalcite-like nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 376, 1. 20–27.
35. Misra C., Perrotta A. J. 1992. Composition and properties of synthetic hydrotalcites. *Clays and Clay Minerals*. 40, 2. 145–150.
36. Forano C., Costantino U., Prévot V., Gueho C. T. 2013. Layered double hydroxides (LDH). Vol. 5, *Developments in Clay Science*. 2013. 745-782 p.
37. 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, 1–3. 168–182.
38. Maki H., Mori Y., Okumura Y., Mizuhata M. 2013. Anion-exchange properties of nickel-aluminum layered double hydroxide prepared by liquid phase deposition. *Materials Chemistry and Physics*. 141, 1. 445–453.
39. Jitianu M., Gunness D. C., Aboagye D. E., Zaharescu M., Jitianu A. 2013. Nanosized Ni-Al layered double hydroxides - Structural characterization. *Materials Research Bulletin*. 48, 5. 1864–1873.
40. Valente J. S., Lima E., Toledo-Antonio J. A., Cortes-Jacome M. A., Lartundo-Rojas L., Montiel R., Prince J. 2010. Comprehending the Thermal Decomposition and Reconstruction Process of Sol-Gel MgAl Layered Double Hydroxides. *Journal of Physical Chemistry C*. 114, 2089–2099.
41. Valente J. S., Tzompantzi F., Prince J., Cortez J. G. H., 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, 3–4. 330–338.
42. Aramendía M., Borau V, Jiménez C., Marinas J. M., Ruiz J. R., Urbano F. J. 2002. Comparative Study of Mg/M(III) (M=Al, Ga, In) Layered Double Hydroxides Obtained by Coprecipitation and the Sol-Gel Method. *Journal of Solid State Chemistry*. 168, 1. 156–161.

43. Carvalho D. C., Ferreira N. A., Filho J. M., Ferreira O. P., Soares J. M., Oliveira A. C. 2015. Ni-Fe and Co-Fe binary oxides derived from layered double hydroxides and their catalytic evaluation for hydrogen production. *Catalysis Today*. 250, 155–165.
44. Prinetto F., Ghiotti G., Gra P., Tichit D. 2000. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*. 39, 1–2. 229–247.
45. Othman M. R., Helwani Z., Martunus., Fernando W. J. N. 2009. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review. *Applied Organometallic Chemistry*. 23, 9. 235–246.
46. Bezen M. C. I., Bretkopf C., Lercher J. A. 2011. On the acid-base properties of Zn-Mg-Al mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*. 399, 1–2. 93–99.
47. Chubar N., Gerda V., Megantari O., Mičušík M., Omastova M., Heister K., Man P., Fraissard J. 2013. Applications versus properties of Mg-Al layered double hydroxides provided by their syntheses methods: Alkoxide and alkoxide-free sol-gel syntheses and hydrothermal precipitation. *Chemical Engineering Journal*. 234, 284–299.
48. Tantirungrotechai J., Chotmongkolsap P., Pohmakotr M. 2010. Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg-Al mixed-metal oxides. *Microporous and Mesoporous Materials* 128, 1–3. 41–47.
49. Bolognini M., Cavani F., Scagliarini D., Flego C., Perego C., Saba M. 2003. Mg/Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol-gel routes: A comparison of their physico-chemical features and performances in m-cresol methylation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 66, 1. 77–89.
50. Valente J. S., Prince J., Maubert A. M., Lartundo-Rojas L., Angel P Del., Ferrat G., Hernandez J. G., Lopez-Salinas E. 2009. Physicochemical study of nanocapsular layered double hydroxides evolution. *Journal of Physical Chemistry C*. 113, 14. 5547–5555.
51. Mohamed R. M., Ismail A. A., Othman I., Ibrahim I. A. 2005. Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 238, 1–2. 151–157.
52. Paredes S. P., Valenzuela M. A., Fetter G., Flores SO. 2011. TiO<sub>2</sub>/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 72, 8. 914–919.
53. Mendoza-Damián G., Tzompantzi F., Mantilla A., Barrera A., Lartundo-Rojas L. 2013. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*. 263, 67–72.
54. Mantilla A., Jácome-Acatitla G., Morales-Mendoza G., Tzompantzi F., Gómez R. 2011. Photoassisted degradation of 4-chlorophenol and p -cresol using MgAl hydrotalcites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 50, 5. 2762–2767.

55. Chong M. N., Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C., Saint C. 2009. Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*. 117, 1–2. 233–242.
56. Dou B., Dupont V., Pan W., Chen B. 2011. Removal of aqueous toxic Hg(II) by synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*. 166, 2. 631–638.
57. An T., Chen J., Li G., Ding X., Sheng G., Fu J., Mai B., O'Shea K. E. 2008. Characterization and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts. Degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Catalysis Today*. 139, 1–2. 69–76.
58. Naeem K., Ouyang F. 2013. Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Sciences (China)*. 25, 2. 399–404.
59. Shaban Y. A., El Sayed M. A., El Maradny A. A., Al Farawati R. K., Al Zobidi M. I. 2013. Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. *Chemosphere*. 91, 3. 307–313.
60. Zhou W., Pan K., Qu Y., Sun F., Tian C., Ren Z., Tian G., Fu H. 2010. Photodegradation of organic contamination in wastewaters by bonding TiO<sub>2</sub>/single-walled carbon nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *Chemosphere*. 81, 5. 555–561.
61. Kosata B., Nic M., Jirat J. 2014. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1670 p.
62. Pfeifer P., Wu J., Cole M. W., Krim J. 1989. Multilayer Adsorption on a Fractally Surface. *Physical Review Letters*. 62, 17. 1997–2000.
63. Pecharsky V., Zavalij P. 2005. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*. Springer. 2005. 731 p.
64. Miyata S. 1980. Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition. *Clays and Clay Minerals*. 28, 1. 50–56.
65. Spurr R., Myers H. 1957. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*. 29, 5. 760–762.
66. Hesse M., Meier H., Zeeh B. 1999. *Espectrometría infrarroja y Raman. Métodos espectroscópicos en química orgánica*. 2nd ed. Madrid: Sintesis; 1999.
67. Reimer L. 1998. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Vol. 1998, US Patent 5,872,358. 1998. 529 p.
68. Goldstein J., Newbury D. E., Joy D. C., Lyman C. E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. R. 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Vol. 44. 689 p.
69. Oyarzún D. P., Linarez Pérez O. E., López Teijelo M., Zúñiga C., Jeraldo E., Geraldo D. A., Arratia-Perez R. 2016. Atomic force microscopy (AFM) and 3D confocal microscopy as alternative techniques for the morphological characterization of anodic TiO<sub>2</sub> nanoporous layers. *Materials Letters*. 165, 67–70.

70. Fukui K., Onishi H., Iwasawa Y. 1997. Imaging of individual formate ions adsorbed on TiO<sub>2</sub>(110) surface by non-contact atomic force microscopy. *Chemical Physics Letters*. 280, 3. 296–301.
71. Zschornack G. H. 2007. Handbook of X-ray data. *Handbook of X-Ray Data*. 2007. 1-969 p.
72. Contreras-Ruiz J. C., Martínez-Gallegos M. S., Ordoñez-Regil E. 2016. Surface fractal dimension of composites TiO<sub>2</sub>-hydrocalcite. *Materials Characterization*. 121, 17–22.
73. Contreras-Ruiz J. C., Martínez-Gallegos S., Ordoñez E., González-Juárez J. C., García-Rivas J. L. 2017. Synthesis of Hydroxide–TiO<sub>2</sub> Compounds with Photocatalytic Activity for Degradation of Phenol. *Journal of Electronic Materials*. 46, 3. 1658–1668.
74. López T., Bosch P., Asomoza M., Gómez R., Ramos E. 1997. DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrocalcites: aluminum source effect on physicochemical properties. *Materials Letters*. 31, 3–6. 311–6.
75. Tichit D., Lorret O., Coq B., Prinetto F., Ghiotti G. 2005. Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol-gel method. *Microporous and Mesoporous Materials*. 80, 1–3. 213–220.
76. Holzwarth U., Gibson N. 2011. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation.” *Nature Nanotechnology*. 6, 9. 534–534.
77. Tzompantzi F., Mantilla A., Bañuelos F., Fernández J. L., Gómez R. 2011. Improved photocatalytic degradation of phenolic compounds with ZnAl mixed oxides obtained from LDH materials. In: *Topics in Catalysis*. 2011. p. 257–263.
78. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 87, 9–10. 1051–1069.
79. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Haynes J. H., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K. S. W., Unger K. K. 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*. 66, 8. 1739–1758.
80. Bouberka Z., Benabbou K. A., Khenifi A., Maschke U. 2014. Degradation by irradiation of an Acid Orange 7 on colloidal TiO<sub>2</sub>/(LDHs). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 275, 21–29.
81. Yuangpho N., Le S. T. T., Treerujiraphapong T., Khanitchaidecha W., Nakaruk A. 2015. Enhanced photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> particles via effect of anatase-rutile ratio. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. 67, 18–22.
82. MacWan D. P., Dave P. N., Chaturvedi S. 2011. A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*. 46, 11. 3669–3686.
83. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. 1985. Surface geometric irregularity of particulate materials: The fractal approach. *Journal of Colloid And Interface Science*. 103, 1. 112–123.
84. Ismail I. M. K., Pfeifer P. 1994. Fractal Analysis and Surface Roughness of Nonporous Carbon Fibers and Carbon Blacks. *Langmuir*. 10, 5. 1532–1538.

85. Mahnke M., Mögel H. J. 2003. Fractal analysis of physical adsorption on material surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 216, 1–3. 215–228.
86. Vilchis-Granados J., Granados-Correa F., Barrera-Díaz C. E. 2013. Surface fractal dimensions and textural properties of mesoporous alkaline-earth hydroxyapatites. *Applied Surface Science*. 279, 97–102.
87. El Shafei G. MS., Philip C. A., Moussa N. A. 2004. Fractal analysis of hydroxyapatite from nitrogen isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*. 277, 2. 410–416.
88. Vaccari A. 1999. Clays and catalysis: A promising future. *Applied Clay Science*. 14, 4. 161–198.
89. Xu C., Gao Y., Liu X., Xin R., Wang Z. 2013. Hydrotalcite reconstructed by in situ rehydration as a highly active solid base catalyst and its application in aldol condensations. *RSC Adv*. 3, 3. 793–801.
90. Li B., Yuan S. 2014. Synthesis, characterization, and evaluation of TiMgAlCu mixed oxides as novel SO<sub>x</sub> removal catalysts. *Ceramics International*. 40, 8 PART A. 11559–11566.
91. 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*. 220–222, 56–60.
92. Petrovic V., Maricic A., Labus N., Ristic M. M. 2007. Influence of mechanical activation on synthesis and properties of the MgO-TiO<sub>2</sub> system. *Science of Sintering*. 39, 1. 59–65.
93. Seftel E. M., Mertens M., Cool P. 2013. The influence of the Ti<sup>4+</sup> location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO<sub>2</sub> and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. 134–135, 274–285.
94. Seftel E. M., Niarchos M., Mitropoulos C., Mertens M., Vansant E. F., Cool P. 2015. Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO<sub>2</sub>@LDH clay nanocomposites. *Catalysis Today*. 252, 120–127.
95. Liu S., Yu J., Jaroniec M. 2011. Anatase TiO<sub>2</sub> with Dominant High-Energy {001} Facets, Synthesis, Properties, and Applications. *Chemistry of Materials*. 23, 18. 4085–4093.
96. Obadiah A., Kannan R., Ravichandran P., Ramasubbu A., Vasanth-Kumar S. 2012. Nano hydrotalcite as a novel catalyst for biodiesel conversion. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 7, 1. 321–327.
97. González MA., Pavlovic I., Rojas-Delgado R., Barriga C. 2014. Removal of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> by layered double hydroxide-humate hybrid. Sorbate and sorbent comparative studies. *Chemical Engineering Journal*. 254, 605–611.
98. Kameda T., Saito S., Umetsu Y. 2005. Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylenediaminetetraacetate anion: Synthesis and application to the uptake of heavy metal ions from an aqueous solution. *Separation and Purification Technology*. 47, 1–2. 20–26.
99. Seftel E. M., Popovici E., Mertens M., Witte K De., Tendeloo G Van., Cool P., Vansant E. F. 2008. Zn-Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application. *Microporous and Mesoporous Materials*. 113, 1–3. 296–304.

100. Xiang X., Xie L., Li Z., Li F. 2013. Ternary MgO/ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*. 221, 222–229.
101. Li C., Wang G., Evans D. G., Duan X. 2004. Incorporation of rare-earth ions in Mg-Al layered double hydroxides: Intercalation with an [Eu(EDTA)]<sup>-</sup> chelate. *Journal of Solid State Chemistry*. 177, 12. 4569–4575.
102. Seftel E. M., Niarchos M., Vordos N., Nolan JW., Mertens M., Mitropoulos A. C., Vansant E. F., Cool P. 2015. LDH and TiO<sub>2</sub>/LDH-type nanocomposite systems: A systematic study on structural characteristics. *Microporous and Mesoporous Materials*. 203, 208–215.
103. Rao M. M., Reddy B. R., Jayalakshmi M., Jaya V. S., Sridhar B. 2005. Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin*. 40, 2. 347–359.
104. Li C., Wang L., Evans D. G., Duan X. 2009. Thermal Evolution and Luminescence Properties of Zn–Al Layered Double Hydroxides Containing Europium (III) Complexes of Ethylenediaminetetraacetate and Nitrilotriacetate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 4. 2162–2171.
105. Lu R., Xu X., Chang J., Zhu Y., Xu S., Zhang F. 2012. Improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on selectively reconstructed layered double hydroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 111–112, 389–396.
106. Mendoza-Damián G., Tzompantzi F., Mantilla A., Pérez-Hernández R., Hernández-Gordillo A. 2016. Improved photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>-ZnAl LDH prepared by one step Sn<sup>4+</sup> incorporation. *Applied Clay Science*. 121–122, 127–136.
107. Di Cosimo J. I., Díez V. K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C. R. 1998. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*. 178, 2. 499–510.
108. Xu Z. P., Braterman P. S. 2010. Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: Comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs. *Applied Clay Science*. 48, 1–2. 235–242.
109. Carja G., Nakajima A., Dranca S., Dranca C., Okada K. 2010. TiO<sub>2</sub>/ZnLDH as a self-assembled nanocomposite with photoresponsive properties. *Journal of Physical Chemistry C*. 114, 35. 14722–14728.
110. Stimpfling T., Leroux F., Hintze-Bruening H. 2013. Unraveling EDTA corrosion inhibition when interleaved into Layered Double Hydroxide epoxy filler system coated onto aluminum AA 2024. *Applied Clay Science*. 83–84, 32–41.
111. Wiyantoko B., Kurniawati P., Purbaningias TE., Fatimah I. 2015. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. *Procedia Chemistry*. 17, 21–26.
112. Palmer S. J., Frost R. L., Nguyen T. 2009. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: Anion binding in layered double hydroxides. *Coordination Chemistry Reviews*. 253, 1–2. 250–267.

113. Crisan M., Jitianu A., Zaharescu M., Mizukami F., Niwa S. 2003. Sol-Gel Mono- and Poly-component Nanosized Powders in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO System. *Journal Of Dispersion Science And Technology*. 24, 1. 129–144.
114. Sangchay W., Sikong L., Kooptarnond K. 2012. Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO<sub>2</sub>-AgCl nanoparticles. *Procedia Engineering*. 32, 590–596.
115. Belayachi H., Bestani B., Benderdouche N., Belhakem M. 2015. The use of TiO<sub>2</sub> immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation. *Arabian Journal of Chemistry*. 1-14.
116. Mohapatra S., Pramanik N., Mukherjee S., Ghosh S. K., Pramanik P. 2007. A simple synthesis of amine derivatised superparamagnetic iron oxide nanoparticles for bioapplications. *Journal of Materials Science*. 42, 17. 7566–7574.
117. Yue X., Liu W., Chen Z., Lin Z. 2017. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg-Al-Cl layered double hydroxide and mechanism insight. *Journal of Environmental Sciences (China)*. 53, 16–26.
118. Pérez M. R., Pavlovic I., Barriga C., Cornejo J., Hermosín M. C., Ulibarri M. A. 2006. Uptake of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with EDTA. *Applied Clay Science*. 32, 3–4. 245–251.
119. Rojas R., Perez M. R., Erro E. M., Ortiz PI., Ulibarri M. A., Giacomelli C. E. 2009. EDTA modified LDHs as Cu<sup>2+</sup> scavengers: Removal kinetics and sorbent stability. *Journal of Colloid and Interface Science*. 331, 2. 425–431.
120. Hong C., Qi-Dan L., Wen-Gong Z., Zheng-Hua L. 2012. Luminescent drug-containing hydrotalcite-like compound as a drug carrier. *Chemical Engineering Journal*. 185–186, 358–365.
121. Zhang H., Guo L. H., Wang D., Zhao L., Wan B. 2015. Light-induced efficient molecular oxygen activation on a Cu(II)-grafted TiO<sub>2</sub>/graphene photocatalyst for phenol degradation. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 7, 3. 1816–1823.
122. Ahmed A. A. A., Talib Z. A., Hussein M. Z. 2016. Synthesis and Optimization of Electric Conductivity and Thermal Diffusivity of Zinc-Aluminum Hydroxide (Zn-Al-NO<sub>3</sub>-LDH) Prepared at Different pH Values. *Materials Today: Proceedings*. 3, 2. 130–144.
123. Moradi S., Aberoomand-Azar P., Raeis-Farshid S., Abedini-Khorrami S., Givianrad M. H. 2012. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2–7.
124. Ochoa Y., Ortégón Y., Vargas M., Rodríguez Páez J. E. 2009. Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método pechini. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 1, 3. 931–937.
125. Zazoua H., Saadi A., Bachari K., Halliche D., Rabia C. 2014. Synthesis and characterization of Mg-M (M: Al, Fe, Cr) layered double hydroxides and their application in the hydrogenation of benzaldehyde. *Research on Chemical Intermediates*. 40, 3. 931–946.

126. Liu G., Yan X., Chen Z., Wang X., Wang L., Lu G. Q., Cheng H-M. 2009. Synthesis of rutile–anatase core–shell structured TiO<sub>2</sub> for photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry*. 19, 36. 6590.
127. Issn N., Casta L., J- AP., Castaneda L. 2010. Physical Characterization of Titanium Dioxide Thin Films Nanostructures Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Technologa*. 3, 1. 1–10.
128. 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.
129. Balachandaran K., Venckatesh R., Sivaraj R. 2011. Synthesis and characterization of nano TiO<sub>2</sub>-PEG composite. *International Journal of Engineering Science & Technology*. 3, 5. 4200–4203.
130. Leprince-Wang Y., Yu-Zhang K. 2001. Study of the growth morphology of TiO<sub>2</sub> thin films by AFM and TEM. *Surface and Coatings Technology*. 140, 155–160.
131. Cedillo-Gonzalez E. I., Montorsi M., Mugoni C., Montorsi M., Siligardi C. 2013. Improvement of the adhesion between TiO<sub>2</sub> nanofilm and glass substrate by roughness modifications. *Physics Procedia*. 40, 19–29.
132. Cantrell D. G., Gillie L. J., Lee A. F., Wilson K. 2005. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 287, 2. 183–190.
133. Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Powell C. J., Gaarenstroom S. 2012. NIST Standard Reference Database 20 version 4.1 [Internet]. The National Institute of Standards and Technology NIST. 2012. p. 1–49. Available from: <http://srdata.nist.gov/xps>
134. Soares Dias A. P., Bernardo J., Felizardo P., Neiva Correia M. J. 2012. Biodiesel production over thermal activated cerium modified Mg-Al hydrotalcites. *Energy*. 41, 1. 344–353.
135. Cherepanova S. V., Leont'Eva N. N., Arbuzov A. B., Drozdov V. A., Belskaya O. B., Antonicheva N V. 2015. Structure of oxides prepared by decomposition of layered double Mg-Al and Ni-Al hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*. 225, 417–426.
136. Prince J., Tzompantzi F., Mendoza-Damián G., Hernández-Beltrán F., Valente J. S. 2015. Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 163, 352–360.
137. Jácome-Acatitla G., Tzompantzi F., López-González R., García-Mendoza C., Alvaro J. M., Gómez R. 2014. Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 277, 82–89.
138. Pino E., Encinas M. V. 2012. Photocatalytic degradation of chlorophenols on TiO<sub>2</sub>-325mesh and TiO<sub>2</sub>-P25. An extended kinetic study of photodegradation under competitive conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 242, 20–27.
139. Contreras-Ruiz, J. C. Martínez-Gallegos S., García- Rivas J. L., Ordoñez E., González-Juárez J. C. 2018. Influence of the Synthesis Method on the Preparation Composites Derived from TiO<sub>2</sub>-LDH for Phenol

Photodegradation. Yang D, editor. Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment. Intech. Capítulo 15.

140. Jiménez Reinosa J., Leret P., Álvarez-Docio C. M., Del Campo A., Fernández J. F. 2016. Enhancement of UV absorption behavior in ZnO-TiO<sub>2</sub> composites. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 55, 2. 55–62.
141. Miyata S. 1983. Anion - exchange properties of hydrotalcite - like compounds. *Clays and Clay Minerals*. 31, 4. 305–311.
142. Araña J., Pulido Melián E., Rodríguez López V. M., Peña Alonso A., Doña Rodríguez J. M., González Díaz O., Pérez Peña J. 2007. Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds. Part I. Adsorption and FTIR study. *Journal of Hazardous Materials*. 146, 3. 520–528.
143. Bai X., Zhang X., Hua Z., Ma W., Dai Z., Huang X., Gu H. 2014. Uniformly distributed anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene: Synthesis, characterization, and photocatalytic application. *Journal of Alloys and Compounds*. 599, 10–18.
144. Trinh D. T. T., Le S. T. T., Channei D., Khanitchaidecha W., Nakaruk A. 2016. Investigation of Intermediate Compounds of Phenol in Photocatalysis Process. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 7, 4. 273–276.
145. Hsu J. C., Nelson B. 1998. Multiple comparisons in the general linear model. *Journal of Computational and Graphical Statistics*. 7, 1. 23–41.