



UNIVERSIDAD
DE GUANAJUATO
Campus Guanajuato

**División de Ingenierías
Maestría en Ciencias del Agua**

**Degradación fotocatalítica del
colorante rojo Congo usando
hidrotalcitas activadas como
catalizadores.**

PRESENTA:

ING. SARA GUADALUPE ARGOTE FUENTES

DIRECTORA DE TESIS:

Dra. Norma Leticia Gutiérrez Ortega
División de Ingenierías, Campus Guanajuato.

31 de agosto 2018



UNIVERSIDAD
DE GUANAJUATO

Campus Guanajuato
División de Ingenierías
Maestría en Ciencias del Agua

**“Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas
activadas como catalizadores”**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Maestro en Ciencias del Agua

PRESENTA:

Ing. Sara Guadalupe Argote Fuentes

DIRECTORAS DE TESIS:

Dra. Norma Leticia Gutiérrez Ortega
División de Ingenierías, Campus Guanajuato

Dra. Esthela Ramos Ramírez
División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato

Dra. Alma Hortensia Serafín Muñoz
División de Ingenierías, Campus Guanajuato

SINODALES

Dr. Joel Moreno Palmerín

PRESIDENTE

Dra. Berenice Noriega Luna

SECRETARIO

Dr. Salvador Jaime Ferrer

VOCAL

Contenido

Resumen

- I. Introducción
- II. Antecedentes
- III. Justificación
- IV. Hipótesis
- V. Objetivos
- VI. Marco teórico
 - A. Situación actual
 - B. Colorantes
 - C. Clasificación de los colorantes
 - D. Tratamientos de aguas residuales
 - E. Procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas
 - F. Fotocatálisis Heterogénea.
 - a) *Parámetros que influyen en el proceso*
 - G. Hidróxidos dobles laminares (HDL)
 - a) *Propiedades de los materiales tipo hidrotalcita*
 - b) *Métodos de síntesis de la hidrotalcita*
 - c) *Técnicas de caracterización de la hidrotalcita*
 - 1. Difracción de rayos X (DRX)
 - 2. Espectroscopia Infrarroja(IR)
 - 3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)
 - 4. Fisorción de N₂ (BET)
 - 5. Análisis Térmico (DTA y TGA)
- VII. Metodología
 - A. Síntesis del Hidróxido Doble Laminar (HDL)
 - B. Caracterización del Hidróxido Doble Laminar.
 - a) *Difracción de Rayos X (DRX)*
 - b) *Espectroscopia Infrarroja (IR)*
 - c) *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*
 - d) *Fisorción de N₂ (BET)*
 - e) *Análisis Térmico (DTA y TGA)*

- C. Ensayos de adsorción del colorante
 - a) *Determinación de la longitud de onda para la cuantificación del colorante RC.*
 - b) *Pruebas de adsorción con los HDL sintetizados para la determinación de los parámetros óptimos a los que se lleva a cabo la foto degradación.*
 - D. Pruebas de fotocatalisis
- VIII. Resultados y discusión
- A. Síntesis del Hidróxido Doble Laminar (HDL)
 - B. Caracterización del Hidróxido Doble Laminar (HDL) frescos y activados
 - a) *Difracción de rayos x (DRX)*
 - b) *Espectroscopia Infrarroja*
 - c) *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*
 - d) *Fisisorción de N₂ (BET)*
 - e) *Análisis Térmico (DTA y TGA)*
 - C. Ensayos de adsorción del colorante
 - a) *Determinación de la longitud de onda para la cuantificación del colorante RC.*
 - b) *Cuantificación de RC de los ensayos de adsorción. (pruebas preliminares)*
 - c) *Pruebas de adsorción con los HDL sintetizados para la determinación de los parámetros óptimos a los que se lleva a cabo la foto degradación.*
 - D. Pruebas de fotocatalisis
- IX. Conclusiones
- X. Bibliografía
- XI. Anexos

ÍNDICE DE FIGURAS

¹(Fuente: elaboración propia)

Figura 1. Proceso de fotocatalisis.¹

Figura 2. Estructura de la hidrotalcita. (Fuente: <https://ars.els-cdn.com/content/image>)

Figura 3. Estructura del colorante Rojo Congo. (Fuente: Fu y Viraraghavan, 2002)

Figura 4. Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

Figura 5. Grupos cromóforos más comunes. [70]

Figura 6. Grupos auxocromo más comunes. [70]

Figura 7. Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre la superficie de un fotocatalizador.

Figura 8. Representación esquemática de la estructura de las arcillas aniónicas. (Bruna, 2010)

Figura 9. a) Estructura de la brucita. b) HDL. (Bruna, 2010)

Figura 10. Ejemplo de un difractograma de una hidrotalcita.

Figura 11. Equipo espectrofotómetro usado para los análisis IR. ¹

Figura 12. Principales componentes del microscopio electrónico de barrido. (Jonathan Atteberry)

Figura 13. Clasificación IUPAC para los seis tipos de isothermas de adsorción.

Figura 14. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

Figura 15. Etapas del procedimiento de síntesis. ¹

Figura 16. Preparación de disoluciones.¹

Figura 17. Coprecipitación de disoluciones. ¹

Figura 18. envejecimiento y lavado de la hidrotalcita. ¹

Figura 19. Secado y morteadado del HDL. ¹

Figura 20. Mufla usada para la calcinación de las muestras.

Figura 21. Difractómetro de polvos INEL equinox.

Figura 22. Espectrofotómetro. ¹

Figura 23. Microscopio electrónico de barrido.

Figura 24. equipo usado para el análisis textural por Fisisorción de N₂. (BET)

Figura 25. Solución patrón de colorante rojo Congo. ¹

Figura 26. Espectrofotómetro UV-Visible Portátil Hach DR 3900. ¹

Figura 27. Espectrofotómetro UV-Visible Cary 300. ¹

Figura 28. Ensayos de adsorción 100 ppm. ¹

Figura 29. Ensayos de adsorción 400 ppm. ¹

Figura 30. Ensayos de adsorción 500 ppm. ¹

Figura 31. Ensayos de adsorción 600 ppm. ¹

Figura 32. Ensayos de degradación fotocatalítica de RC a 400 ppm. ¹

Figura 33. Alícuotas tomadas y filtradas de la prueba de fotocatalisis de RC a 400 ppm. ¹

Figura 34. Patrón de difracción de rayos-X para el material tipo hidrotalcita (tarjeta JCPDS 22-0700)

Figura 35. Secuencias de apilamiento ABCABC o ABAB en la hidrotalcita.

Figura 36. Difractograma de rayos X de las muestras de Mg/Al=1 (HDL1-Fresca). ¹

Figura 37. Difractograma de rayos X de las muestras de Mg/Al=1 (HDL1- calcinada a 400°C) ¹

Figura 38. Difractograma de rayos X de las muestras de Mg/Al=1-con RC adsorbido. ¹

Figura 39. Espectro FTIR del material tipo hidrotalcita MgAl.

Figura 40. Espectro FTIR de las muestras HDL utilizadas. ¹

Figura 41. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra HDL1-fresca a)5000X, b)7500X, c)7500X y d)8000X.

Figura 42. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra HDL1-fresca a)1000X, b)1100X.

Figura 43. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra HDL1-Calcinada a 400°C a)950X, b)1700X.

Figura 44. Isotermas de adsorción/desorción de la fisisorción de N₂ de la muestra fresca.

Figura 45. Isotermas de adsorción/desorción de la fisisorción de N₂ de la muestra calcinada.

Figura 46. Análisis termogravimétrico de la muestra HDL1 fresca.

Figura 47. Análisis termogravimétrico de la muestra HDL1-400°C.

Figura 48. Espectros de absorción del colorante Rojo Congo.

Figuras 49. Modelo de absorción de Langmuir para el sólido HTC_a calcinado a 300°C.

Figura 50. Modelo de absorción de Langmuir para el sólido HTC_a calcinado a 750°C.

Figura 51. Sólido recuperado de la prueba de adsorción Muestra HDL1-400°C-400 ppm.

Figura 52. Sólido recuperado de la prueba de fotocatalisis Muestra HDL1-400°C-500 ppm.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los sistemas de tratamiento de aguas residuales. [71]

Tabla 2. Clasificación de las Tecnologías avanzadas de oxidación. (Fuente: Domènech, Jardim y Litter)

Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes. [81]

Tabla 4. Reactivos usados en la síntesis del HDL. 1

Tabla 5. Materiales y equipos usados en la síntesis del HDL. 1

Tabla 6. Reactivos y materiales usados los ensayos de adsorción del colorante. 1

Tabla 7. Reactivos, materiales y equipos usados los ensayos de adsorción del colorante RC para la determinación de parámetros óptimos a los que se lleva a cabo la fotodegradación. 1

Tabla 8. Reactivos, materiales y equipos usados en las pruebas de fotocatalisis. 1

Tabla 9. Cantidad de reactivos usados en la síntesis y HDL obtenida.

Tabla 10. Bandas de infrarrojo característicos de una hidrotalcita.

Tabla 11. Bandas de infrarrojo de las hidrotalcitas analizadas.

Tabla 12. Resultados del análisis de Fisisorción de N₂ (BET).

Tabla 13. Resultados de los Ensayos de adsorción del colorante RC (pruebas preliminares)

Tabla 14. Porcentajes de adsorción con el sólido HDL-01.

Tabla 15. Porcentajes de adsorción para 500 ppm con el sólido HDL-01.

Tabla 16. Porcentajes de degradación para la prueba de fotocatalisis a 500 ppm con el sólido HDL1-400°C.

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfica 1. Espectro de absorción del RC.¹

Gráfica 2. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia).¹

Gráfica 3. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia) para concentraciones menores a 60 ppm.¹

Gráfica 4. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia) para concentraciones de RC hasta 100 ppm.¹

Gráfica 5. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia) para concentraciones de RC hasta 40 ppm.¹

Gráfica 6. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia) para concentraciones de RC hasta 30 ppm.¹

Gráfico 7. Porcentajes de adsorción de RC para las pruebas de 400 ppm.

Gráfico 8. Evolución de la absorbancia en función del tiempo para las pruebas de adsorción de RC 400 ppm.

Gráfico 9. Porcentajes de adsorción de RC para las pruebas de 500 ppm.

Gráfico 10. Evolución de la absorbancia en función del tiempo para las pruebas de adsorción de RC 500 ppm.

Gráfico 11. Evolución de la absorbancia en función del tiempo para las pruebas de fotocátalisis.

ABREVIATURAS Y UNIDADES

¹ Fuente: elaboración de autor

Al Aluminio

BET Fisisorción de N₂ (método Brunauer, Emmett y Teller)

DTA Análisis térmico diferencial (de las siglas en inglés Differential Thermal Analysis)

TGA Análisis Térmogravimétrico (de las siglas en inglés Thermogravimetric analysis)

DRX Difracción de rayos X

Ev Electro volts

HDL Hidróxido Doble Laminar

HT Hidrotalcita

IR Espectroscopia Infrarroja

MB Azul de metileno (de las siglas en inglés Methyl blue)

Mg Magnesio

nm nanómetro

RC Rojo Congo

SEM Microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)



RESUMEN

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



Resumen | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

En el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis y caracterización de un material tipo hidrotalcita Mg/Al=1; además se estudió su aplicación en la adsorción y degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo en solución acuosa.



INTRODUCCIÓN

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



Actualmente el deterioro de la calidad ambiental se ha convertido en un problema relevante. Tras la Revolución Industrial, debido al crecimiento de la población y a la industrialización de los procesos productivos, la contaminación del aire, agua y suelo se convirtió en una amenaza para el equilibrio de los ecosistemas y la salud del hombre. La contaminación del agua, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), se define como cualquier alteración física, química o biológica que dé como resultado una disminución de la calidad del agua, provocando efectos adversos en los organismos vivos e impidiendo su posterior uso. La presencia de contaminantes en los cuerpos de agua produce un gran impacto en los ecosistemas, esto debido a que los contaminantes presentes en solución pueden acumularse y/o ser transportados mediante ríos, lagos, arroyos y depósitos subterráneos, afectando la flora y fauna, así como la salud del hombre [1]. Las aguas residuales municipales e industriales son las fuentes más importantes de contaminación de aguas superficiales y subterráneas [2].

Los cuerpos de agua son los recursos hídricos más contaminados por compuestos químicos generados por las diferentes actividades del hombre afectando los ecosistemas al producir un mayor impacto ambiental, esto debido al incremento de la cantidad y variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos que están siendo vertidos a estos cuerpos receptores; por lo cual aumenta la necesidad de disminuir e incluso revertir este daño al ambiente mediante la implementación de técnicas alternativas para el tratamiento del agua eficientes para eliminarlos. Industrias como la petroquímica, papelera, metalúrgica, textil, pinturas, solventes y farmacéuticas, por mencionar algunas; utilizan grandes volúmenes de agua y diversos compuestos químicos orgánicos e inorgánicos en sus procesos productivos, los cuales presentan una gran variedad en su composición química, peso molecular y toxicidad, provocando graves daños al ambiente al ser liberados de manera descontrolada y a su alta persistencia [3].

En particular la Industria textil es una de las actividades antropogénicas que contribuye de manera significativa a la contaminación del medio acuático, destacando por el consumo de grandes volúmenes de agua en sus procesos y por la generación de aguas residuales que contienen agentes químicos contaminantes muy variados en su naturaleza, entre ellos los colorantes. Los colorantes son fácilmente detectables en las aguas y es el primer síntoma de contaminación en ser manifestado [4].

La presencia de colorantes en los cuerpos de agua supone una grave problemática, no solo por sus efectos tóxicos y estéticos sino también medioambientales, ya que incluso a bajas concentraciones pueden afectar significativamente la actividad fotosintética de los organismos acuáticos debido a la reducción de la penetración de luz [5]. Estos efectos y las grandes producciones de colorantes, hacen que sea imprescindible la gestión de los residuos acuosos, a fin de minimizar la liberación al ambiente de dichos elementos.

Diversos métodos físicos y químicos para el tratamiento de efluentes que contienen colorantes han sido estudiados en las universidades y centros de investigación; sin embargo, pocos han sido aceptados para su implementación en la industria. Entre los principales métodos destacan: adsorción, precipitación, coagulación, floculación, filtración, sedimentación, degradaciones químico-biológicas, ultrafiltración, intercambio iónico, ozonización, entre otras [6-8].

En estudios recientes, se ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea es una alternativa a los métodos convencionales para la eliminación de sustancias orgánicas en soluciones acuosas. Esta tecnología ha dado lugar al surgimiento de diversas aplicaciones en el campo del medio ambiente, como es la eliminación de contaminantes presentes en aguas, aire y suelo; los cuales actualmente están siendo ampliamente estudiados [9].

El proceso de fotocatalisis, como se muestra en la Figura 1, permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre, provocando la aceleración de una reacción fotoquímica mediante la presencia de un catalizador (sensibilizador), favoreciendo la degradación de contaminantes orgánicos disueltos en las aguas residuales.

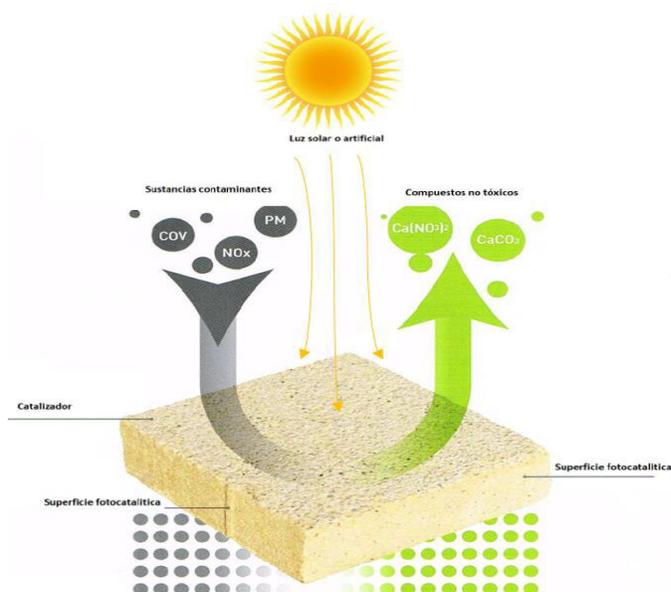


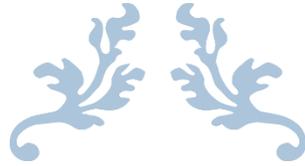
Figura 1. Proceso de fotocatalisis.
(Fuente: elaboración propia)

La fotocatalisis resultante de la combinación de radiación solar con catalizadores, ha sido muy estudiada en el ámbito de los procesos de oxidación avanzada. El principal material estudiado en los últimos 40 años es el dióxido de titanio (TiO₂); sin embargo, se siguen proponiendo diferentes materiales como posibles alternativas.

Entre los materiales con potencial para ser empleados como fotocatalizadores se encuentran los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), los cuales han atraído una atención especial en el campo de la fotocatalisis debido a sus propiedades y aplicaciones ambientales; además de ser empleados como catalizadores, soportes de catalizadores y adsorbentes [10].

Los HDL son una clase de arcillas aniónicas nano estructuradas bidimensionales [11-13], y se han utilizado ampliamente como adsorbentes para la eliminación de contaminantes aniónicos debido a la alta densidad de carga de las láminas y también a la intercambiabilidad de la capa intermedia de aniones [14-16].

Para este trabajo de investigación se evaluó un Hidróxido Doble Laminar de relación Mg/Al=1 como precursor y catalizador en la foto degradación del colorante rojo Congo bajo irradiación con luz ultravioleta.



ANTECEDENTES

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



Una de las preocupaciones ambientales más importantes de la actualidad es la protección y conservación del agua como recurso natural. El agua es un recurso escaso y vital para cualquier forma de vida en el planeta, por lo que es imprescindible un adecuado uso y recuperación de éste mediante técnicas de tratamiento, teniendo en cuenta que las normativas relacionadas con la potabilización, depuración y reúso del agua son cada vez más estrictas.

Las aguas residuales pueden tener una composición variada, dependiendo del origen de estas, las cuales pueden provenir de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos, etc.; así como la mezcla de ellas. Las aguas residuales pueden contener nutrientes (nitrógeno y fósforo) que estimulen el crecimiento de plantas acuáticas, pero también pueden contener compuestos tóxicos que pueden ser además potencialmente mutagénicos o carcinogénicos.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [17].

Existen diversos métodos de tratamiento aplicados en las Plantas Tratadoras de Aguas Residuales (PTAR), los cuales generalmente están conformados por las siguientes etapas de tratamiento: [18]

a) Preliminar o pretratamiento: remoción de constituyentes de gran tamaño como palos, arena y grasa que puede causar problemas operacionales o de mantenimiento en el sistema de tratamiento.

b) Primario o fisicoquímico: remoción de una porción de sólidos suspendidos y materia orgánica, así como la eliminación de todas aquellas sustancias susceptibles de ser separadas bien por deposición en el fondo del reactor (sólidos, coloides, etc.) o por situarse en la superficie (aceites o grasas). Además, en esta etapa se puede ajustar el valor del pH para que no afecte en los tratamientos posteriores. En ocasiones este proceso es acompañado de la adición de compuestos químicos o complementado con filtración.

c) Secundario o biológico: es el responsable de la remoción de la materia orgánica biodegradable por medio de microorganismos (en solución o suspensión), sólidos suspendidos y nutrientes (N y P).

d) Terciarios o avanzados: incluye una serie de técnicas que deben separar del agua todas aquellas especies que no han sido eliminadas en los tratamientos anteriores como son los aniones y cationes, así como los compuestos orgánicos no biodegradables [19].

Debido a que existe una gran diversidad de procesos productivos y de agentes contaminantes, el grado de contaminación de las aguas residuales es muy diverso por lo que en muchas ocasiones las PTAR necesitan implementar tratamientos complementarios en sus instalaciones con el objetivo de poder regenerar y reutilizar las aguas tratadas.

Las tecnologías convencionales actualmente utilizadas para la depuración de aguas residuales industriales reducen los índices de los sólidos disueltos y de demanda biológica y química de oxígeno; sin embargo, estas técnicas no suelen ser suficientes puesto que no son destructivas, solo transfieren la materia no biodegradable a los lodos, dando lugar a un nuevo tipo de contaminación que necesita tratamiento adicional [20-22].

En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs).

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [23-27]. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [28-30].

En los últimos años se han desarrollado numerosos estudios sobre los PAOs debido a la variedad de tecnologías disponibles y el amplio campo de aplicaciones posibles.

Entre los PAOs se incluye la fotocatálisis homogénea y heterogénea en presencia de radiación solar, ultravioleta (UV) o radiación visible (vis). El uso de energía solar se presenta como una alternativa sostenible aplicada a la fotocatálisis heterogénea la cual ha surgido como una técnica prometedora, eficiente y económica al conducir a la mineralización total de la mayoría de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales [31].

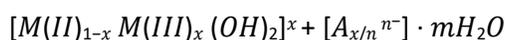
Los sistemas fotocatalíticos son la combinación de un semiconductor y radiación solar como fuente de energía para degradar potencialmente una amplia gama de contaminantes sin producir subproductos dañinos.

Se considera que el dióxido de titanio (TiO₂) es el catalizador más eficiente para la degradación fotocatalítica de contaminantes debido a la transferencia más rápida de electrones al oxígeno molecular, a su no selectividad para la aplicación de ingeniería ambiental; y a que no es tóxico, y es insoluble, reutilizable, y foto estable [31].

El TiO₂ es el catalizador más utilizado en la degradación fotocatalítica de contaminantes. Sin embargo, el uso generalizado de TiO₂ para el tratamiento de agua a gran escala no es económico debido a que en la mayoría de los casos requiere de modificaciones o dopantes de alto costo. De este modo, se ha despertado interés en la búsqueda de diversos materiales como alternativas viables al TiO₂ [32].

Un grupo de materiales que potencialmente puede ser empleado como fotocatalizador son los hidróxidos dobles laminares (HDLs) o hidrotalcitas (HT), los cuales han recibido un gran interés debido a sus propiedades y aplicaciones, como catalizadores, soportes de catalizadores y adsorbentes [33].

La hidrotalcita es un mineral natural en capas y constituye una clase de compuesto iónico laminar, como se aprecia en la Figura 2. Es posible encontrar una amplia gama de composiciones para una hidrotalcita sintética, basada en la fórmula general:



Donde:

x: Es la fracción del catión trivalente, que está representada de la siguiente manera:

$$x = \frac{M(III)}{M(III) + M(II)}$$

Este valor generalmente oscila entre 0.17-0.33

Aⁿ⁻: es el anión intercambiable de la zona interlaminar (CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, etc.).

M (II): es el catión divalente (Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, etc.).

M(III): es el catión trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , etc.).

Estos cationes pueden ser sustituidos por otros elementos; su única condicionante es que su radio iónico sea similar [34].

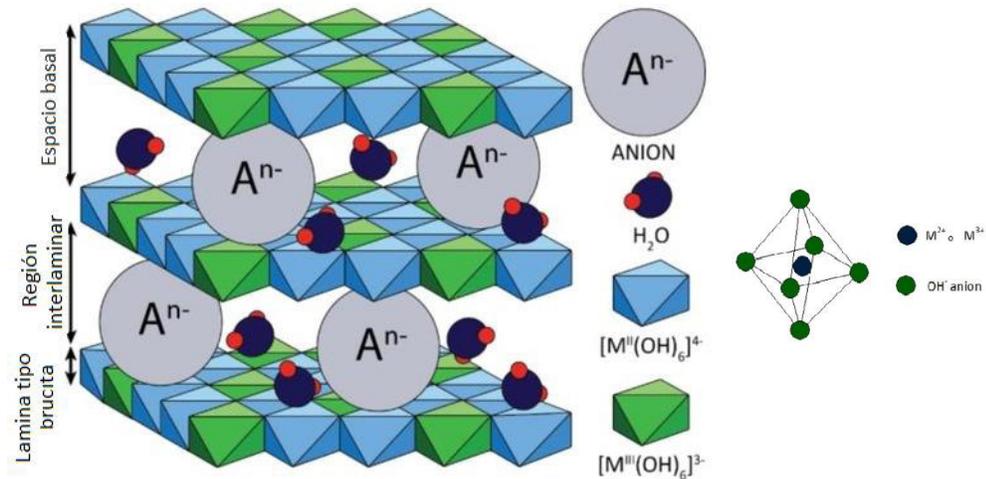


Figura 2. Estructura de la hidrotalcita.
(Fuente: <https://ars.els-cdn.com/content/image>)

Estudios empleando este tipo de materiales, reportan ciertos sistemas de hidrotalcita como buenos precursores de fotocatalizadores en el tratamiento de diversos contaminantes, en seguida se mencionan algunos ejemplos:

- Chowdhury P.R. et al. sintetizaron un hidróxido doble laminar (HDL) en capas Ni / Ti (2:1) por vía hidrotérmica, y descubrieron que tiene propiedades de un excelente fotocatalizador para la degradación de Methylene Blue en la luz visible [37]. Las propiedades fotocatalíticas del material se explicaron sobre la base del espacio de banda angosto y el área superficial alta. La actividad fotocatalítica se probó en carga de catalizador 15 mg en 200 mL de solución colorante con una concentración de colorante de 0.3198 mgL^{-1} . La actividad catalítica se retuvo incluso después de cinco ciclos de degradación del azul de metileno.

- Liji Sobhana S.S et al. sintetizaron hidrotalcitas que contienen Ni(II) y Fe(III) utilizando un método de coprecipitación [38]. Estos materiales demostraron ser fotocatalizadores eficientes para la degradación del colorante Orange II, se degradó aproximadamente el 95% del colorante (25 mgL^{-1}) después de 60 minutos y esta actividad sigue siendo casi la misma después de reciclar 3 veces el catalizador.
- Daiqin Huang et al. prepararon por descomposición térmica de HDLs catalizadores de óxido de Co-Mn-Fe [39]: Los catalizadores, se probaron para la descomposición del colorante de azul de metileno (MB) bajo iluminación con luz visible. El catalizador mostró una degradación de MB 92% en 60 min de una solución acuosa de 250 mL de MB (50 mgL^{-1}) con 50 mg de CoMnFe-LDO.
- ChiMa, Fenghua Wang et al. sintetizaron el fotocatalizador de nano compuesto MgZnCr-TiO_2 mediante la coprecipitación [40]: Se evaluó su actividad en adsorción y fotodegradación de rojo Congo (RC), las remociones más altas con RC fueron de 99.8% después de la reacción durante 180 min las cuales se obtuvieron con el catalizador a una relación molar Mg: Zn: Cr de 1: 1: 2 y añadiendo 0.05 g de TiO_2 .
- Zhou Y. M. H. et al., sintetizaron una serie de HDLs $\text{Cu}_2\text{O} / \text{MgAl}$ mostrando una actividad fotocatalítica significativa para la degradación de azul de metileno bajo irradiación de luz visible [41]: El HDL se preparó por el método de coprecipitación y mostró una actividad fotocatalítica significativa en la degradación del azul de metileno bajo iluminación con luz UV-Vis, El rendimiento fotocatalítico del $\text{Mn}_2\text{Cr-HDL}$ de fase pura y sin calcinar es prácticamente idéntico al del TiO_2 Degussa P_{25} , y se encontró que permanecía inalterado en cinco series fotocatalíticas consecutivas.

De lo anterior, se puede resumir que, a través del empleo de la tecnología de fotocatalisis heterogénea y con el uso de hidróxidos dobles laminares como catalizadores, se ha conseguido degradar una gran variedad de colorantes, así como otros compuestos orgánicos entre los que se pueden incluir: fenoles, clorofenoles, halocarburos, surfactantes, pesticidas, cianuros y mercaptanos [42-45].

Antecedentes | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

Así mismo, estos materiales laminares aumentan el interés debido a su área superficial específica alta, buena capacidad de intercambio de aniones, propiedades de expansión, bajo costo y ambientalmente benigno en áreas de catálisis, fotocátalisis, catalizadores, adsorbentes, compuestos, intercambiadores de aniones, reacciones electroquímicas, medicina, etc. [46-48].

La estrategia clave de la fotocátalisis consiste en desarrollar nuevos fotocatalizadores impulsados por luz visible, que sean materiales estables y abundantes para procesos eficientes, sostenibles y rentables.



JUSTIFICACIÓN

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



El crecimiento demográfico y la expansión de la actividad industrial en las últimas décadas han demandado un incremento de recursos hídricos, lo cual suele ser imperceptible y poco regulado, pero ha desencadenado serios problemas de escasez y contaminación. En lo que concierne al agua, según consta en el informe de las Naciones Unidas titulado “El agua en un mundo en cambio”, la contaminación de este medio sigue en aumento a pesar de los esfuerzos técnicos y legislativos realizados en algunas partes del mundo.

El sector industrial no sólo es el que más agua gasta, también es el que más la contamina, generando efluentes industriales muy diversos en cuanto al contenido de sustancias, que en muchos de los casos no se eliminan por tratamientos convencionales. Indudablemente, la industria es el motor de crecimiento económico y social, sin embargo, la necesidad de maximizar el proceso productivo y la búsqueda del beneficio económico excluye de la planificación la protección del Medio Ambiente.

En los últimos años, se ha dedicado atención especial a los denominados “Contaminantes emergentes”, los cuales son definidos como sustancias orgánicas que no están sujetas a restricciones o legislación y que no han sido regulados ni incluidos entre los parámetros de monitoreo de calidad de las aguas. Gracias al desarrollo de nuevos métodos de análisis con menores límites de detección, se han podido detectar estos contaminantes en la mayoría de las aguas residuales, lo cual ha despertado un enorme interés y relevancia para atenderlo como una prioridad medioambiental.

Entre los contaminantes emergentes con mayor presencia en los cuerpos de agua se encuentran los colorantes, cuyas propiedades físicas y químicas deterioran la calidad del agua. Pese a que su estructura química es de origen orgánico, los organismos presentes en la naturaleza no poseen mecanismos adecuados para realizar su descomposición o degradación, por lo cual genera una fuente de contaminación. Se estima que existen más de 100 000 colorantes comerciales disponibles y la producción total mundial alcanza $7 \cdot 10^5$ toneladas al año [49].

La presencia de colorantes en las aguas supone una grave problemática por sus efectos adversos, tóxicos y estéticos medioambientales, ya que inclusive a bajas concentraciones pueden afectar significativamente la actividad fotosintética de los organismos acuáticos al reducir la penetración de luz [50-51]. Además, de que algunos de estos compuestos han sido identificados como causante de alergias, dermatitis e irritación de la piel; y potencialmente como cancerígenos y mutagénicos. [52-53].

La mayoría de los colorantes empleados a nivel industrial tienen un origen sintético y presentan una compleja estructura aromática, la cual los hace muy estables y recalcitrantes. Dada la complejidad de las estructuras, se considera que los de mayor toxicidad son los del tipo azo y los de carácter básico [54].

Los colorantes azo y sus pigmentos son considerados como el grupo químico más grande de los colorantes actualmente existentes. Se ha encontrado mediante pruebas con animales, que el grupo azo es un causante de cáncer; por tanto, se prevé su efecto carcinógeno en seres humanos.

En la Figura 3. se muestra la estructura química del colorante Rojo Congo, se observa la estructura característica de un colorante diazo-aniónico [55]. Los efluentes que contienen el colorante RC provienen de la industria textil, plásticos, pinturas e imprentas, entre otras [56].

Este colorante además de afectar la estética, la transparencia y la solubilidad de oxígeno en los cuerpos de agua, se ha reportado como altamente tóxico para los seres vivos por causar carcinogénesis, mutagénesis, daños respiratorios, alergias y problemas durante el embarazo [57]. Los enlaces covalentes en la molécula le confieren estabilidad, que junto con la estructura molecular compleja dificultan la biodegradación. Este colorante aniónico puede ser metabolizado a bencidina el cual es un conocido carcinógeno humano [58]. Estos efectos, sumados a las grandes producciones de colorantes, hacen que sea imprescindible la gestión de los residuos acuosos, a fin de minimizar la liberación al ambiente de dichos elementos.

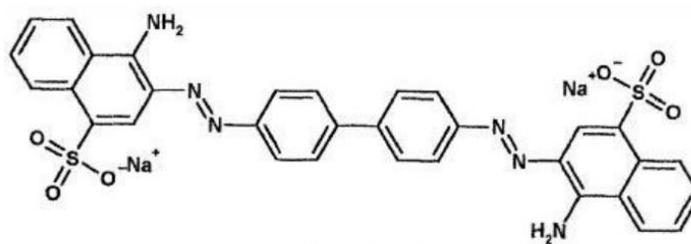


Figura. 3 Estructura del colorante Rojo Congo.
(Fuente: Fu y Viraraghavan, 2002)



HIPÓTESIS

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



Hipótesis | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

El presente trabajo pretende demostrar que los hidróxidos dobles laminares tipo hidrotalcita además de ser adsorbentes con altas capacidades y velocidades de adsorción, versátiles y de fácil manejo pueden ser empleados como catalizadores en el tratamiento de efluentes líquidos contaminados con colorantes mediante el uso de Procesos Avanzados de Oxidación, específicamente con el proceso de fotocatalisis heterogénea.



OBJETIVOS

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



Objetivo general:

Degradar el colorante rojo Congo empleando hidrotalcitas activadas con relación Mg/Al=1 como fotocatalizadores.

Objetivos específicos:

- Sintetizar el compuesto tipo hidrotalcita Mg/Al=1 mediante el método de coprecipitación.
- Determinar las propiedades térmicas, texturales y estructurales de los materiales sintetizados y activados mediante la caracterización fisicoquímica empleando técnicas como difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja con Transformadas de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (MEB), termo gravimetría (TGA y DTA) y fisisorción de nitrógeno (métodos BET).
- Determinar la capacidad máxima de adsorción del colorante rojo Congo sobre materiales tipo hidrotalcita.
- Evaluar la respuesta fotocatalítica del material tipo hidrotalcita en la eliminación de colorante rojo Congo de soluciones acuosas artificiales.



MARCO TEÓRICO

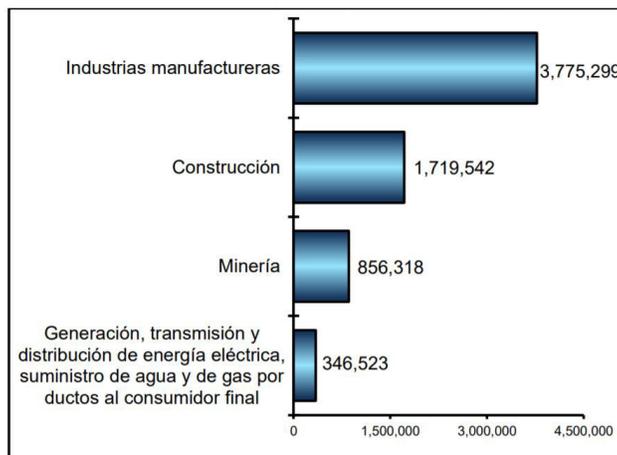
Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



A. Situación actual de la contaminación del agua

La contaminación de aguas residuales causada por colorantes supone una grave problemática desde el punto de vista medioambiental, por lo que se ha convertido en centro de estudio por grupos científico-ambientalistas, cuyo objetivo es la eliminación o disminución de estos contaminantes en los ecosistemas acuáticos con el fin de minimizar el daño ambiental, proteger a los usuarios y colaborar con los gobiernos y organismos públicos para reducir el impacto de estos compuestos.

De acuerdo a los datos reportados por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía mostrados en la Figura 4., la industria manufacturera, considerada como una actividad de carácter secundario (Actividades Secundarias: Minería, Generación, transmisión y distribución de energía eléctrica, suministro de agua y de gas por ductos al consumidor final, Construcción, y las Industrias manufactureras) contribuyó con 31% del PIB alcanzando valores básicos en el cuarto trimestre del año 2017, es decir, casi una cuarta parte del ingreso total en millones de pesos a nuestro país. Dicha industria abarca los sectores que requieren el uso de colorantes, como lo son: textiles, tinción de partes automotrices, fabricación de colorantes y pigmentos, pinturas; entre otras [58].



P/ Cifras preliminares.

Figura. 4. Composición de las actividades secundarias en el cuarto trimestre de 2017 p/ (millones de pesos a precios corrientes).

(Fuente: página del Instituto en Internet <http://www.inegi.org.mx/sistemas/bie/default.aspx>)

La reglamentación de residuos orgánicos en nuestro país ha sido implementada con carácter obligatorio para contrarrestar este problema. México es un país de grandes contrastes y carencias respecto al agua. La distribución del recurso es muy variable regionalmente y se encuentra íntimamente ligada a la satisfacción de las necesidades sociales más básicas, puesto que la disponibilidad de agua en cantidad y calidad es una condición necesaria para hacer viable el desarrollo social, económico y ambiental de nuestro país [59]. La Comisión Nacional del Agua a través del Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales, tiene a su cargo las Normas Mexicanas en materia de análisis de agua, para aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas y las Normas Mexicanas de productos químicos utilizados en la potabilización del agua para uso y consumo humano, lo anterior para fomentar el uso sustentable del agua y la calidad de los servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Dichas normas se clasifican en ocho grandes rubros, que son [60]:

- Muestreo, procedimientos y vocabulario
- Parámetros biológicos y toxicidad
- Parámetros físicos y organolépticos
- Parámetros químicos inorgánicos, grupo 1
- Parámetros químicos inorgánicos, grupo 2
- Parámetros químicos orgánicos
- Mejorar los servicios de agua potable, drenaje y saneamiento
- Productos químicos relacionados en la potabilización del agua para uso y consumo humano.

Estos parámetros son utilizados como indicadores para evaluar la calidad de los efluentes que muestran la influencia antropogénica desde el punto de vista de cómo es afectada el agua por la presencia de centros urbanos industriales; también permiten reconocer gradientes que van desde una condición relativamente natural o sin influencia de la actividad humana hasta agua que muestra indicios o aportaciones importantes de descargas de agua residual municipal y no municipal [61].

La gestión de los recursos acuáticos se ha convertido en imprescindible, aunque el tema se encuentra limitado debido a que los métodos convencionales para el tratamiento de agua son ineficientes en reducir la concentración de contaminantes a niveles permisibles por las normas ecológicas; la incapacidad de

estos tratamientos para la descontaminación de agua hacen necesaria la búsqueda de alternativas en el desarrollo de sistemas y métodos para el tratamiento de aguas residuales. Se buscan innovaciones técnicas útiles para ahorrar energía o disminuir los consumos de esta, o para realizar tareas mediante procesos menos agresivos con el medio ambiente [62].

Durante las últimas tres décadas, diferentes sistemas de tratamientos han sido estudiados, pero solo algunos de ellos han sido aceptados por la industria.

Entre los métodos fisicoquímicos empleados recientemente para el proceso de purificación de agua destacan las técnicas que emplean la luz solar, principalmente en presencia de materiales auxiliares oxidativos o fotocatalizadores. El empleo de estos métodos conduce a una eficiente detoxificación, purificación o remediación, desinfección y disminución de olor del medio ambiente [63].

Los procesos de foto mineralización de contaminantes orgánicos consisten en la oxidación de átomos de carbono orgánico a dióxido de carbono o especies carbonatadas (CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-}) mediante radiación electromagnética. Simultáneamente, átomos de hidrógeno son convertidos en agua y parte de las moléculas orgánicas son transformadas a ácidos minerales simples como: HBr , HNO_3 , HNO_2 , H_2SO_4 , entre otros. Estos métodos se engloban en los denominados procesos de oxidación avanzada (PAOs), también conocidos como tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs) cuya relevancia promueve su innovación y su preeminencia al demostrar ser alternativas viables para el tratamiento del agua [64-65].

B. Colorantes

Los colorantes, por definición, son sustancias orgánicas que, al añadirse a otras, proporcionan, refuerzan o modifican su color teniendo como propiedad la solubilidad en el medio que lo contiene (a diferencia de los pigmentos que son insolubles en solución) [66-67].

En 1876 Witt explica el color en las sustancias orgánicas por la presencia de ciertas agrupaciones atómicas en la molécula, llamadas cromóforos; la molécula que los contiene se llama cromógeno, y es una sustancia coloreada, pero no un colorante, es decir, capaz de fijarse de manera permanente. Para que posea esta característica se necesita la presencia en la molécula de otras agrupaciones atómicas, los auxocromos [68].

Los colorantes se pueden clasificar tomando en cuenta si la propiedad tintorial se encuentra en el anión o el catión de su estructura química [69].

Una sustancia colorante tiene por lo menos dos grupos en su molécula: el grupo cromóforo y el grupo auxocromo.

Grupo cromóforo, es la parte de la molécula responsable del color donde algunos grupos de átomos presentan uno o más enlaces insaturados. Un grupo muy utilizado en la industria es el azoico, donde el grupo AZO ($-N=N-$) es su cromóforo. En la Figura 5. se muestran los grupos cromóforos empleados en distintas industrias que requieren color [70].

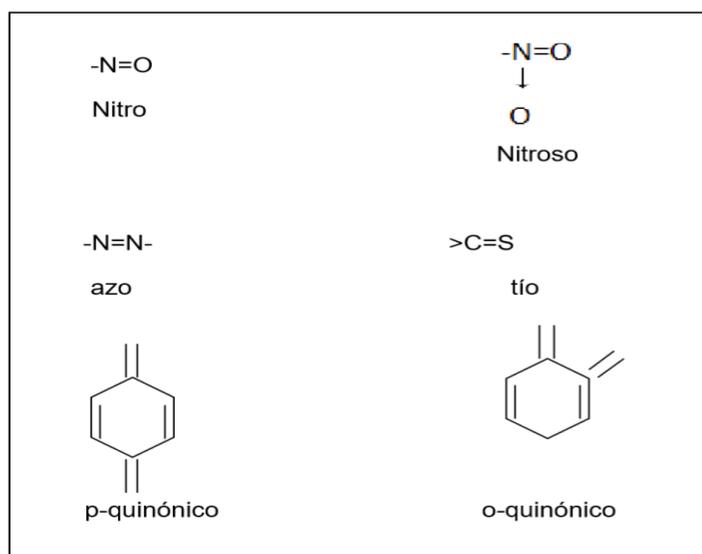


Figura 5. Grupos cromóforos más comunes.

(Fuente: G. Devoré)

Grupo auxocromo, tienen la propiedad de intensificar la acción de un grupo cromóforo dentro de la misma molécula. El grupo auxocromo está compuesto por átomos o radicales libres con carga positiva que hace desplazar los picos de absorción de luz de los grupos insaturados (cromóforos) hacia longitudes de onda larga, cabe mencionar, que el grupo auxocromo solo, no genera color. En la Figura 6. Se muestran ejemplos de grupos auxocromo más comunes.

-OH	-NH ₂	-NHR	-NR ₂
Fenólico	Amino	Amino Sustituidos	

Figura 6. Grupos auxocromo más comunes.

(Fuente: G. Devoré)

Otra clasificación para el estudio de los colorantes es desde el punto de vista de su constitución:

Nitrocolorantes: Son derivados nitrados o poli nitrados de fenoles. Son colorantes ácidos, de los que se preparan sus sales sódica o amónica.

Azocolorantes: Contienen el cromóforo azo (-N=N-) y el auxocromo puede ser básico, como -NH₂ o N(CH₃)₂, o ácido, como -OH. Su estructura se conoce por los productos de su reducción enérgica con estaño y ácido clorhídrico.

C. Tratamientos de aguas residuales

Existe una gran variedad de tratamientos aplicables a las aguas residuales, dependiendo del tipo de contaminante a eliminar. Dichos tratamientos se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios. La clasificación más clásica es aquella que considera el tipo de proceso que sufre el compuesto:

- A. Tratamientos físicos, son aquéllos en los que el compuesto no sufre ninguna transformación en su estructura.
- B. Tratamientos químicos, en los que se produce un cambio químico de los compuestos.
- C. Tratamientos biológicos, en los que se recurre a la acción de los microorganismos para eliminar los contaminantes.

Sin embargo, algunos autores distinguen entre tecnologías convencionales y tecnologías emergentes, como se observa en la Tabla 1. [71].

Tecnologías convencionales, hacen diferencia entre los tratamientos para la eliminación de materia en suspensión, la materia disuelta y los tratamientos biológicos [72-73].

Tecnologías emergentes. Debido a la necesidad del consumo de agua, tanto en el sector social como industrial, se han tenido que implementar alternativas en el tratamiento de agua que cumplan con las demandas de calidad exigidas actualmente, como lo son: procesos electroquímicos, procesos de oxidación avanzada, tratamiento nano del agua, uso de membranas y la incineración; dichos procesos engloban las tecnologías emergentes para el tratamiento de agua.

Tabla 1. Clasificación de los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

(Fuente: Antonio Rodríguez Fernández., et.al 2006)

Sistema de tratamiento de aguas residuales industriales	
Tecnologías convencionales	Tecnologías emergentes
Tratamientos para la eliminación de materia en suspensión. <ul style="list-style-type: none"> • Desbaste • Floculación • Sedimentación • Coagulación–Floculación • Filtración 	Procesos avanzados de oxidación <ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino • Ozonización con peróxido de hidrógeno • Proceso Fenton • Oxidación electroquímica • Fotólisis • Foto – Fenton • Fotocatálisis heterogénea • Fotocatálisis homogénea
Tratamientos para la eliminación de materia disuelta Precipitación <ul style="list-style-type: none"> • Intercambio iónico • Procesos electroquímicos • Adsorción 	
Tratamientos biológicos <ul style="list-style-type: none"> • Procesos biológicos aerobios • Procesos biológicos anaerobios • Procesos biológicos de eliminación de nutrientes 	Tratamiento de aguas residuales industriales con membranas <ul style="list-style-type: none"> • Membranas micro porosas • Membranas densas • Membranas cargadas eléctricamente • Membranas anisótropas

D. Procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas

Los tratamientos fisicoquímicos conocidos como procesos avanzados de oxidación, son una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas de desecho conteniendo sustancias difíciles de degradar [74].

Los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs), son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [75-78].

Glaze y colaboradores [79], definieron los Procesos de Oxidación Avanzada como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2.80 V).

En este grupo de tratamientos se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos, en los que la formación del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) da lugar a la oxidación de la materia orgánica.

Estos métodos hacen uso de diferentes sistemas reactivos, como la catálisis y la fotoquímica, que se basan en el diseño y construcción de sistemas para el aprovechamiento de la radiación UV o luz visible, de reactores fotoquímicos y métodos de preparación de nuevos foto catalizadores, operando usualmente a presión y temperatura ambiente [80].

Los PAOs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, como se muestra en la Tabla 2., en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso.

Tabla 2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

(Fuente: Domènech, Jardim y Litter)

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) 	<ul style="list-style-type: none"> Oxidación en agua sub/y supercrítica
<ul style="list-style-type: none"> Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) 	<ul style="list-style-type: none"> Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados 	<ul style="list-style-type: none"> Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
<ul style="list-style-type: none"> Oxidación electroquímica 	<ul style="list-style-type: none"> UV/peróxido de hidrógeno
<ul style="list-style-type: none"> Radiólisis y y tratamiento con haces de Electrones 	<ul style="list-style-type: none"> UV/ O_3
<ul style="list-style-type: none"> Plasma no térmico 	<ul style="list-style-type: none"> Foto-Fenton y relacionadas Fotocatálisis heterogénea

Mediante el uso de los PAOs se pueden alcanzar grados de pureza mucho más altos que los que se logran conseguir mediante métodos químicos convencionales (cloración, oxidación térmica, ozonización, entre otras), lo cual ha despertado recientemente un gran interés en la comunidad científica por el uso de estos procesos para la descontaminación del agua.

La eficiencia de estas técnicas se debe en gran medida, como se ha indicado anteriormente, a la participación del radical hidroxilo, que proporciona procesos termodinámicamente más favorables y velocidades de oxidación superiores, que empleando otros métodos de oxidación.

El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar de 10^6 a 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía y posee una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica [81-83].

En la Tabla 3. se presentan los valores de los potenciales de oxidación de distintas especies, mostrando que después del flúor, el $\cdot\text{OH}$ es el oxidante más energético [82].

Tabla 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.
(Fuente: E. Neyens., et al 2003).

Especie	E^0 (V, 25°C) ¹
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

La mayoría de los PAOs pueden aplicarse a la remediación de aguas residuales. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales; y permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

A continuación, se resumen algunas ventajas de las PAOs sobre los métodos convencionales de tratamiento de aguas: [83].

- Pueden cambiar de fase al contaminante y transformarlo químicamente.
- Generalmente alcanza la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica
- Usualmente no generan lodos que requieran de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Útiles para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb).
- No genera subproductos de reacción.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En la mayoría de los casos consumen menor energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

Como se mostró en la Tabla 2., existen diversos PAOs potencialmente útiles para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, en este trabajo de manera específica se abordará el tema de fotocátalisis heterogénea.

E. Fotocátalisis Heterogénea.

En la actualidad, la fotocátalisis heterogénea se ha posicionado como una tecnología promisoría, eficiente y limpia para la remoción de contaminantes orgánicos en aguas residuales. En las últimas décadas el desarrollo de la fotocátalisis heterogénea ha dado lugar al surgimiento de diversas aplicaciones en el

área medioambiental; por mencionar algunas, la eliminación de contaminantes presentes en agua, aire, y suelo, son ejemplos ampliamente investigados. [85-87].

A través de la tecnología de la fotocatalisis heterogénea existen reportes de degradación de sustancias como son fenoles [88,89], clorofenoles [90,91], halocarburos [92,93], surfactantes [94,95], pesticidas [96,97], cianuros [98,99], colorantes [100,101] y aceites pesados [102,103].

Para poder entender concretamente que es la fotocatalisis, es necesario puntualizar dos conceptos.

En primer lugar, se le denomina catálisis a un fenómeno químico que genera un cambio permanente de las moléculas.

En ese orden de ideas, un catalizador, según la IUPAC, (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción sin modificar la variación de energía libre de Gibbs global de la misma. Los catalizadores afectan a los parámetros cinéticos de la reacción, no modifican la posición de equilibrio termodinámico, no se ven afectados por el transcurso de la misma y tienen una gran selectividad sobre las moléculas sobre las que actúa.

Teniendo claros estos dos conceptos, se puede decir que la fotocatalisis es un proceso en el cual se puede presentar adsorción bien sea directa o indirecta, de energía radiante sobre un sólido, que no sufre ningún tipo de cambio químico, el cual genera reacciones químicas que conllevan a la remoción o destrucción de los contaminantes.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que la IUPAC define como: la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético.

El proceso de fotocatalisis, como se muestra en la Figura 7., se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado por radiación UV, visible o infrarroja y una solución acuosa. En esta interfaz hay un cambio en la velocidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor–solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor [104-105].

Dicho de otra manera; la fotocatalisis heterogénea es un proceso catalítico promovido por energía radiante aportada por determinadas longitudes de onda (UV o visible), que se basa en la adsorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) capaz de excitar un sólido al grado de hacer que se comporte como un material conductor o semiconductor de banda ancha, en la superficie del cual se desarrollaran reacciones de óxido- reducción, las cuales genera radicales libres muy reactivos, al mismo tiempo que reacciona con las especies a su alrededor, rompiendo el enlace más débil de la molécula y reduciendo u oxidándolos hasta convertirlos en especies menos complejas sin que el catalizador sufra cambios químicos [106].

El proceso fotocatalítico heterogéneo, está constituido de cinco pasos independientes:

- Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
- Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
- Desorción de los productos.
- Transferencia de los productos a la fase fluida

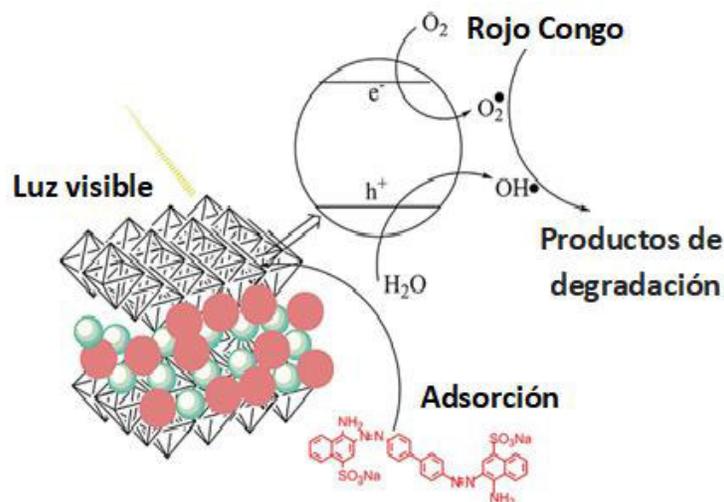


Figura 7. Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre la superficie de un fotocatalizador.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

En esta investigación se analizará sólo el primer caso, que es el más general y de mayor aplicación en fotocátalisis heterogénea.

❖ *Parámetros que influyen en el proceso*

Algunos de los parámetros más importantes en el proceso de oxidación-reducción foto catalizado, ya que influyen tanto cualitativa como cuantitativamente y resultan determinantes en la eficiencia global del proceso son:

- **pH.** usualmente, el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.
- **Temperatura.** La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas foto químicamente, por absorción de un fotón.
- **Intensidad de la radiación.** Este parámetro es especialmente relevante para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar. Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiativo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar está basada en el alto porcentaje de fotones UV.
- **Características del catalizador.** En general, deben presentar características como: una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a

la mayor capacidad de foto adsorción por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química.

Otros parámetros importantes relacionados con el grado total de mineralización son, la masa de catalizador, la concentración inicial de contaminante, la longitud de onda de la radiación, el flujo de radiación y el tipo de agente oxidante y su concentración.

En general un catalizador idóneo debe ser química y biológicamente inerte, fotoactivo, foto estable, barato e inocuo y debe activarse por luz solar.

Aunque existen diferentes calcogenuros semiconductores (óxidos y sulfuros), la mayoría de los estudios se han enfocado en TiO_2 a pesar de sus limitaciones, como su baja eficiencia y baja respuesta a la luz debido a su ancho de banda (unos 3.2 eV, correspondiente a luz < 390 nm). Sin embargo, una limitación en fotocátalisis solar es el pobre solape entre el espectro solar y el espectro de absorción de TiO_2 ($< 5\%$). El dopado de TiO_2 con no metales, iones metálicos o bien con colorantes se ha aplicado para mejorar la eficiencia fotocatalítica. Esto produce una mejor absorción en la región del visible mejorando el rendimiento cuántico, pero supone un aumento de coste relevante en el fotocatalizador [107,108,109].

Existen sustancias semiconductoras que absorben grandes fracciones del espectro solar, pero desafortunadamente, se degradan durante los distintos ciclos catalíticos que ocurren en la fotocátalisis heterogénea, y otras que son descartadas por su elevado costo, dando pie a la búsqueda de nuevas alternativas de investigación para la síntesis de catalizadores.

F. Hidróxidos dobles laminares (HDLs)

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) son conocidos también como arcillas aniónicas o materiales tipo hidrotalcita (HT), debido a las similitudes que presentan con respecto a la composición, propiedades, estructura, etc., con el mineral hidrotalcita (HT), un hidroxido carbonato de magnesio (Mg) y aluminio (Al) que fue descubierto en Suecia alrededor del año 1842.

Las arcillas aniónicas son materiales laminares formados por láminas cargadas positivamente y una zona interlaminar donde coexisten aniones intercambiables unidos a moléculas de agua, como se muestra en la Figura 8. [110].

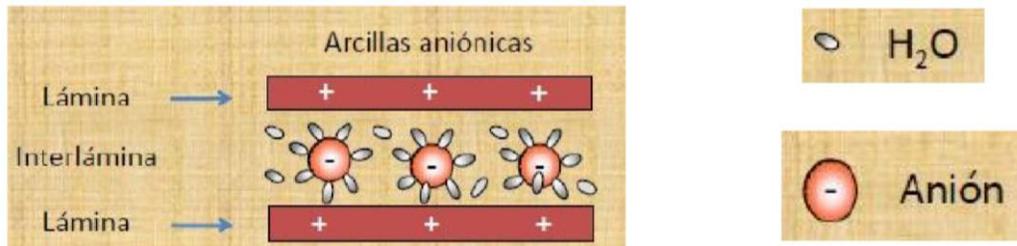
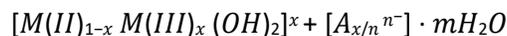


Figura 8. Representación esquemática de la estructura de las arcillas aniónicas.

Fuente: (Bruna, 2010)

La fórmula general que describe su composición es la siguiente:



Donde M (II) y M (III) son los cationes divalentes y trivalentes respectivamente que forman las láminas y An⁻ es el anión intercambiable de la zona interlaminar.

La fórmula molecular de la hidrotalcita, Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O, fue publicada en 1915 por Manese, quien también fue el primero en afirmar que los iones carbonatos (CO₃²⁻) eran esenciales en este tipo de estructura.

La hidrotalcita, como se muestra en la Figura 9, presenta una estructura similar a la de la brucita, Mg(OH)₂, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus aristas, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg²⁺ se reemplazan por Al³⁺ se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico [111].

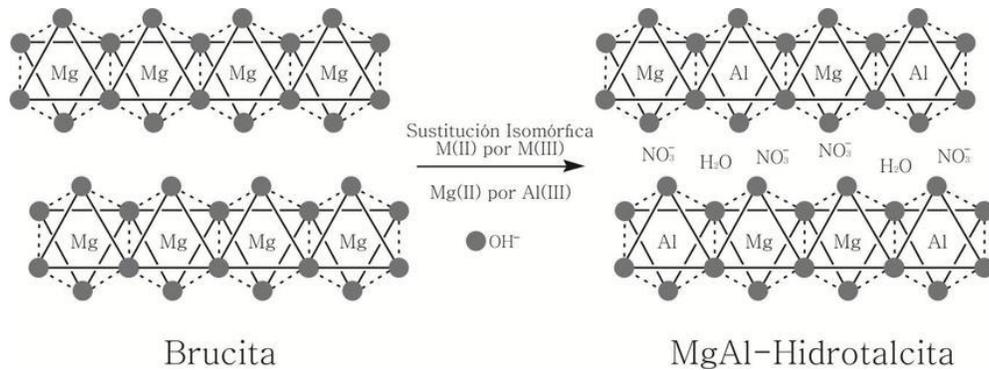


Figura 9. a) Estructura de la brucita. b) HDL.

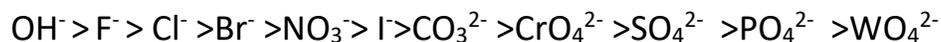
Fuente: (Bruna, 2010)

La carga residual positiva aportada por los cationes trivalentes, que siempre se encuentran en menor cantidad que los divalentes, causa que los primeros se distribuyan uniformemente entre los segundos y no puedan estar muy cerca entre ellos, debido a la repulsión electrostática. En consecuencia, un material tipo hidrotalcita representa una ruta o un buen precursor para formar óxidos mixtos binarios en donde se busca la mezcla homogénea de los componentes [112].

a) Propiedades de los materiales tipo hidrotalcita

Las principales propiedades que presentan los materiales tipo hidrotalcita son las siguientes:

- Alta capacidad de intercambio aniónico. Una de las propiedades más importantes de los HDLs es su capacidad de intercambio aniónico, relacionada con su estructura laminar, lo que permite el intercambio de los aniones que forman la zona interlaminar por otros presentes en una disolución acuosa, Miyata reportó el siguiente orden para el intercambio de estos aniones: [113].



- Efecto memoria. una de las propiedades que resulta más interesante una vez que el material hidrotalcita se ha sometido a un proceso de calcinación y rehidratación, recobra la estructura laminar original como función de su composición química. En este caso la adsorción de aniones de una disolución acuosa se lleva a cabo por la reconstrucción de la estructura laminar [114].
- Comportamiento como base sólida, la cual se originan por el desequilibrio de carga positivas presentes en las láminas.
- Alta área específica (100 – 300 m²/g).
- Reproducibilidad en la síntesis
- Capacidad para adsorber

b) Métodos de síntesis de la hidrotalcita

Las hidrotalcitas se preparan por distintos métodos entre los que destacan:

- Precipitación: son los más usados en la síntesis de hidrotalcitas. La estructura y propiedades fisicoquímicas de los productos preparados por precipitación dependen de varios factores, tales como: el método de precipitación, la naturaleza de los reactivos, la concentración de reactivos, el pH de precipitación, la temperatura, el tiempo de envejecimiento, la presencia de impurezas y las condiciones de lavado y secado.

Dentro de estos métodos podemos distinguir aquéllos que se realizan a pH variable, ya sea aumentando o disminuyendo el pH y aquéllos que se realizan a pH constante [115-116].

- Coprecipitación a pH constante: Está basado en la adición lenta de una disolución de sales de cationes divalentes y trivalentes a un reactor que contiene agua o una disolución del anión que se desea incorporar. Una segunda disolución (disolución alcalina) se añade al reactor para mantener el pH a un determinado valor que permita la precipitación simultánea de los hidróxidos a partir de las dos sales metálicas.

El mecanismo de la coprecipitación está basado en la condensación de hexa-acuo complejos en disolución con el fin de obtener láminas tipo brucita con ambos cationes distribuidos y aniones interlaminares solvatados.

El método de coprecipitación a pH constante es el método más empleado para preparar las hidrotalcitas. Las condiciones normalmente son las siguientes: pH entre 7 y 10, temperatura entre 333 – 353 K, baja concentración de los reactivos y velocidad lenta de adición de las dos disoluciones. El lavado de la torta se lleva a cabo con agua a temperatura ambiente y la temperatura de secado no debe exceder los 120°C.

- Coprecipitación a pH constante a alta sobresaturación: en este caso la disolución que contiene los cationes se añade muy rápidamente a las otras dos.
- Método sal-óxido: Este método consiste en preparar una suspensión acuosa del óxido del catión divalente, mantenerla en agitación moderada y hacerla reaccionar con una disolución acuosa en exceso de la sal del catión trivalente, durante varios días a temperatura ambiente.
- Método sol-gel: Para la obtención de sólidos por este método, el primer paso es la obtención del sol (suspensión coloidal de partículas de tamaño entre 1-100 nm de diámetro), la cual se lleva a cabo por la simple dispersión de un sólido, óxido o hidróxido metálico insoluble en un disolvente apropiado, o por la adición de un alcóxido metálico precursor, que reaccione con el disolvente formándose una suspensión coloidal. El sol se deja envejecer para la formación del gel (sólido semirrígido en cuya matriz, coloidal o polimérica, está embebido el disolvente). El producto final se obtiene por calentamiento del gel.

c) *Técnicas de caracterización de la hidrotalcita*

1. **Difracción de rayos X (DRX):** Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente $\lambda \sim 10^{-5}$ Å hasta 100 Å.

El método de difracción de rayos X consiste en hacer incidir sobre un sólido un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia, recogiendo la intensidad de los rayos reflejados.

La intensidad de los haces reflejados a cada ángulo se denomina difractograma y a partir de él puede determinarse las distancias atómicas interplanares características de un sólido determinado.

El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg, (1912):

$$\text{Sen } \theta = n \lambda / 2d$$

dónde:

θ : ángulo de incidencia

n: numero entero

λ : longitud de onda de la radiación.

d: distancia interplanar del cristal [117].

El equipo de difracción consta de un porta muestras, de una fuente de rayos X, de un sistema óptico para enfocar los haces de rayos, tanto incidente como reflejado, y de un detector, que consiste en un contador de radiación. En la Figura 10. Se muestra a manera de ejemplo un difractograma de una hidrotalcita.

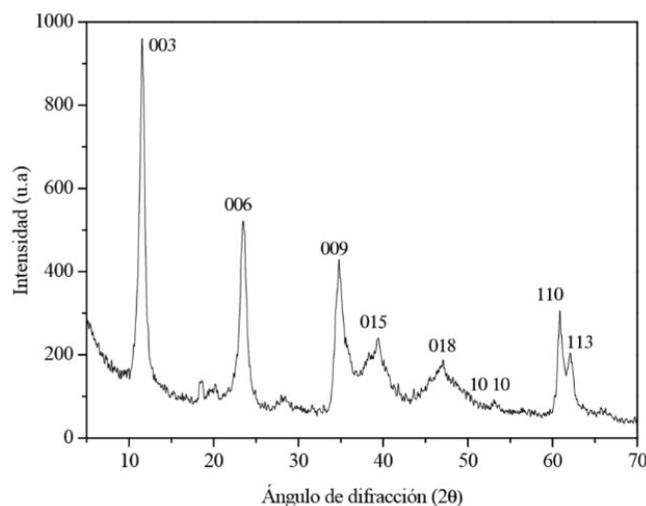


Figura 10. Ejemplo de un difractograma de una hidrotalcita.

2. Espectroscopia de Infrarrojo (IR): Las técnicas espectroscópicas, se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación. Esta interacción provoca procesos como la absorción o la difusión. Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general este cambio se manifiesta como un cambio en la energía traslacional de la molécula, y como un cambio en su estado electrónico vibracional o rotacional.

Como las energías asociadas a cada uno de estos cambios son muy diferentes, cada uno de estos procesos se puede tratar de manera independiente. Exceptuando los cambios traslacionales, los estados energéticos suelen darse a determinadas frecuencias de los fotones. Además, el conjunto de frecuencias a las que se producen estos procesos es propio de cada molécula. Para cada molécula dada, su espectro de adsorción/emisión constituye una “huella” de la misma.

La espectrometría infrarroja es sumamente útil para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos e inorgánicos para elucidar estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales. En el análisis cualitativo la espectroscopia infrarroja puede usarse para la identificación de sustancias puras y análisis de impurezas.

Para la identificación de impurezas en una sustancia se hace una comparación en el espectro de las sustancias que se estudia y una muestra de la sustancia pura. Las impurezas presentan bandas de absorción adicionales que aparecen en el espectro [117].

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12.800 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-1}$. Desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas:

- IR cercano (NIR): $12.800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$
- IR medio: $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$
- IR lejano: $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$

Siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales.

El IR requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo sin consumir o destruir la muestra.

En la Figura 11. Se muestra el espectrofotómetro usado para los análisis IR:



Figura 11. Equipo espectrofotómetro usado para los análisis IR. ¹

3. Fisisorción de nitrógeno: En todo proceso heterogéneo el área de la interfase constituye un parámetro importante que debe ser determinado para lograr una caracterización completa del sistema en estudio. El método más usado para determinar tanto la porosidad como la superficie específica es la adsorción física de gases a bajas temperaturas. La adsorción física de N_2 a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) es la técnica más frecuentemente utilizada para la determinación de propiedades texturales en una amplia variedad de sólidos.

A pesar de las limitaciones que presenta el modelo ideado por Brunauer Emmett y Teller (BET) se utiliza como método de referencia para determinar la superficie específica de un sólido. Del modelo BET se obtiene el número de moléculas adsorbidas necesarias para cubrir el sólido como una monocapa. El procedimiento de cálculo más empleado para la determinación del área específica se fundamenta en el modelo BET.

Este modelo se basa en la adsorción física de una molécula de sección transversal conocida, como es N_2 (el N_2 que tiene una sección transversal de $16.2 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$), sobre la superficie de un material hasta la formación de una monocapa, con lo que, tomando a la molécula de adsorbato como instrumento de medición, se puede conocer la extensión del área cubierta. La información obtenida por esta técnica se relaciona con la capacidad de adsorción del material (área específica en m^2/g) [117].

Tipos de isotermas de adsorción: (Figura 13.)

La isoterma dependiendo de la estructura porosa del material, de acuerdo con la IUPAC se clasifica 6 tipos:

- Isoterma tipo I: es características de los sólidos microporosos, debido a las dimensiones tan pequeñas de los poros que conforman a estos materiales, los potenciales de interacción adsorbente-adsorbato son muy fuertes, de tal manera que a muy bajas presiones prácticamente todos los poros que conforman al adsorbente se encuentran llenos de condensado capilar, generalmente el incremento posterior de presión no causa un incremento apreciable en la cantidad adsorbida.
- Isotermas tipo II: están asociadas con materiales no porosos o macroporosos; la característica principal de este tipo de isotermas es la formación de lo que se denomina monocapa, termino asociado con el recubrimiento completo de una sola capa de adsorbato sobre toda la superficie del adsorbente; el incremento posterior de la presión de vapor con lleva a la formación de lo que se denomina multicapa.
- Isotermas tipo III: la característica más relevante es que las interacciones adsorbente-adsorbato son muy débiles.
- Isotermas tipo IV: están asociadas con materiales mesoporosos y su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis asociado con los fenómenos irreversibles de la condensación y evaporación capilares dentro de los poros del adsorbato. La parte inicial de este tipo de isotermas se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue la misma forma que la correspondiente a una isoterma tipo II.
- Isoterma tipo V: es poco frecuente, se parece al tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil.

- Isotermas tipo VI: aparecen escalones causados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogéneas y adsorbibles. La adsorción escalonada sobre una superficie uniforme no porosa permite ver la formación secuencial de la monocapa y las multicapas posteriores.

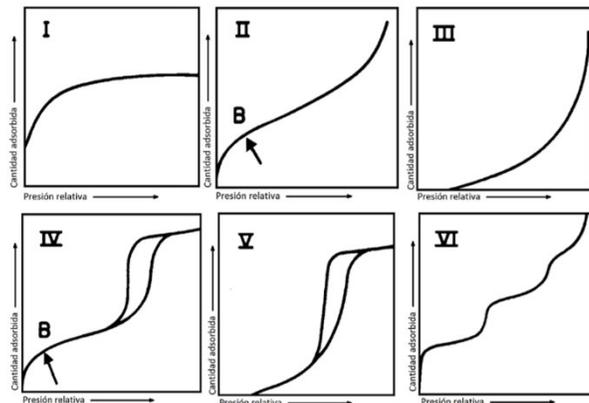


Figura 13. Clasificación IUPAC para los seis tipos de isotermas de adsorción.

Tipos de histéresis (Figura 14.)

- Histéresis H1: está asociado con sólidos constituidos por glóbulos aglomerados uniformes.
- Histéresis H2: está asociado con poros con forma de tintero (una cavidad amplia rodeada de estrecheces o cuellos) y en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros.
- Histéresis H3: pertenece al tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas, dando origen a los poros entre placas paralela.
- Histéresis H4: es característico de solidos cuyas partículas presentan microporos muchas veces en forma de poros entre ranuras.

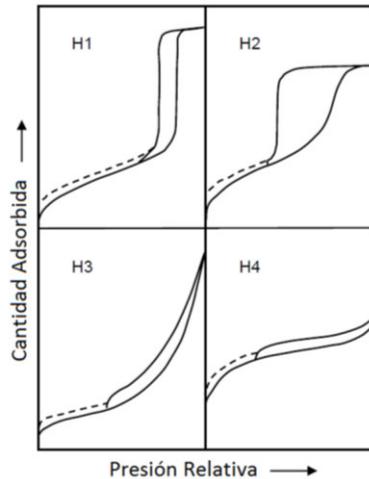


Figura 14. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción, es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

4. Análisis Térmico (DTA y TGA):

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas de caracterización en las que alguna propiedad física de la muestra se mide de forma continua en función de la temperatura, mientras que la muestra se somete a un cambio de temperatura controlado. Estos cambios pueden ser el peso, termo gravimetría (TGA) o la energía, análisis térmico diferencial (DTA).

La termogravimetría (TGA), es una técnica de análisis térmico que permite registrar la pérdida de masa en una atmósfera controlada (inerte u oxidante); en función de la temperatura cuando se somete a una muestra a una rampa de calentamiento. Las variaciones de peso que se observan son debidas a la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos. las pérdidas de peso obtenidas y sus temperaturas,

correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial, permiten conocer las diferentes etapas del proceso de descomposición térmico.

Las termogravimetrías informan sobre la cantidad de peso de la muestra para cada temperatura y las calorimetrías diferenciales indican si un proceso es exotérmico o endotérmico.

La descomposición térmica de los compuestos tipo hidrotalcita se puede dividir en diferentes etapas, teniendo en cuenta que dichos productos son estables hasta una temperatura próxima a los 400°C. A temperaturas inferiores a 200°C, los compuestos tipo hidrotalcita pierden parte del agua localizada en la intercapa. A temperaturas comprendidas entre 200 y 450°C se desprenden los iones carbonatos y el sólido resultante está parcialmente deshidroxilado. Se forma la fase $Mg_6 Al_2 O_8 (OH)_2$. Si se calcina a temperaturas comprendidas entre 450 y 900°C esta fase se transforma en periclase (MgO) y espinela ($MgAl_2 O_4$). Sin embargo, si la calcinación es a 500°C, se forma la fase $Mg_6 Al_2 (OH)_2$, que en presencia de agua y una fuente de carbonatos puede reconstruir el compuesto tipo hidrotalcita original.

- 5. Microscopía electrónica de barrido (SEM):** consiste en un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. La microscopía electrónica de barrido dentro del campo de la caracterización de catalizadores permite determinar la morfología de las partículas, el tamaño de las mismas y su distribución.

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. Las señales que se derivan de las interacciones electrón muestra revelan información acerca de la muestra incluyendo la morfología externa (textura), composición química, la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra. En la Figura 12. Se muestran las Principales componentes del microscopio electrónico de barrido.

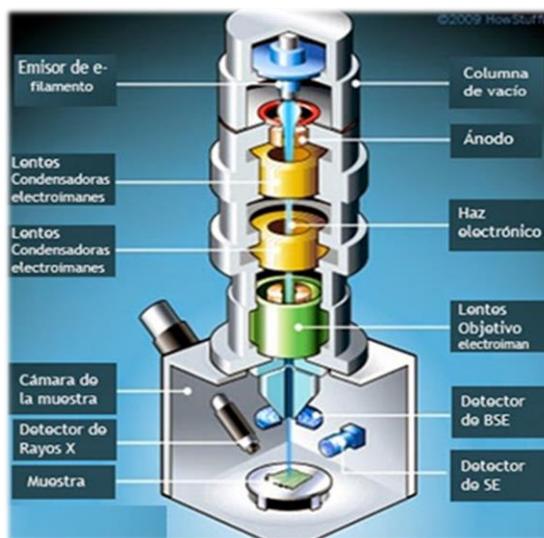


Figura 12. Principales componentes del microscopio electrónico de barrido.
(Jonathan Atteberry)

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: dispersión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios, rayos X, etc.

La microscopía electrónica de barrido consiste principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y registrar el resultado de esta interacción empleando el detector apropiado. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X, Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla. Los electrones secundarios producen una imagen de apariencia tridimensional, mientras que los retro dispersados revelan las diferencias en la composición química de la muestra.

Para poder llevar a cabo los análisis de microscopía SEM resulta necesario inmovilizar las muestras sobre cinta de grafito en soportes de latón. Si la muestra es conductora, se puede analizar directamente una vez desecadas. En cambio, si las muestras no son conductoras se deben someter a un baño de oro.



METODOLOGÍA

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



A. Síntesis del Hidróxido Doble Laminar (HDL)

Los materiales tipo hidrotalcita fueron sintetizados por el método de coprecipitación a partir de nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y carbonato sódico (Na_2CO_3); utilizando las relaciones estequiométricas de nitrato de Magnesio y nitrato de aluminio, $\text{Mg}/\text{Al}=1$.

Los reactivos empleados en la síntesis de la hidrotalcita, su fórmula, peso molecular y pureza se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Reactivos usados en la síntesis del HDL

Compuesto	Fórmula	PM (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13	98.5
Nitrato de magnesio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.41	98.0
Hidróxido de sodio	NaOH	40.00	98.00
Carbonato sódico	Na_2CO_3	105.90	99.5

Los materiales y equipos necesarios para llevar a cabo el procedimiento de síntesis se enlistan en la Tabla 5.

Tabla 5. Materiales y equipos.

Materiales y equipos	
Vasos de precipitados	Pizeta
Agitadores magnéticos	Recirculador
Vidrio de reloj	Papel filtro
Buretas	Mortero
Embudo Buhner	Estufa
Matraces Kitasato	Mufla
Matraz de fondo redondo	Ph-metro
Refrigerante	Bomba de vacío
Soporte universal	Plancha agitadora

En la Figura 15. Se presentan los pasos a seguir en el proceso de síntesis de la hidrotalcita.

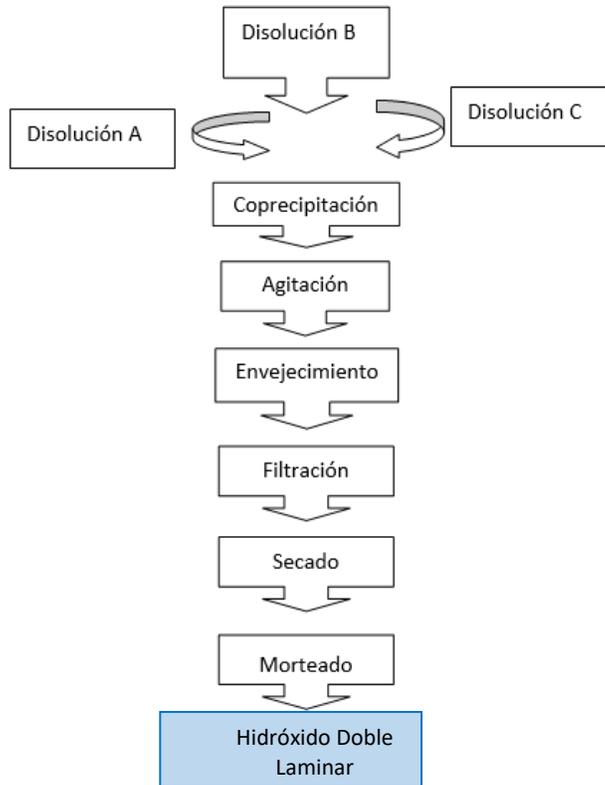


Figura 15. Etapas del procedimiento de síntesis.

(Fuente: elaboración propia)

En la Figura 16. se muestran las disoluciones empleadas en la síntesis:

Disolución A: contiene disueltos los cationes que forman parte de la lámina del HDL (Mg^{2+} y Al^{3+}) con la relación de nitratos necesaria para obtener una relación molar $Mg/Al=1$.

Disolución B: carbonato sódico, se prepara en base a la estequiometría de la fórmula molecular de la hidrotalcita.

Disolución C: hidróxido sódico (NaOH).



Figura 16. Preparación de disoluciones. (Fuente: elaboración propia)

En la Figura 17. se muestra como los precursores metálicos en solución acuosa fueron coprecipitados en medio básico a pH 11.5 con agitación constante, aproximadamente de 300 r.p.m.



Figura 17. Coprecipitación de disoluciones. (Fuente: elaboración propia)

En la Figura 18. Se observa como una vez coprecipitadas las disoluciones, se dejan envejecer por un periodo de 24 horas. Transcurrido este tiempo, se procede a separar las fases solido-líquido, mediante una filtración al vacío, para posteriormente llevar a cabo los lavados hasta alcanzar un pH de 9.



Figura 18. envejecimiento y lavado de la hidrotalcita. (Fuente: elaboración propia)

Metodología | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

Posteriormente, el precipitado recuperado, se seca en una estufa a 50°C. Una vez seco el sólido, se tritura en un mortero de porcelana, hasta obtener un polvo fino como se observa en la Figura 19.



Figura 19. Secado y morteadado del HDL. (Fuente: elaboración propia).

Para la obtención de la muestra HDL1-400°C, una vez que se tiene el sólido seco, se procede a calcinar en una mufla a 400°C por un tiempo de 4 horas.

En la Figura 20. Se muestra el equipo usado para la calcinación de las muestras sintetizadas:



Figura 20. Mufla usada para la calcinación de las muestras.

Finalmente, los materiales obtenidos se identificaron como:

- a) HDL1- Fresco
- b) HDL1-400°C

B. Caracterización del Hidróxido Doble Laminar.

a) Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada para la identificación de las estructuras cristalinas presentes en los materiales sintetizados.

Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro de polvos INEL equinox acoplado a un ánodo de cobre y usando una radiación monocromatizada de $\text{CuK}\alpha$, cuya longitud de onda (λ) es de 1.5418\AA . En la Figura 21. Se muestra el equipo usado para difracción de rayos X de las muestras sintetizadas.



Figura 21. difractómetro de polvos INEL equinox.

El intervalo en el cual se realizaron los análisis fue de 5° a 900° C con un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

b) Espectroscopia Infrarroja

El análisis por infrarrojo con transformadas de Fourier sirvió para la identificación de los enlaces presentes en el material sintetizado que pudieran sugerir una composición estructural, así como la presencia de aniones en el espacio interlaminar.

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en un equipo de espectroscopia infrarroja Spectrum 100 FT-IR Spectrometer en un intervalo de número de onda entre $500\text{-}4500\text{cm}^{-1}$.

Las muestras fueron preparadas mezclando el sólido con KBr (el blanco) en una relación 1:100. En la Figura 22. Se muestra el equipo usado para el análisis por infrarrojo.



Figura 22. Espectrofotómetro.

c) Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La caracterización de la morfología de los compuestos sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando para dicho propósito un microscopio JSM JEOL 6490 LV con un voltaje de aceleración de 20 kV y un FEI Nova 200 NanoSEM. Las muestras fueron preparadas colocando el material en polvo sobre cinta conductora de grafito, retirando el exceso de polvo con aire comprimido. En la Figura 23. Se muestra el microscopio electrónico de barrido usado para el análisis de las muestras.



Figura 23. Microscopio electrónico de barrido

d) Fisisorción de N₂ (BET)

Mediante adsorción física de N₂ se estudiaron las propiedades texturales de los sólidos tales como la superficie específica (S_{BET}), el tamaño de poro(DP) y el volumen de poro(VP).

Las isotermas de adsorción de nitrógeno se determinaron usando un equipo automatizado micromeritics TriStar II Plus, en el cual se realizó la fisisorción con Nitrógeno (N₂), las muestras, antes de ser analizadas fueron desgasificadas con un calentamiento a 110°C por 3 horas en una atmósfera de helio, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. La determinación del área específica se llevó a cabo mediante la técnica de BET (Brunauer Emmett Teller). En la Figura 24. Se muestra el equipo usado para el análisis textural.



Figura 24. equipo usado para el análisis textural por Fisisorción de N₂. (BET)

e) Análisis Térmico (DTA y TGA)

El análisis térmico comprendió un par de técnicas, DTA y TGA en las cuales una propiedad física de una sustancia es medida como una función de la temperatura.

Los análisis térmicos se llevaron a cabo en un Termo analizador TA instruments, se analizaron cada una de las muestras frescas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de aire a una velocidad de 100mL/min y utilizando α -alúmina como estándar de referencia.

C. Ensayos de adsorción del colorante (pruebas preliminares)

Los reactivos y materiales empleados en los ensayos de adsorción del colorante, se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Reactivos y materiales usados los ensayos de adsorción del colorante

Reactivos	Materiales
Colorante rojo Congo	Tubos Falcón cónicos de 15 mL
HTCa 300	Rotor mecánico
HTCa 750	Centrifuga
HTCa 2	Matraces Erlenmeyer 200mL
Agua destilada	Balanza analítica

Las pruebas de adsorción del colorante se llevaron a cabo con disoluciones de rojo Congo (RC), en diferentes concentraciones a partir de una solución patrón de 250 ppm que se muestra en la Figura 25, se preparando soluciones de RC a concentraciones de 100, 50, y 25 ppm.

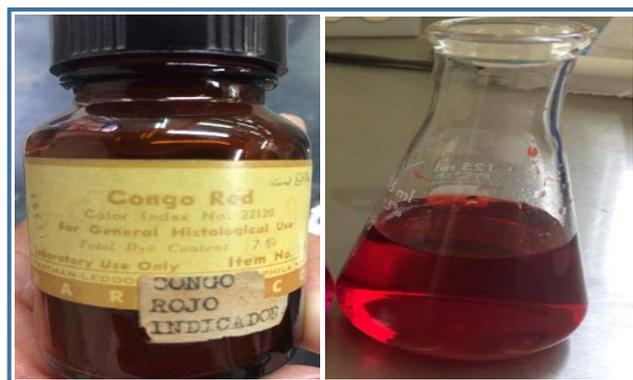


Figura 25. Solución patrón de colorante rojo Congo. (Fuente: elaboración propia).

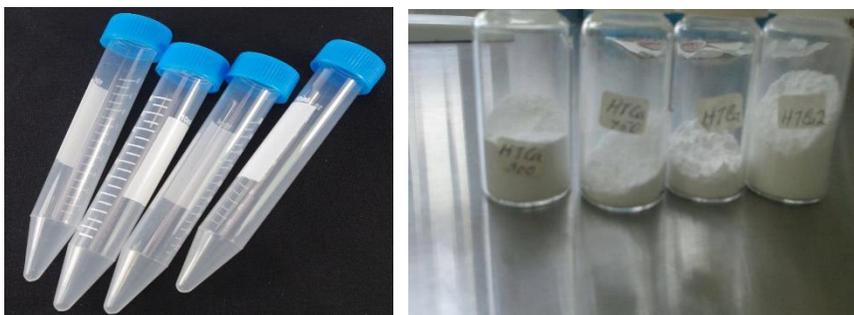
Se realizó el estudio de los sistemas sólido-colorante para determinar las capacidades de adsorción. Para ello, se obtuvieron datos experimentales de las isothermas de adsorción a diferentes concentraciones, los cuales se presentan en el capítulo de resultados.

Metodología | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

Se estudió la influencia del tiempo de contacto sólido- colorante sobre la capacidad de adsorción del sólido en tiempos 30, 60, 120, 240 y 480 minutos con una concentración inicial de 100 ppm, y empleando 0.1g de adsorbente en todos los casos. A continuación, se detalla e ilustra la secuencia de la experimentación.

Para las **isotermas de adsorción**:

1. En tubos Falcón cónicos de 15 mL se colocaron 0.1 g de las distintas HDLs utilizada.



2. A cada tubo se le agregaron 10 mL de las soluciones de partida a concentraciones de 100, 50, y 25 ppm. Los contactos en Bach se dejaron por 24 horas en agitación constante a 35 Rev /min en un rotor mecánico para conseguir que el contacto entre la disolución y el material sea homogéneo.



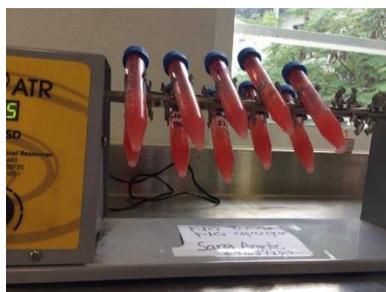
- Una vez terminado el tiempo de contacto, se filtraron las soluciones para separar las fases sólido-liquido, esto se realizó por medio de centrifugación a 4000 rpm, durante 5 minutos, y enseguida se procedió a hacer las lecturas en UV-vis.



Se observa cómo cambia el color de las disoluciones en equilibrio frente a las iniciales, lo cual es un indicador de que el HDLs ha sido capaz de adsorber el colorante RC y ha disminuido su concentración en disolución.

Para las **cinéticas de adsorción** se siguió el siguiente procedimiento:

- En tubos Falcón cónicos de 15 mL, se pesaron 0.1 g de las distintas HDLs utilizadas.
- A cada tubo se le agregan 10 mL de la solución de partida de 100 ppm.
- Se pusieron en contacto la solución con los sólidos por 30, 60, 120, 240 y 480 minutos con agitación constante a 35 Rev/min en un rotor mecánico.
- Una vez terminado el tiempo de contacto, se separaron las fases, por medio de centrifugación a 4000 rpm, durante 5 minutos y se procede a hacer la lectura en UV-vis.



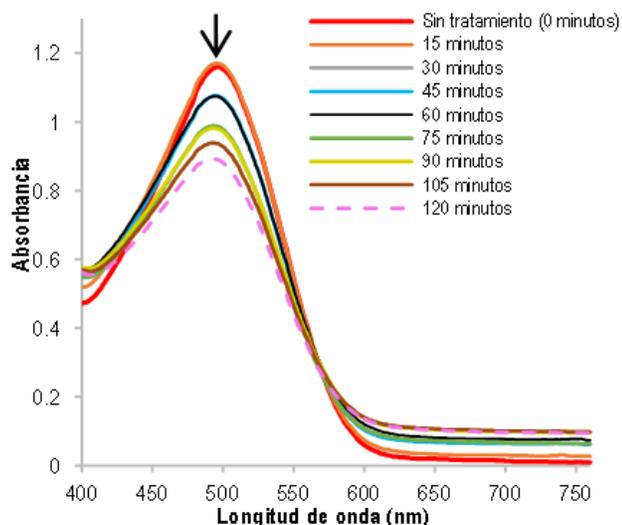
a) Determinación de la longitud de onda para la cuantificación del colorante RC.

La determinación de las concentraciones de colorante RC iniciales y finales de las pruebas de contacto como las cinéticas, se llevó a cabo mediante espectrofotometría de absorción molecular UV- visible. El instrumento empleado en el laboratorio para medir la absorbancia (A) de las disoluciones fue un Espectrofotómetro UV-Visible Portátil Hach DR 3900 que se muestra en la Figura 26.



Figura 26. Espectrofotómetro UV-Visible Portátil Hach DR 3900. (Fuente: elaboración propia)

Como primer paso, es necesario seleccionar la longitud de onda con la que se va a trabajar, esta corresponde con la longitud de onda (λ) al que el compuesto presenta una mayor absorbancia (λ_{Max}). Este valor de longitud de onda se utiliza a la hora de medir la absorbancia del resto de disoluciones del compuesto ya que es donde las medidas presentan mayor sensibilidad y menor error.

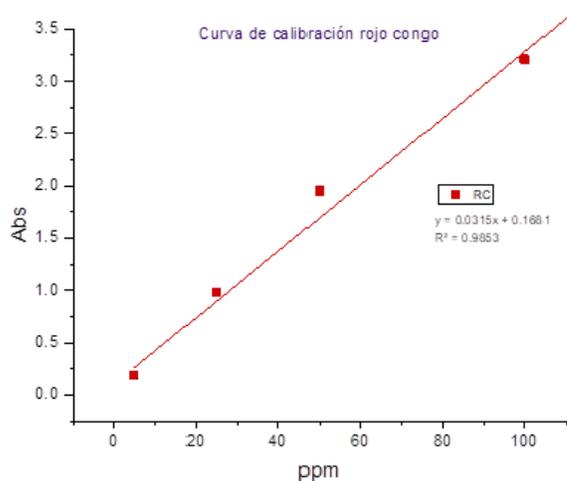


Gráfica 1. Espectro de absorción del RC Espectrofotómetro UV-Visible Portátil Hach DR 3900. (Fuente: elaboración propia)

El espectro de absorción es la representación de la absorbancia (A) de una disolución frente a la longitud de onda (λ). A partir del espectro, se obtiene el valor de λ al que el compuesto presenta la mayor absorbancia (λ_{Max}).

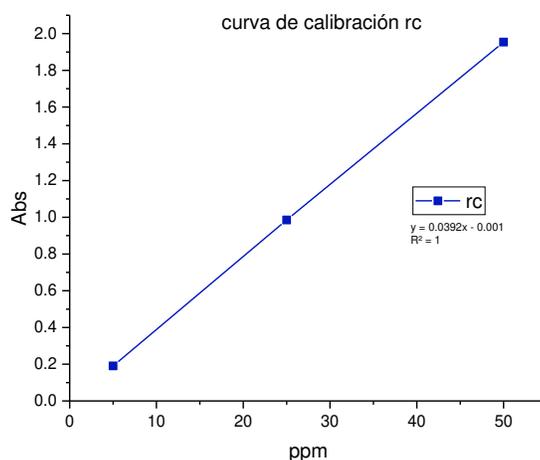
El siguiente paso fue determinar la curva de calibración, la cual es la recta que representa la ecuación de Lambert Beer para el RC, es decir, la relación lineal entre la absorbancia de las disoluciones y su concentración. Con esta relación se puede determinar la concentración de cualquier disolución de RC a partir de los valores medidos de absorbancia, siempre que esté dentro del intervalo de linealidad de la recta, sino es necesario realizar diluciones.

La concentración de la muestra se calculó por medio de una curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia). La primera curva obtenida del espectrofotómetro UV-vis Portátil Hach DR 3900, a una longitud de onda de 495 nm, con 4 puntos mostró un factor de correlación de $R^2=0.9853$ como se observa en la Gráfica 2, donde se puede observar una desviación negativa de la ley Lambert Beer por lo que no se cumple dicha ley para concentraciones mayores a 60 ppm.



Gráfica 2. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia). (Fuente: elaboración propia)

Por lo antes mencionado se hizo un ajuste al gráfico tomando los valores de concentraciones por debajo de 60 ppm empleando solo 3 puntos, así se obtuvo un factor de correlación $R^2=1$ como se observa en la Gráfica 3. De la cual se toma la ecuación de la recta para hacer las cuantificaciones de RC remanente en las soluciones, dichas cuantificaciones se presentan en el capítulo de resultados.



Gráfica 3. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia) para concentraciones menores a 60 ppm. (Fuente: elaboración propia)

b) Pruebas de adsorción con los HDL sintetizados para la determinación de los parámetros óptimos a los que se lleva a cabo la foto degradación.

Los reactivos, materiales y equipos empleados en los ensayos de adsorción del colorante RC para la determinación de parámetros óptimos a los que se lleva a cabo la fotodegradación, se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Reactivos, materiales y equipos usados los ensayos de adsorción del colorante RC para la determinación de parámetros óptimos a los que se lleva a cabo la fotodegradación.

Reactivos, materiales y equipos.
<ul style="list-style-type: none">• Colorante rojo Congo• HDL1-Fresca• HDL1-calcinada a 400°C• Plancha de agitación• Membranas de acetato de celulosa con poro de 0.2 μm.• Filtro para jeringa.• Balanza analítica• Tubos de ensaye• Vasos de precipitados 200mL• Agua destilada• Matraces Erlenmeyer 200mL• Gradilla• Mufia

Los **ensayos de adsorción para concentraciones de 100ppm y menores**, se llevaron a cabo a partir de una solución de partida de 100 ppm de rojo Congo (RC), de la cual se prepararon diluciones de RC a concentraciones de 100, 80, 60, 40, 20, y 10 ppm.

En vasos de precipitados de 200mL, se pesaron 0.1 g de las distintas HDL utilizadas y se agregaron a las soluciones como se aprecia en la Figura 28. Se ponen en contacto las soluciones con los sólidos por 90 min en agitación constante a 35 Rev /min en una plancha de agitación. Se lleva a cabo un monitoreo tomando alícuotas de los diferentes vasos cada 15 minutos.

En esta prueba, como se observa en la Figura 28. al separar las fases solido-liquido por medio del filtro para jeringa y con la membrana de celulosa, el colorante es absorbido en su totalidad por el sólido, lo que no es útil para llevar a cabo la prueba de fotocátalisis pues para dicha prueba es necesario que haya una cantidad considerable de colorante remanente en la solución para probar que la degradación se lleva a cabo por efecto de la luz y no solo se quede absorbido en la HDL, por este motivo se procede a hacer la prueba con soluciones a 200, 400, 500 y 600 ppm ya que para concentraciones bajas se observó el mismo comportamiento en la prueba de adsorción



Figura 28. Ensayos de adsorción 100 ppm. (Fuente: elaboración propia)

Metodología | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

Los **ensayos de adsorción a concentraciones de 400, 500 y 600 ppm** se llevan a cabo en vasos de precipitados de 200mL, se pesaron 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 y 0.1 g de las distintas HDL utilizadas y se agregaron 100 mL de las diferentes soluciones como se observa en las Figuras 29 ,30 y 31 para las concentraciones correspondientes. Se ponen en contacto las soluciones con los sólidos por 90 min con agitación constante a 35 Rev /min por medio de una plancha de agitación. Se llevó a cabo un monitoreo tomando alícuotas de los diferentes vasos cada 15 minutos. Una vez transcurrido el tiempo de contacto se procede a hacer la lectura en Uv- visible.



Figura 29. Ensayos de adsorción 400 ppm. (Fuente: elaboración propia)

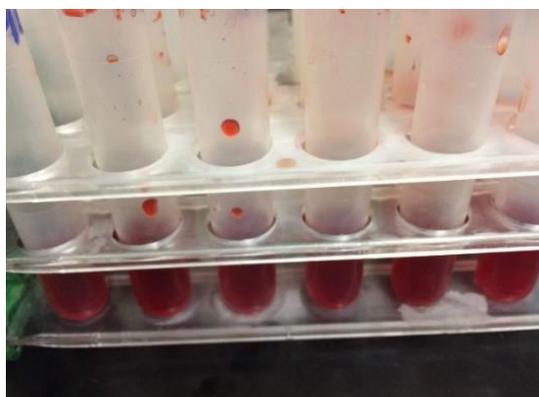


Figura 30. Ensayos de adsorción 500 ppm. (Fuente: elaboración propia)



Figura 31. Ensayos de adsorción 600 ppm. (Fuente: elaboración propia)

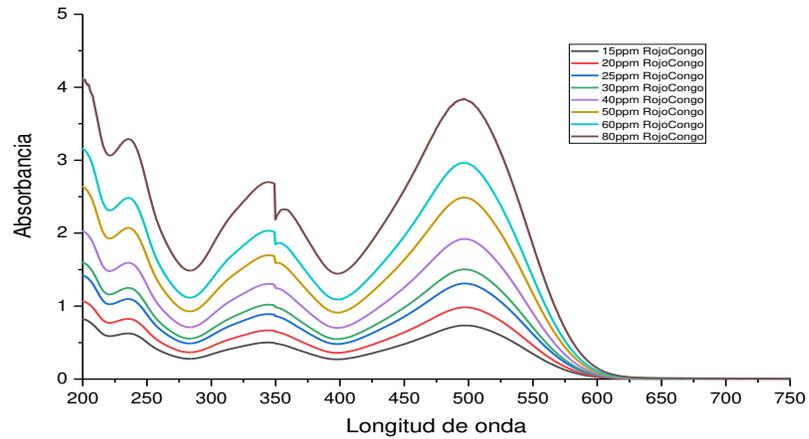
El espectro de absorción del RC se llevó a cabo en un equipo UV-vis Cary 300, el cual se muestra en la Figura 32.



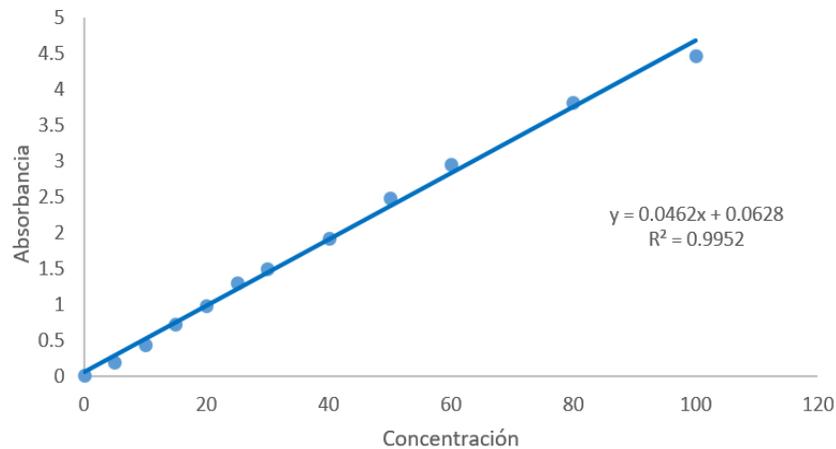
Figura 32. Espectrofotómetro UV-Visible Cary 300.

La **concentración de RC** remanente de las muestras se calculó por medio de una curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia), de la cual se obtuvo un factor de correlación de $R^2=0.9952$ para concentraciones de 100 ppm como se aprecia en la Gráfica 4 y 5, sin embargo, se observa en la Gráfica 5, que hay una ligera desviación negativa de la ley Lambert Beer por lo que no se cumple dicha ley, así como valores de absorbancias mayores a 2 para concentraciones mayores a 40 ppm, por lo cual se hizo un ajuste al gráfico.

En la Gráfica 1. se muestra el espectro obtenido, del cual se determinó que la longitud de onda máxima es: $\lambda_{\text{Max}} = 498.515991\text{nm}$ para el colorante rojo Congo.

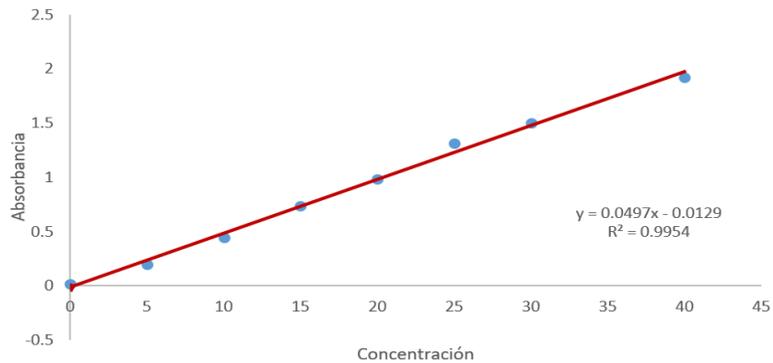


Gráfica 4. Espectro de absorción del RC equipo UV-vis Cary 300. (Fuente: elaboración propia)



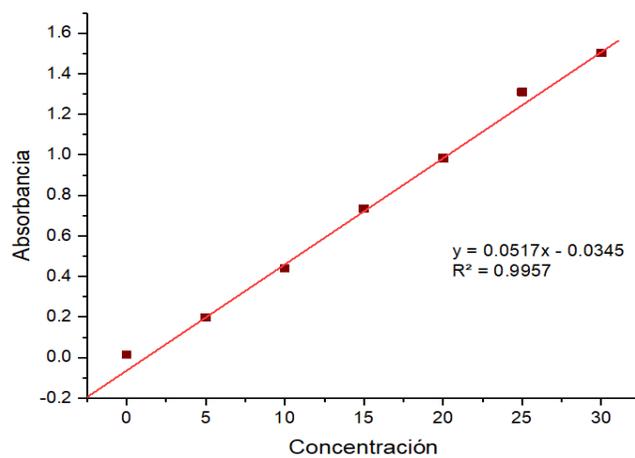
Gráfica 5. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia) para concentraciones de RC hasta 100 ppm. (Fuente: elaboración propia)

Al tomar en cuenta concentraciones menores a 100 ppm y con valores de absorbancia máximos de dos se obtiene un factor de correlación $R^2=0.9954$ como se observa en la Gráfica 6.



Gráfica 6. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia) para concentraciones de RC hasta 40 ppm. (Fuente: elaboración propia)

Al tomar en cuenta concentraciones de 30 ppm y con valores de absorbancia máximos de 1.5 se obtiene un factor de correlación $R^2=0.9957$ como se ve en la Grafica 7. de ésta se toma la ecuación de la recta para hacer las cuantificaciones de RC, las cuales se presentan en el capítulo de resultados, teniendo en cuenta que se alcanzaron concentraciones finales bajas del contaminante.



Gráfica 7. Curva de calibración (concentración de RC vs. absorbancia) para concentraciones de RC hasta 30 ppm. (Fuente: elaboración propia)

D. Pruebas de degradación fotocatalítica

Los reactivos, materiales y equipos empleados para llevar a cabo las pruebas de fotocátalisis, se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Reactivos, materiales y equipos usados en las pruebas de fotocátalisis

Reactivos, materiales y equipos.	
<ul style="list-style-type: none">• Colorante rojo Congo• HDL1-calcinada a 400°C• Plancha de agitación• Membranas de acetato de celulosa con poro de 0.2 μm• Filtro para jeringa• Balanza analítica• Tubos de ensaye	<ul style="list-style-type: none">• Contenedor de vidrio• Lámpara UV-visible• Sistema de burbujeo• Soporte universal• Pinzas• Agua destilada• Gradilla• Mufla

Para la realización de las corridas de fotocátalisis se utilizaron 200 mL de solución a una concentración de 400 ppm de RC, con 200mg de HDL1-calcinada a 400°C. Se utilizó un sistema cerrado aislado de la luz, que consta de una plancha de agitación, un contenedor de vidrio, lámpara uv-visible, un sistema de burbujeo, un soporte universal y unas pinzas como se muestra en la Figura 32.



Figura 32. Ensayos de degradación fotocatalítica de RC a 400 ppm. (Fuente: elaboración propia).

Metodología | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

La solución se puso en contacto con el sólido, en agitación y aireación constante, se sumergió la lámpara y se cerró completamente el sistema para que se lleve a cabo la fotorreacción.

Las mediciones se tomaron cada 15 minutos hasta completar 6 horas; a pH del medio entre 7 -7.5 y temperatura ambiente.

Se tomaban aproximadamente 10mL de muestra que eran filtradas mediante un filtro para jeringa con membranas de acetato de celulosa antes de ser analizadas por espectroscopia UV-visible para la cuantificación del RC remanente en la solución como se muestra en la Figura 33.

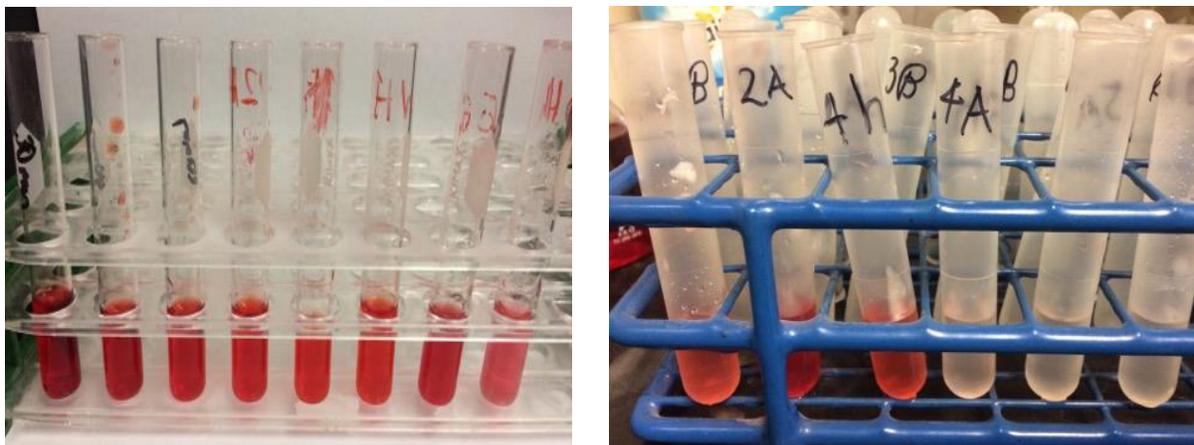


Figura 33. Alícuotas tomadas y filtradas de la prueba de fotocátalisis de RC a 400 ppm. (Fuente: elaboración propia)



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



A. Síntesis del Hidróxido Doble Laminar (HDL)

Uno de los principales objetivos del presente trabajo es la síntesis por el método de coprecipitación del HDLs. En el HDLs sintetizado, los cationes que conforman las láminas son Mg y Al, mientras que el anión interlamilar es carbonato. La relación Mg/Al es igual a 1. La fórmula molecular teórica del producto que se obtiene es $Mg_{0.5}Al_{0.5}(CO_3)_{0.2}(OH)_{25} \cdot nH_2O$.

Se realizaron un total de 3 síntesis, las necesarias para contar con una estimación de la cantidad total de HDL suficiente para los análisis fisicoquímicos, los ensayos de adsorción y las pruebas de fotocatalisis. La masa empleada de cada uno de los reactivos empleados y la masa obtenida de HDL se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9. Cantidad de reactivos usados en la síntesis y HDL obtenida

	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (g)	Mg(NO ₃)·6H ₂ O (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	NaOH	HDLs(g)
Síntesis 1	375.148	256.41	107	0	27.4
Síntesis 2	375.148	256.41	107	40.5	27.8
Síntesis 3	375.148	256.41	105.98	240.0	33.6

Se observan ligeras diferencias en la cantidad obtenida de HDL entre una síntesis y otra. Estas diferencias se pueden deber a factores que afectan al rendimiento como: la variabilidad de la temperatura ambiente, la regulación del pH que debe mantenerse constante en 11.5, el tiempo de envejecimiento, el pH final tras los lavados de la torta, etc.

B. Caracterización de los Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs) frescos y activados

Para caracterizar las muestras de HDL se emplearon distintas técnicas de análisis, las cuales nos proporcionaron información acerca de las propiedades texturales, estructurales y térmicas, que posee el material, dichas técnicas se describen a continuación.

a) Difracción de rayos x (DRX)

De acuerdo a la bibliografía, un perfil de difracción típico de un HDL de relación Mg/Al=3 se muestra en la Figura 34. Los difractogramas de este tipo de materiales presentan unas características comunes como son la presencia de picos intensos y agudos para valores bajos de 2θ , mientras que los picos que aparecen a ángulos mayores son menos intensos y generalmente asimétricos. [117]

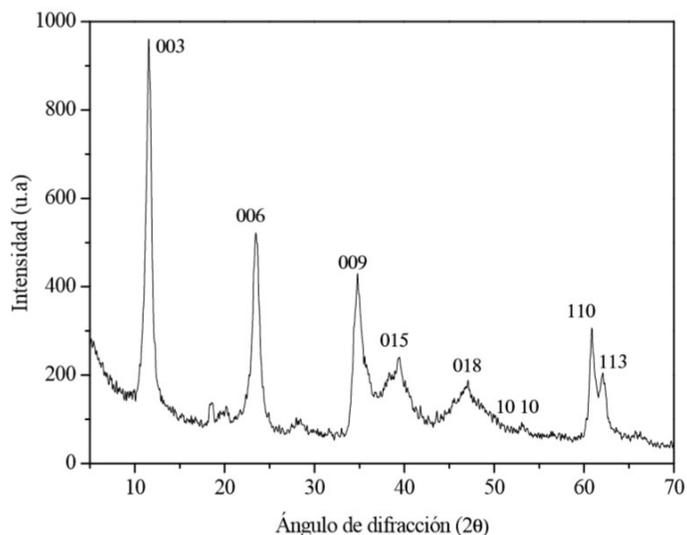


Figura 34. Patrón de difracción de rayos-X para el material tipo hidrotalcita (tarjeta JCPDS 22-0700)

Las láminas octaédricas de la hidrotalcita se pueden apilar siguiendo dos simetrías diferentes: romboédrica o hexagonal como se muestra en la Figura 35. Las hidrotalcitas naturales presentan simetría hexagonal y las hidrotalcitas sintéticas cristalizan con una simetría romboédrica 3R. La simetría hexagonal está formada por una secuencia de apilamiento ABCABC utilizando tres laminas en su celda unidad, mientras que la simetría romboédrica presenta una secuencia de apilamiento ABAB, con dos laminas en la celda unidad.

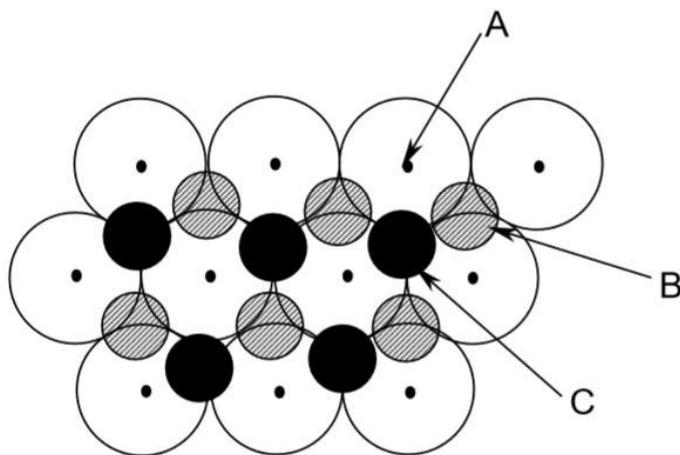


Figura 35. Secuencias de apilamiento ABCABC o ABAB en la hidrotalcita.

HDL1-Fresca: el difractograma de rayos X obtenido, de la muestra de Mg/Al=1 fresca se muestra en la Figura 36. Al observar el difractograma del material sintetizado se comprueba que evidentemente se trata de un hidróxido doble laminar tipo hidrotalcota, pues se observan los picos característicos del compuesto con índices de Miller (003), (006), (009), (012), (015), (018), (110) y (113)(Tarjeta JCPDS 22 0700), además de trazas de la fase cristalina tipo brucita (**001) (tarjeta JCPDS 7-239) y fases del compuesto Boehmita u óxido de aluminio hidratado (*, *120, *022) (tarjeta JCPDS 1-1283) los cuales se atribuyen a zonas de los materiales sintetizados que no son homogéneas por lo cual se segregan los respectivos hidróxidos metálicos como son $Mg(OH)_2$ (brucita) y $Al(OH)_3$ (Gibssita); Así mismo, por ser un material sintético, presenta simetría romboédrica.

Las reflexiones basales para los materiales tipo hidrotalcita se definen en los planos (003) y (006) dando como resultado picos finos y simétricos; anchos y asimétricos en los planos (009), (015) y (018), mientras que en los planos (110) y (113) picos finos y simétricos, los cuales describen qué tan cristalino es el material.

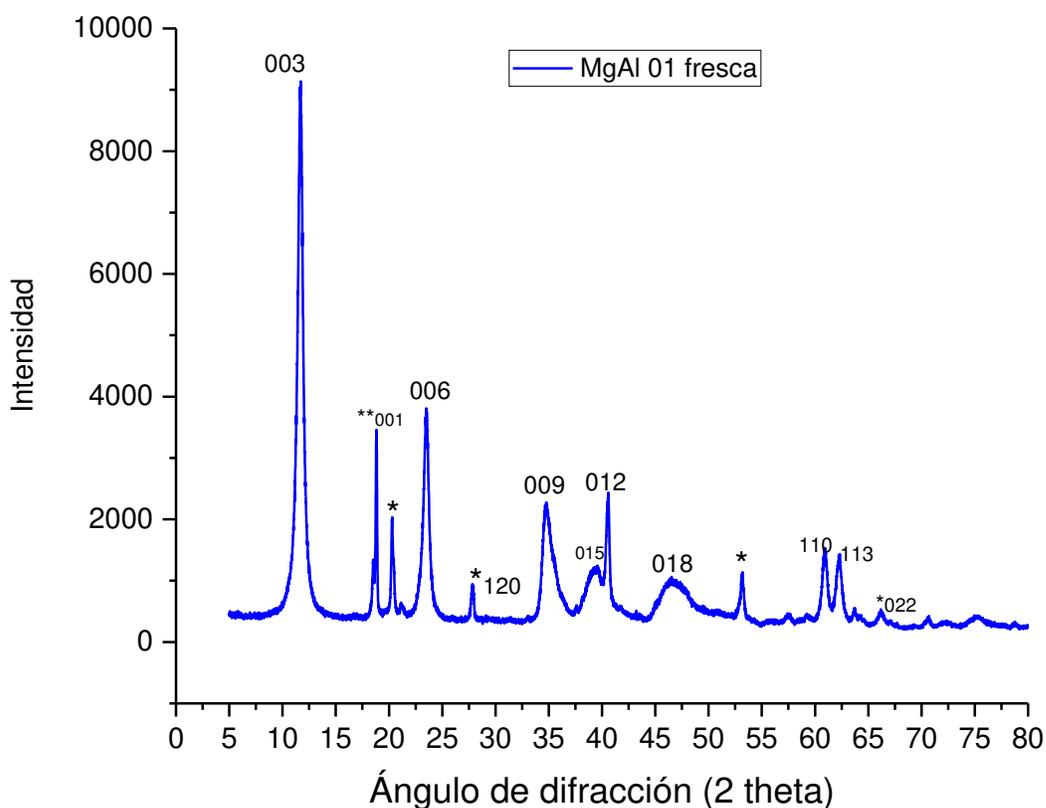
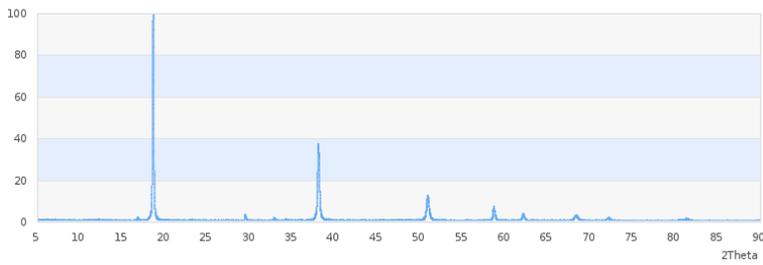
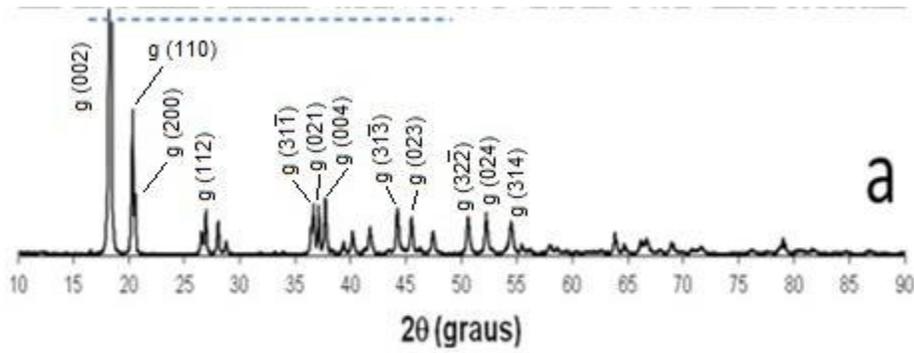


Figura 36. Difractograma de rayos X de las muestras de Mg/Al=1 (HDL1-Fresca). (Fuente: elaboración propia)



001 100 101 102 111 103 201

BRUCITA



Gibssita 33-0018

Para este caso se muestra que las hidrotalcitas obtenidas presentan una buena cristalinidad, lo que implica un mejor arreglo cristalino debido a la presencia de una gran cantidad de aluminio dentro de la red, sin embargo, el ruido base y la poca definición de algunos picos sugiere la pérdida de cristalinidad de algunas zonas del material.

La reflexión basal (003), definida como la distancia entre dos láminas contiguas, es la de mayor intensidad y, si el HDL es muy cristalino, podrán observarse reflexiones armónicas correspondientes a los planos (006), (009), ..., (00n), siendo n un múltiplo de 3.

La calidad de apilamiento de las láminas se observa en las reflexiones encontradas alrededor a los 35 grados (2Theta), correspondientes al plano (009), donde la reflexión es asimétrica. La asimetría indica que al apilarse las láminas sufren una pequeña rotación sobre su eje.

Cuando un HDL se sintetiza con alta calidad cristalina, se puede observar en su perfil de difracción una o dos reflexiones después de los 60 grados (2 theta). Una de ellas, la reflexión (110), que en ocasiones puede aparecer acompañada por la reflexión (113), equivale a la distancia entre los cationes metálicos dentro de las láminas y al parámetro de celda. Con la distancia de este plano es posible verificar la relación catiónica M^{2+}/M^{3+} .

HDL1-calcinada a 400°C: Al llevarse a cabo un tratamiento térmico en los compuestos tipo hidrotalcita se obtiene una descomposición de dichos materiales dando como resultado la formación de óxidos de aluminio y óxidos de magnesio según sea el caso. Los óxidos obtenidos por calcinación adquieren propiedades de interés (ácidas y básicas) así como considerables aumentos en los valores de áreas superficiales.

El difractograma de rayos X de las muestras de Mg/Al=1 calcinada a 400°C obtenido se muestra en la Figura 37. Donde se puede observar que las hidrotalcitas han evolucionado estructuralmente ya que se puede identificar una fase cristalina del tipo periclasa con los picos característicos del MgO (JCPDS 4-0829) con el índice (111) en 35.48°, el índice (200) en 44.40° y el índice (220) en aproximadamente 63.04°, los cuales son anchos y menos intensos, lo cual indica que el sólido ha perdido cristalinidad debido al tratamiento térmico. Adicionalmente se observa una fase dispersa amorfa del tipo espinela magnesio aluminio $MgAl_2O_4$ (**111, **311, **440) (JCPDS espinela de magnesio y aluminio 21-1152), pequeña fase cristalina de $Mg(OH)_2$, lo cual implicaría que se comienza a rehidratar el sólido gracias a su efecto

memoria. Respecto al Al, este no se encuentra en alguna fase cristalina, lo cual sugeriría que se encuentra en alguna fase amorfa ya sea como Al_2O_3 , o como combinado con Mg en la espinela amorfa MgAl_2O_4 .

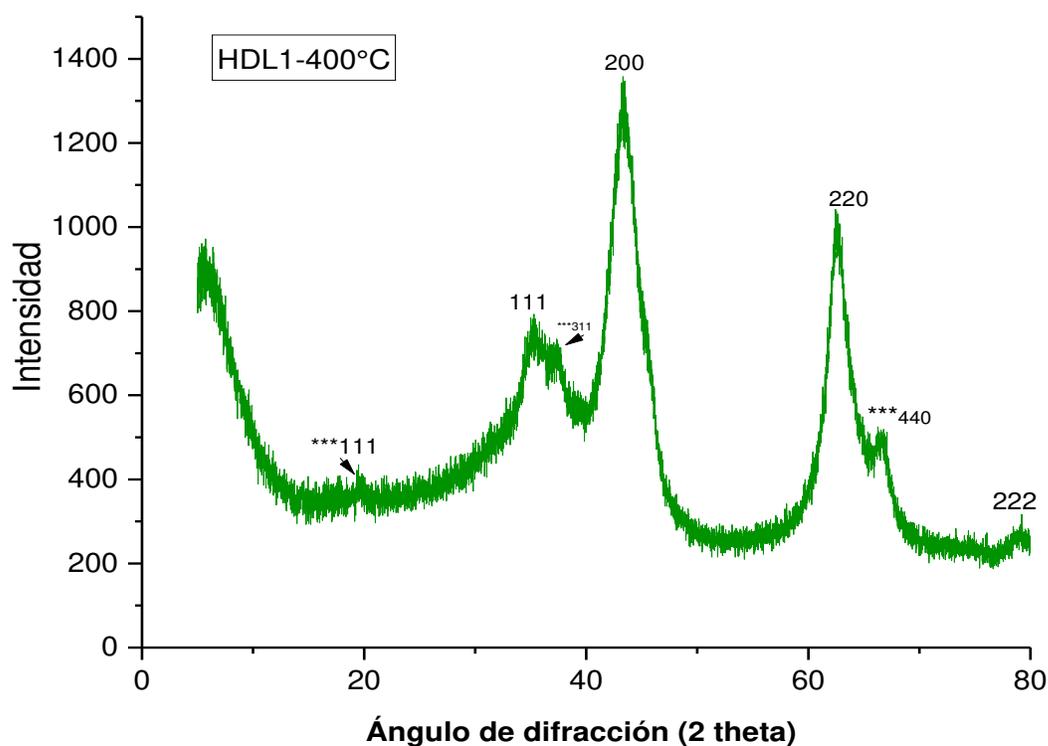


Figura 37. Difractograma de rayos X de las muestras de Mg/Al=1 (HDL1- calcinada a 400°C) (Fuente: elaboración propia)

HDL1 con el RC adsorbido: el difractograma de rayos X de los sólidos recuperados después de la activación a 400° C y puesto en contacto con el rojo Congo para las pruebas de fotodegradación se muestra en la Figura 38. Como se puede ver, al patrón del sólido es el mismo que el del sólido hidrotalcita obtenido en la síntesis, incluso con una mayor pureza al no observarse fases segregadas de $Mg(OH)_2$ o $Al(OH)_3$. Lo anterior se debe a la capacidad de las hidrotalcitas de recuperar su estructura original debido a un efecto conocido como “memoria” el cual se produjo cuando el sólido calcinado entro en contacto con el medio acuoso de la solución del colorante y con los carbonatos disueltos en el mismo sistema acuoso dado que la fotodegradación se realiza en atmósfera de aire.

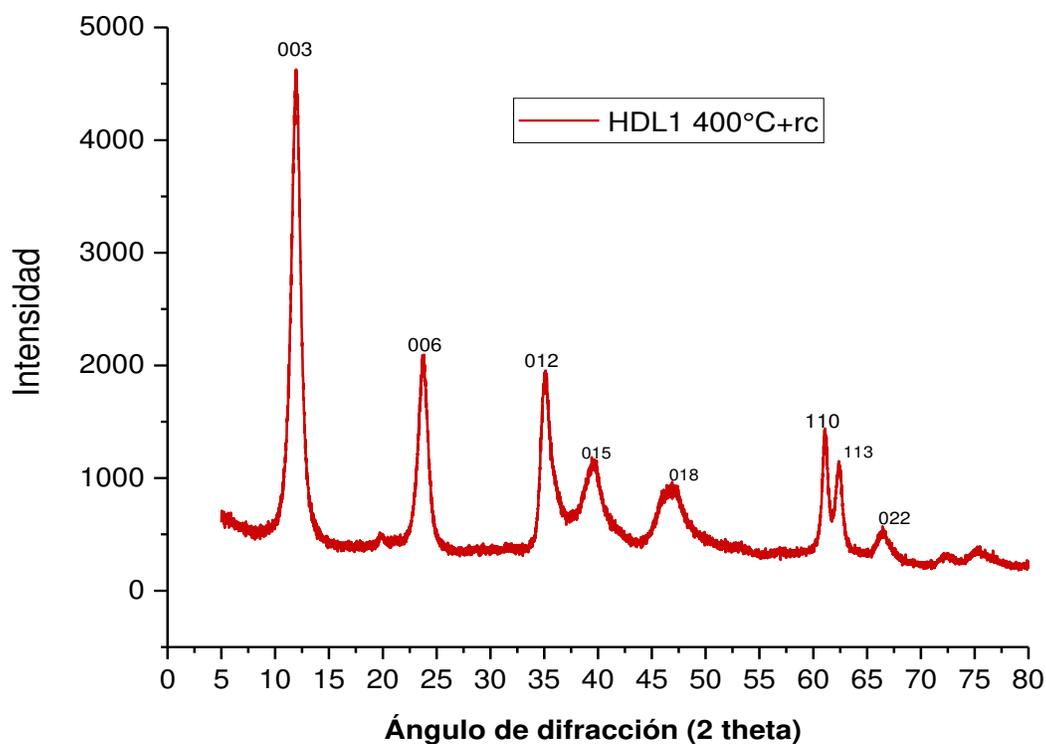


Figura 38. Difractograma de rayos X de las muestras de Mg/Al=1-con RC adsorbido. (Fuente propia).

b) Espectroscopia Infrarroja

La espectrometría infrarroja es sumamente útil para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos e inorgánicos para elucidar estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales. La identificación de las bandas de absorción causadas por los diferentes grupos funcionales constituye la base de la interpretación de los espectros infrarrojos. [118-119]. Específicamente para el caso de las hidrotalcitas, el análisis de infrarrojo es considerado como una herramienta para la identificación de la estructura y los aniones presentes en la región interlamilar. En la Figura 39 se muestran un espectro infrarrojo típico de una hidrotalcita.

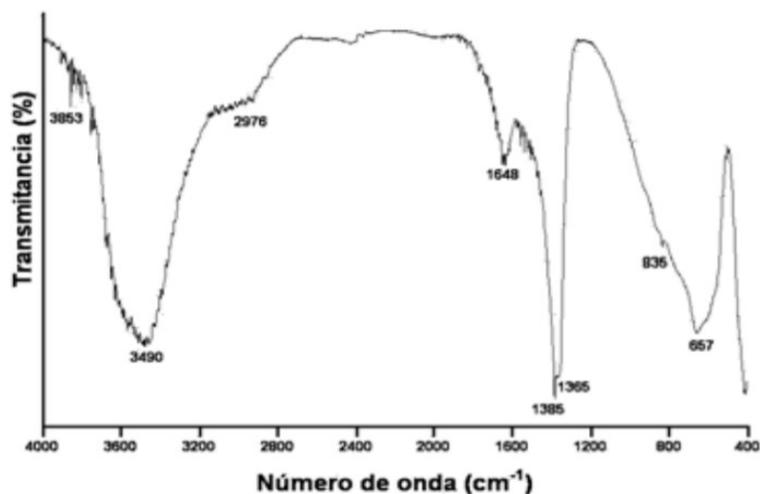


Figura 39. Espectro FTIR del material tipo hidrotalcita MgAl

Los números de onda de las bandas características de las hidrotalcitas se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Bandas de infrarrojo característicos de una hidrotalcita

Número de onda (cm ⁻¹)	Compuestos
3650-3590	Agua interlaminar (OH-HOH)
2970 - 3000	Puentes de hidrógeno entre agua y carbonato
1400, 1300, 800, 650	Carbonatos (CO ₂ ³⁻)
1380	Nitratos (NO ₃ ⁻)
600	Hidróxido de magnesio (Mg-OH)
1000, 900 y 800	Hidróxido de aluminio (Al-OH)

Los espectros FTIR de las muestras de las HDLs sintetizados en el presente trabajo están representados en la Figura 40. En el cual se pueden identificar las señales características de los sólidos identificados por DRX.

Para la muestra **HDL-Fresca**, la banda ancha en los 3462 cm⁻¹ está asignado el estiramiento O-H de la capa tipo brucita, el hombro a 1952cm⁻¹ la cual se atribuye a la vibración por puente de hidrógeno entre el carbonato y el agua interlaminar, la banda en 1398 cm⁻¹ está asociada a la deformación angular del grupo H-OH del agua situada en la capa interlaminar de la estructura. El pico en 1340cm⁻¹ corresponde a la vibración del ion carbonato interlaminar y las bandas entre 400 y 800 cm⁻¹ son asignadas a los estiramientos del Al-O, Mg-O y Al-O-Mg dentro de la estructura laminar.

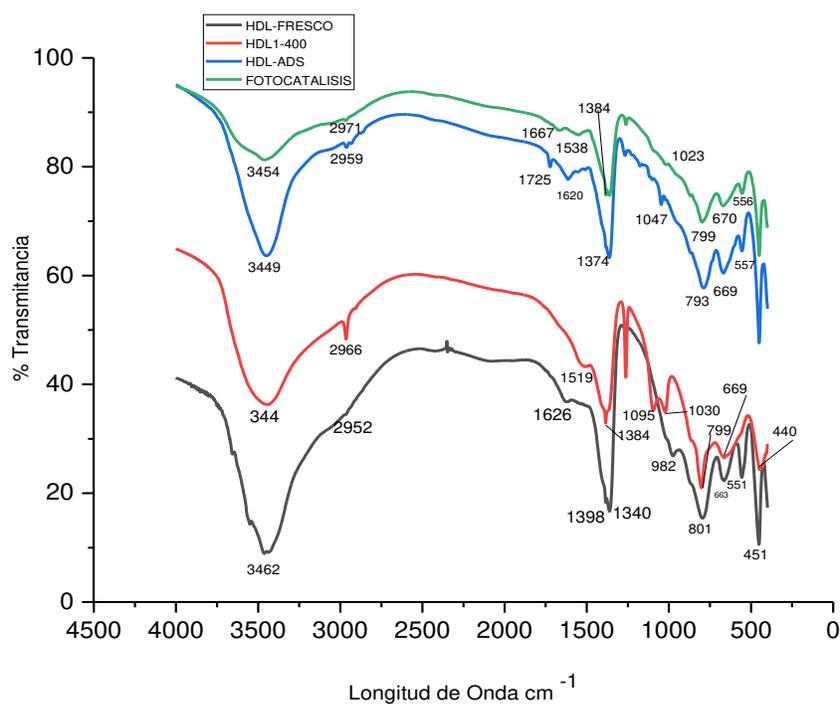


Figura 40. Espectro FTIR de las muestras HDLs utilizadas. (Fuente propia).

Para la muestra **HDL1-400°C**, se observa que el sólido se regenera por el efecto memoria solo con entrar en contacto con la atmósfera de aire cuando se hizo la medición, de ahí que se siga observando la banda de absorción a 3444 cm^{-1} perteneciente a los OH de la capa tipo brucita, aunque este es ligeramente más agudo y menos intenso, el resto de las señales son similares al del sólido fresco excepto por la señal a 2966 cm^{-1} correspondiente a la vibración interlaminar de los carbonatos y agua interlaminar de la estructura reconstruida la cual es angosta y definida debido a que el sólido aún no se ha saturado en la interlaminar, por lo cual no se ve como el hombro del sólido original; además de la señal a 1100 cm^{-1} el cual se debe a los carbonatos fisiorbidos en la superficie de la hidrotalcita. También se puede observar que aún no están definidas las bandas debajo de 700 cm^{-1} , lo cual se debe también a que no se han terminado de acomodar las láminas con el arreglo octahédrico para dar las señales características de los enlaces Al-O-Mg.

Para la muestra **HDL1-ads** y **HDL1-fotocatalisis** se puede observar que las hidrotalcitas están completamente reconstruidas mostrando las mismas señales que el sólido original. Una diferencia significativa que se puede observar entre estos dos sólidos es la disminución de la intensidad de la banda

de los OH alrededor de 3450cm^{-1} , cual se debe a que los OH estuvieron en movimiento como radicales libres en la solución para lograr la fotodegradación. También se pueden observar pequeñas señales entre 1200 y 1050cm^{-1} las cuales son atribuidas a las señales características del rojo Congo el cual esta adsorbido en el sólido, las cuales son menos visible en el sólido que fotodegradó la mayor parte del colorante.

Los números de onda de las bandas características de las hidrotalcitas analizadas se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11. Bandas de infrarrojo de las hidrotalcitas analizadas

Número de onda (cm^{-1})	HDL-Fresco	HDL1-400°C	HDL-Adsorción	HDL-Fotocatálisis	Compuestos
3650-3590	3462	344	3449	3454	Agua interlaminar (OH-HOH)
2970 - 3000	2952	2966	2959	2971	Puentes de hidrógeno entre agua y carbonato
1400, 1300, 800, 650	1398,1340,801,663	1384,1030,799,669	1374,1047,793,669	1384,1023,799,670	Carbonatos (CO_3^{2-})
600	551	440	557	556	Hidróxido de magnesio (Mg-OH)
1000, 900 y 800	1266,982,801	1095,1030,799	1100,1047,793	1088,1023,799	Hidróxido de aluminio (Al-OH)

c) Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con la microscopia electrónica de barrido (SEM), se determinó en los HDLs sintetizados el tipo de morfología externa de las partículas (textura), el tamaño de estas y su distribución.

En la Figura 41. Se presenta el análisis del sólido HDL1-fresco, en donde para el caso de las micrografías a) y b) se observa que los materiales están formados por agregados de partículas muy heterogéneas. Se pueden apreciar granos de geometría irregular de las partículas con una morfología de diferentes tamaños con ángulos definidos, además se revela una superficie porosa, rugosa sin geometría definida. Los poros presentes en las partículas tienen diferentes tamaños y están distribuidos de manera arbitraria. Para las micrografías de la c) al f) se puede apreciar que los agregados son regulares y homogéneos, con una estructura laminar plana, en donde la agregación de las láminas es la que provoca que la porosidad de estos materiales, principalmente debida a huecos intersticiales, macro y mesoporos.

Resultados y discusión | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores

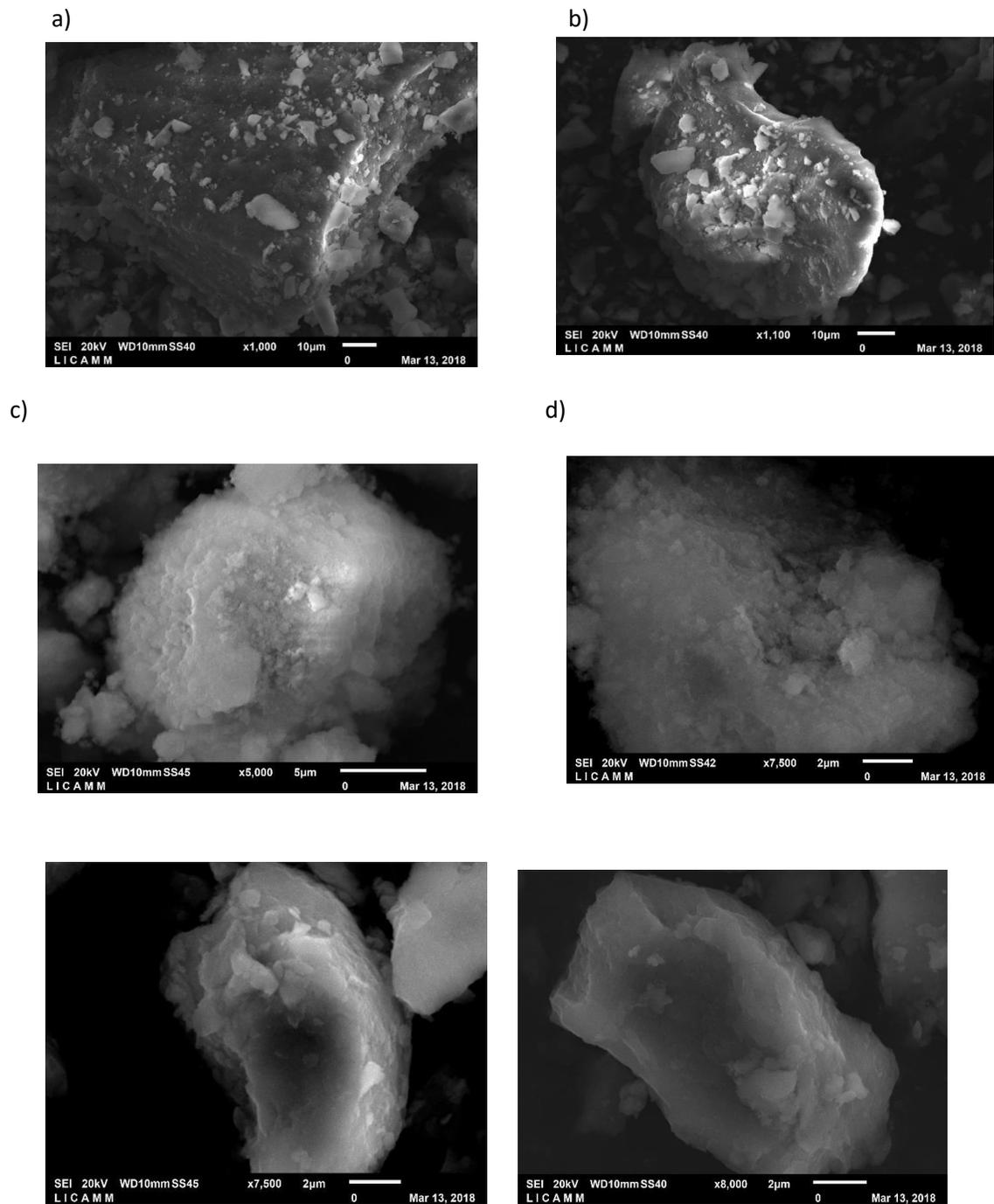
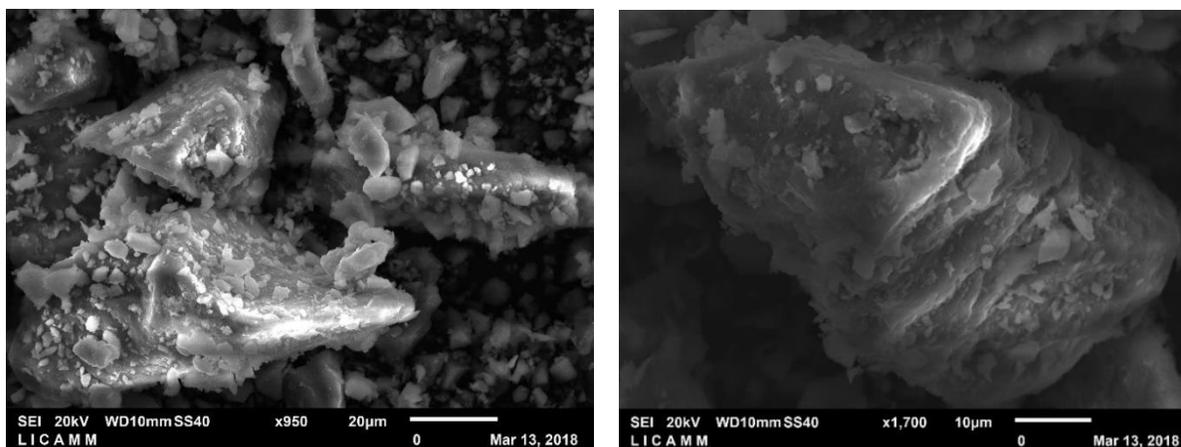


Figura 41. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra HDL1-fresca a)1000X, b)1100X, c)5000X, d)7500X, e)7500X y f)8000X.

En la Figura 43 se muestra la evolución de las partículas de estos materiales en función de la temperatura de calcinación. se observa que cuando los HDL se llevan hasta una temperatura de calcinación de 400°C tiene lugar la eliminación de los aniones carbonato e hidroxilo durante la descomposición de los sólidos lo que supone la formación de canales, responsables del aumento del área superficial, las partículas se transforman en agregados de pequeños cristalitas organizados en una red de filamentos, lo que genera una aglomeración de las partículas, se forman cristales con aristas bien definidas, de tamaños heterogéneos en los que se observa crecimiento laminar.



a)

b)

Figura 43. Micrografías electrónicas de barrido para la muestra HDL1-Calcinada a 400°C a)950X, b)1700X.

d) Fisisorción de N₂ (BET)

Las muestras frescas y calcinadas fueron analizadas por fisisorción de nitrógeno, con el fin de conocer sus características texturales como son área superficial, diámetro de poro y volumen de poro, así como para conocer el tipo de isoterma de adsorción-desorción. Los valores obtenidos del análisis textural se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados del análisis de Fisisorción de N₂ (BET)

Muestra	Area superficial m ² /g	Volumen de poro cm ³ /g	Tamaño de poro nm
HDL1-fresca	105.12	0.29	7.60
HDL1-C400°C	81.69	0.16	7.87

Las isothermas obtenidas de la muestra HDL1-Fresca y HDL1-400°C se presentan en la Figura 44 y 45 donde se puede observar que pertenecen al Tipo IV (según la bibliografía), correspondiente a materiales mesoporosos, así mismo se presenta una histéresis Tipo H3 entre la curva de adsorción y desorción, ésta se observa cuando la forma de los poros hace que las curvas de desorción y adsorción no coinciden, siguen diferentes trayectorias, la presencia de dicha histéresis confirma la existencia de agregados de partículas laminares lo que origina poros en forma de grietas o fisuras.

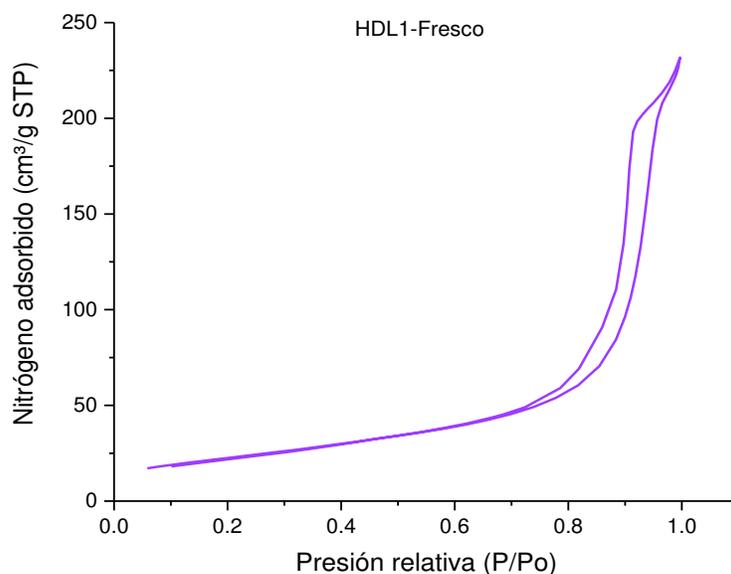


Figura 44. Isothermas de adsorción/desorción de la fisisorción de N₂ de la muestra fresca.

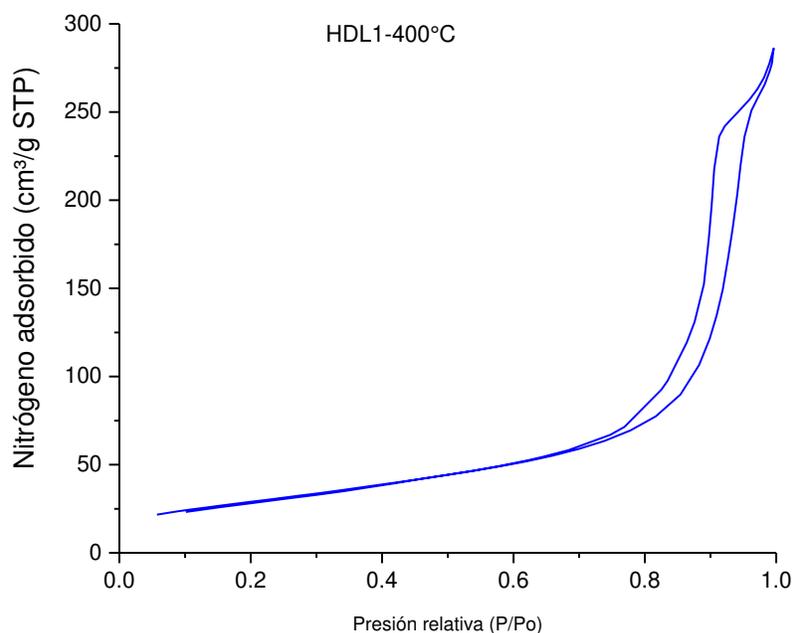


Figura 45. Isothermas de adsorción/desorción de la fisisorción de N₂ de la muestra calcinada.

La característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis, el cual puede asociarse con el desarrollo de una red porosa. La parte inicial de este tipo de isothermas se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa. En general se puede deducir que las muestras se encuentran en los materiales mesoporosos, esto se puede comprobar por las isothermas y por el diámetro de poro que presentan.

e) Análisis Térmico (DTA y TGA)

Mediante el Análisis Termogravimétrico (TGA) se determinaron las temperaturas a las cuales el material sufre una pérdida de peso relacionado con la descomposición del sólido sintetizado. Con el Análisis Térmico Diferencial (DTA) se identificaron los tipos de reacciones endotérmicas o exotérmicas asociadas con la evolución térmica del material. En la Figura 46. se muestra el termograma de la muestra HDL1-Fresca.

En el análisis termogravimétrico (TGA) de la hidrotalcita HDL1 fresca, que se muestra en la Figura 46, es el que se grafica en color verde. Como se puede observar hay una constante pérdida de masa conforme aumenta la temperatura a una velocidad constante. En la curva derivada (DTA) de la hidrotalcita, en color azul, se observan las reacciones de descomposición endotérmicas a 180, 200, 370 °C.

La primera etapa de descomposición correspondió a la eliminación de agua adsorbida físicamente en la superficie de la HDL y el agua interlaminar sin destrucción de la estructura, esto ocurre a temperaturas inferiores de 100°C y hasta 225°C, con pérdidas de peso aproximadamente del 17.5%. La señal se observa entre 225 y 275°C asociada a una pérdida de peso de 7.5% atribuida a la pérdida del agua fuertemente ocluida en la interlámina.

La segunda etapa se observa en la curva (TGA) aproximadamente desde 370 a 400°C e indica otra pérdida de masa, en este caso, la disminución de peso viene provocada, de manera simultánea por la deshidroxilación de las láminas tipo brucita, es decir, pérdida de grupos OH- y la descarbonatación de la zona interlaminar, aquí la masa se reduce entorno a un 26.57% a una temperatura de 380.7°C. En este intervalo de temperatura el proceso de descomposición es reversible.

Después de los 600°C se observa que la masa se conserva, es decir que el sólido termino de descomponerse, quedando solo los óxidos metálicos respectivos, identificados por DRX. El sólido sintetizado tuvo una pérdida total del 54% de su masa original. A partir de esta temperatura el sólido no se regenerable ya que formará óxidos simples y mixtos estables.

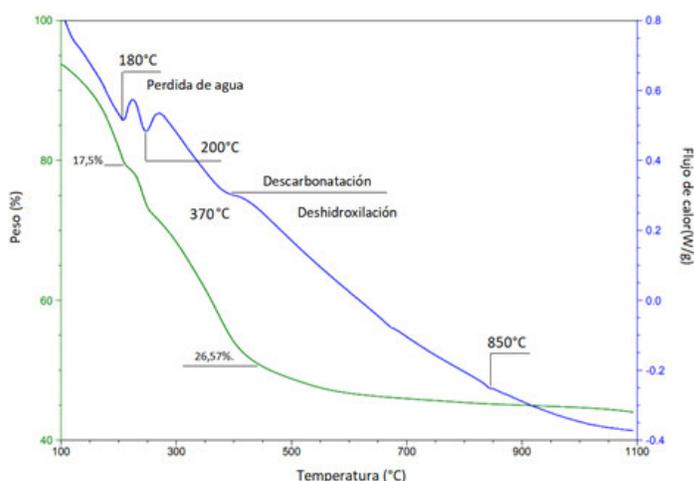


Figura 46. Análisis termogravimétrico de la muestra HDL1 fresca.

Resultados y discusión | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

En la Figura 47. se muestra el termograma de una muestra HDL1-400°C. En el gráfico DTA se observan las reacciones de descomposición endotérmicas a 150, 300, 360, 500 °C. La primera etapa de descomposición correspondió a la eliminación del agua interlaminar a una temperatura aproximadamente de 150°C, con una pérdida de un 12% de la masa total, se mantiene la estructura laminar. En el intervalo de temperatura entre 300 y 360°C, se produce la descomposición de los aniones carbonato CO_3^{2-} y la condensación de los grupos hidroxilo en las capas octaédricas. Los carbonatos se eliminan como dióxido de carbono. La eliminación de los carbonatos y los hidroxilos supone una pérdida de masa del 26%, a partir de 400°C se produce el colapso total de la estructura laminar. Por encima de los 500°C el material sufre transformaciones estructurales sin pérdida de masa. La pérdida total de masa fue del 47%. Este perfil de descomposición lo que representa es que el sólido que fue calcinado a 400°C ya se encontraba regenerado por el contacto con la atmósfera, lo cual se puede ver sobre todo en el DTA entre 250 y 350°C, en donde no se ve una señal definida, sino que se ven varias señales asociadas a descarbonatación superficial adicional a la interlaminar.

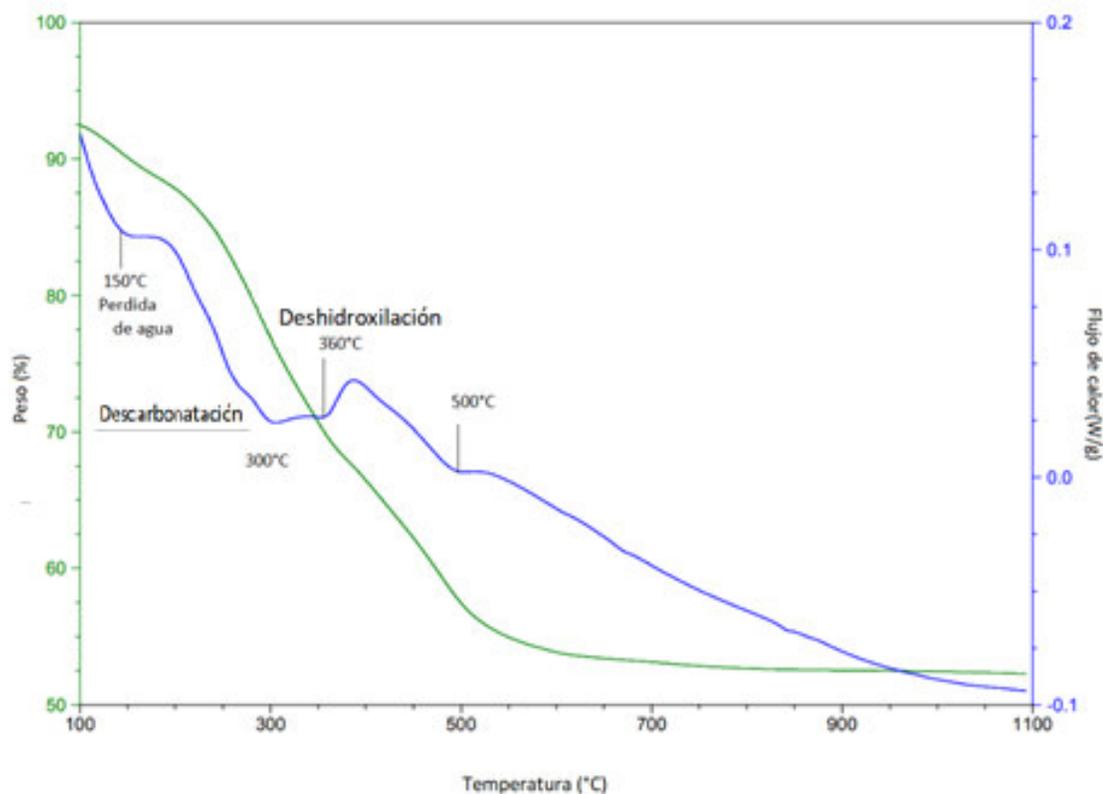


Figura 47. Análisis termogravimétrico de la muestra HDL1-400°C.

C. Ensayos de adsorción del colorante (pruebas preliminares)

a) Cuantificación de RC de los ensayos de adsorción. (pruebas preliminares)

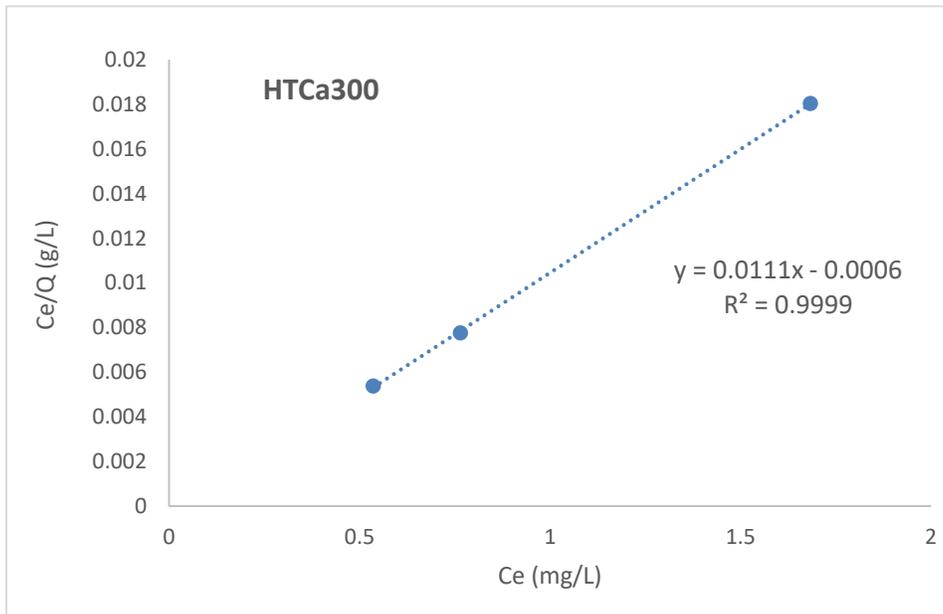
Para las pruebas preliminares se probaron tres hidrotalcitas con características diferentes, con la finalidad de conocer el comportamiento de cada una de ellas al estar en contacto con soluciones de colorante rojo Congo, principalmente para saber si las HDL serían capaces de adsorber el colorante y en que porcentajes. Los resultados de esta prueba se resumen en la Tabla 13, en la que se resaltan los porcentajes más altos de adsorción obtenidos para cada uno de los diferentes sólidos.

De esta prueba se puede resumir que se obtuvieron buenos porcentajes de remoción, pues alcanzaron valores hasta 98.27% de remoción del RC a concentraciones de 100 ppm; con estos resultados se deduce que las hidrotalcitas tienen buena capacidad de adsorción del colorante RC.

Tabla 13. Resultados de los Ensayos de adsorción del colorante RC (pruebas preliminares)

Sólido	Concentración inicial (ppm) RC	peso (g)	Abs(495nm)	Concentración final	% en solución	% de remoción
HTCa 300	100	0.1	0.016	1.73	1.73	98.27
HTCa 300	50	0.1	0.075	3.01	6.03	93.96
HTCa 300	25	0.1	0.138	4.38	17.53	82.46
HTCa 750	100	0.1	0.238	6.55	6.55	93.44
HTCa 750	50	0.1	0.242	6.64	13.29	86.70
HTCa 750	25	0.1	0.222	6.21	24.84	75.15
HTCa 2	100	0.1	0.078	3.08	3.08	96.91
HTCa 2	50	0.1	0.047	2.40	4.81	95.18
HTCa 2	25	0.1	0.26	7.03	28.14	71.85

Llevando a cabo la modelación de la isoterma de adsorción nos da un ajuste al modelo de adsorción de Langmuir como se muestra en las Figuras 49 y 50 con valores de R² mayores de 0.9994.



Figuras 49. Modelo de absorción de Langmuir para el sólido HTCa calcinado a 300°C.

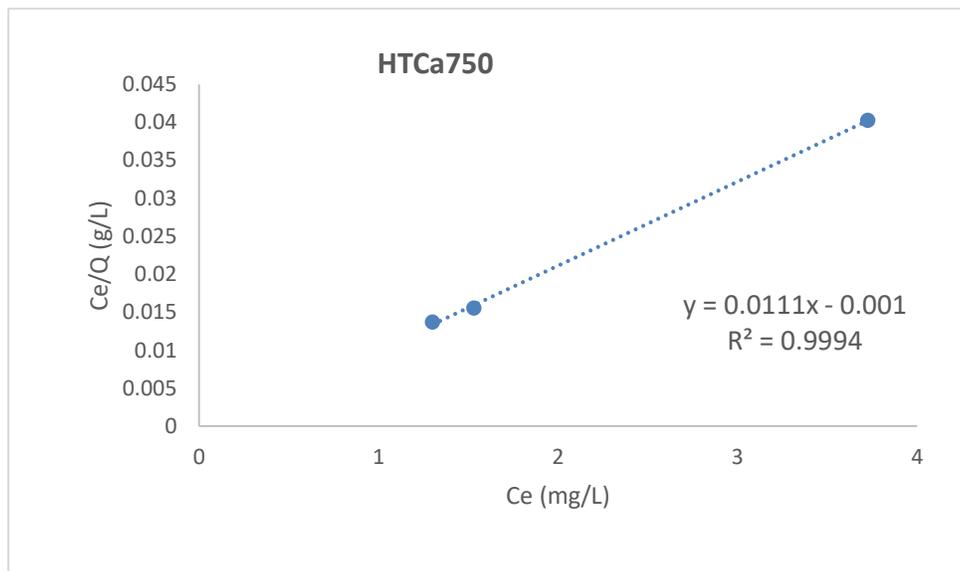


Figura 50. Modelo de absorción de Langmuir para el sólido HTCa calcinado a 750°C

La isoterma Langmuir, describe cuantitativamente la formación de monocapas del colorante en la superficie del adsorbente considerando que todos los sitios del sólido tienen la misma actividad para la adsorción y que no existe una interacción entre las moléculas adsorbidas. Cada unión adsorbato-adsorbente tiene la misma estructura y sucede por el mismo mecanismo donde cada sitio o poro del sólido puede albergar una sola molécula de adsorbato. Así, la isoterma de Langmuir representa la distribución en equilibrio de los iones del colorante entre las fases sólido y líquido asumiendo una energía uniforme de adsorción.

b) Cuantificación de RC de las Pruebas de adsorción para la determinación de los parámetros óptimos a los que se lleva a cabo la fotodegradación.

Ensayos de adsorción para la prueba de 400 ppm:

En la Tabla 14 se resume los porcentajes más altos de adsorción que se obtuvieron con el sólido HDL-01 a los diferentes tiempos que se llevó a cabo la prueba y con la cantidad de sólido utilizado para alcanzar dicha remoción. Se observa que para remover 100% del RC puede emplearse una cantidad mínima de sólido (0.01 g) en un tiempo de 150 min o usar mayor cantidad de sólido en un menor tiempo (90min).

Tabla 14. Porcentajes de adsorción para 400 ppm con el sólido HDL-01.

Sólido	Tiempo (min)	Concentración (ppm)	masa (g)	% de remoción
HDL-01	150	400	0.01	100
HDL-01	75	400	0.02	99.8
HDL-01	150	400	0.04	99.79
HDL-01	150	400	0.06	99.81
HDL-01	90	400	0.08	99.82
HDL-01	90	400	0.1	100

En el Gráfico 7 se puede observar cual es el efecto de la variación de la cantidad de adsorbente sobre la capacidad de adsorción del colorante en función del tiempo. En la cuantificación de RC de las pruebas de adsorción se alcanzaron porcentajes de remoción del 99% desde los primeros 45 minutos de prueba con

cantidades desde los 10 mg de HDL; conforme pasa el tiempo se alcanza la estabilización del sistema lográndose remover el 100% del colorante. La disparidad de algunos datos graficados, se atribuyen a un proceso de adsorción-desorción, para el caso del ensayo con 10 mg ya que la cantidad de sólido es muy poca y este puede saturarse con mayor facilidad.

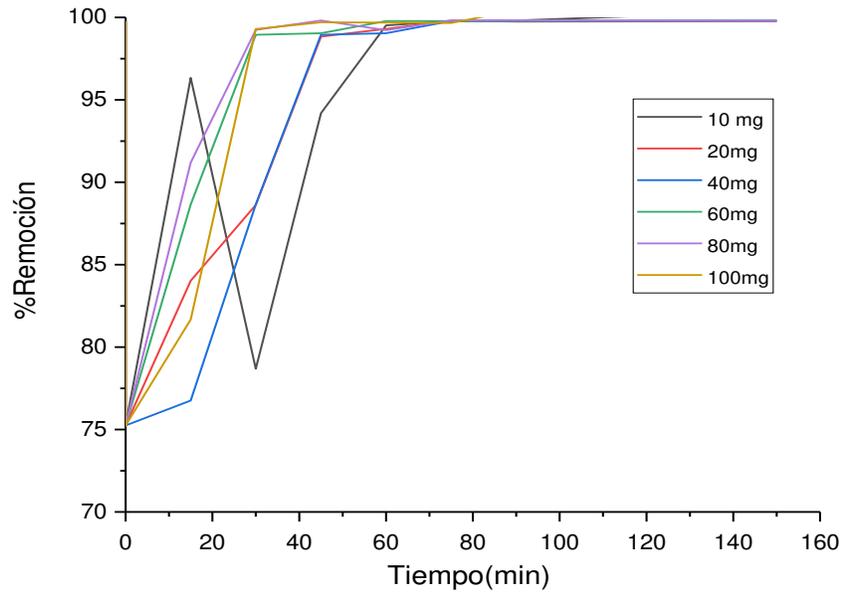
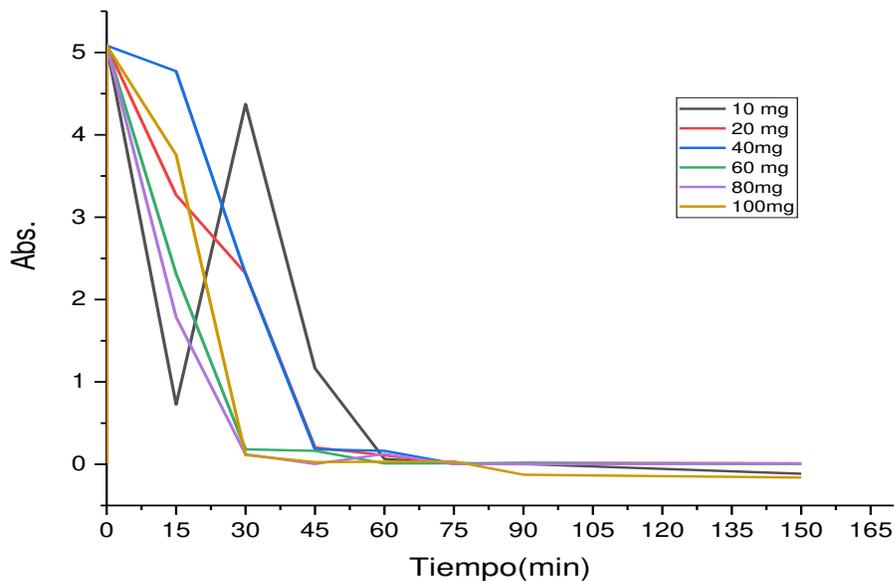


Gráfico 7. Porcentajes de adsorción de RC para las pruebas de 400 ppm

En el Gráfico 8. se observa que la absorbancia disminuye con el transcurso del tiempo de contacto, desde los primeros 15 minutos que se toma la primera alícuota ya hay una disminución notable en la concentración de colorante presente en la solución; a partir de los 30 minutos de contacto se puede apreciar que hay una disminución significativa de la concentración del RC y desde los 45 minutos se alcanza su estabilización en valores de 0 para las pruebas donde se usaron 20,40,60 y 80 mg de sólido.



Ensayos de adsorción para la prueba de 500 ppm:

En la Tabla 15. se resume los porcentajes más altos de adsorción obtenidos a los diferentes tiempos y con la cantidad de sólido utilizado para alcanzar dicha remoción. Se observa que la capacidad máxima de adsorción que se tuvo del colorante es 84.22% en 30 minutos y con una masa de HDL de 0.01 g; en cuanto a las demás masas usadas para esta prueba se obtuvieron capacidades de remoción de 81.15 % en tiempos de 150 min, esto puede deberse a una saturación de la HDL a concentraciones altas, en este caso de 500 ppm, eso nos indicaría que se alcanzó el punto de saturación de los sólidos.

Tabla 15. Porcentajes de adsorción para 500 ppm con el sólido HDL-01.

Sólido	Tiempo (min)	Concentración (ppm)	masa (g)	% de remoción
HDL-01	30	500	0.01	84.22
HDL-01	150	500	0.02	83.15
HDL-01	150	500	0.04	83.15
HDL-01	150	500	0.06	81.47
HDL-01	150	500	0.08	81.81
HDL-01	150	500	0.10	82.25

En el Gráfico 9. se muestra que para la cuantificación de RC de las pruebas de adsorción a 500ppm se alcanzaron porcentajes de remoción mayores al 80% desde los primeros 30 minutos de contacto, con cantidades desde los 10 mg de HDL; con el paso del tiempo se puede ver que no hay una disminución significativa de la concentración del RC remanente en la solución, ya que a concentraciones altas el sólido se satura y ya no le es posible seguir adsorbiendo el colorante, por lo que se observó que se mantenía en un proceso de adsorción-desorción.

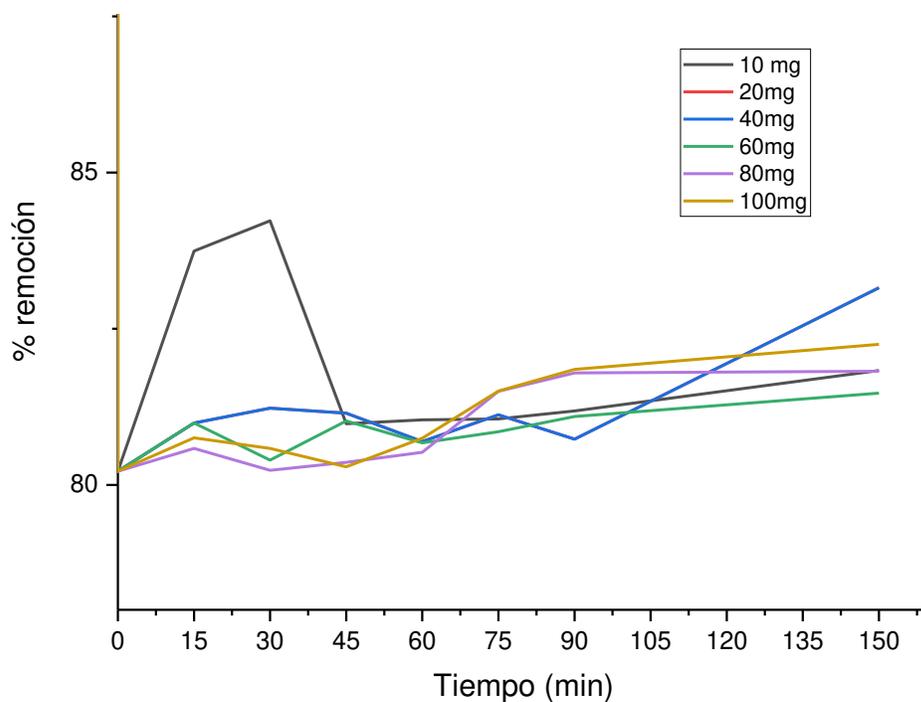


Gráfico 9. Porcentajes de adsorción de RC para las pruebas de 500 ppm

En el Gráfico 10. se observa que la absorbancia disminuye ligeramente con el transcurso del tiempo de contacto esto indica una disminución en la concentración de colorante presente en la solución, aunque se puede ver que no hay una disminución significativa de la concentración del RC ya que se tienen valores altos de absorbancias, por lo que para llevar acabo la medición del colorante remanente en la solución se deberían hacer diluciones para la cuantificación correcta.

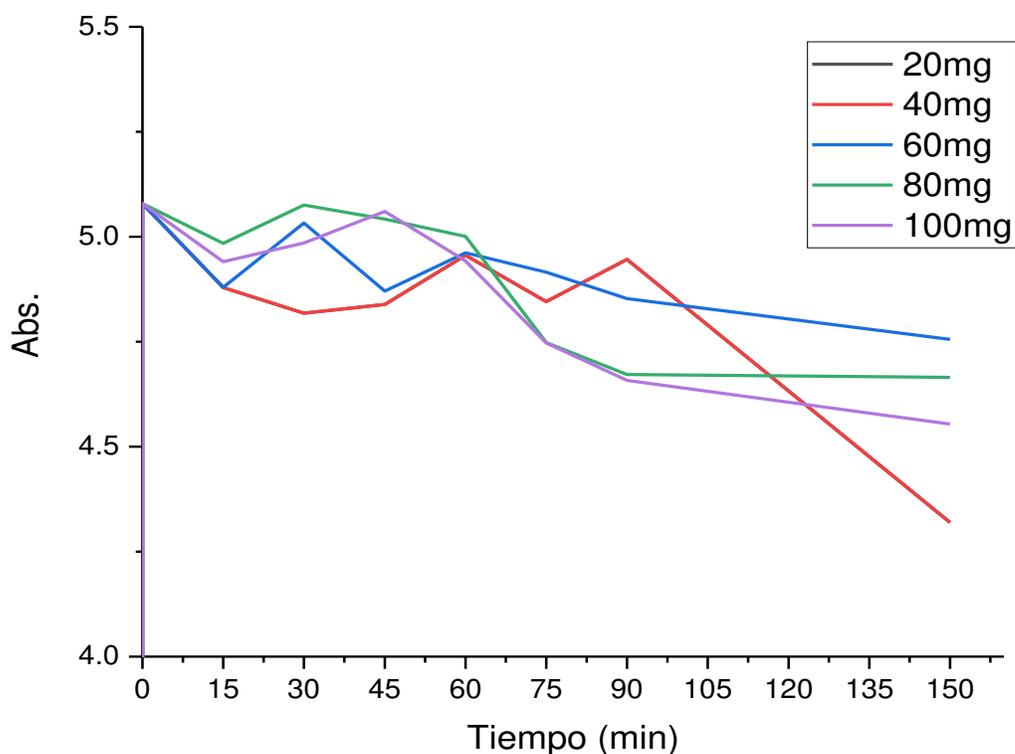


Gráfico 10. Evolución de la absorbancia en función del tiempo para las pruebas de adsorción de RC 500 ppm

D. Pruebas de fotocatalisis

Las pruebas de adsorción que se realizaron para determinar los parámetros adecuados para los ensayos de fotodegradación permitieron determinar que las mejores condiciones son 0.2 g de catalizador HDL1-400°C adicionados a 200 ml de solución a concentración de 500 ppm. Los resultados de los valores más altos de degradación se muestran en la Tabla 16, en donde se puede observar que la tasa de decoloración más alta que se obtuvo es del 97.90 % en un tiempo de 6 horas que duró la reacción.

Tabla 16. Porcentajes de degradación para la prueba de fotocatalisis a 500 ppm con el sólido HDL1-400°C

Sólido	Tiempo (min)	concentración (ppm)	masa (g)	% remoción
Foto- HDL1-400°C	75	500	0.2	84.01
Foto- HDL1-400°C	90	500	0.2	89.04
Foto- HDL1-400°C	150	500	0.2	89.17
Foto- HDL1-400°C	180	500	0.2	95.78
Foto- HDL1-400°C	210	500	0.2	91.08
Foto- HDL1-400°C	240	500	0.2	90.10
Foto- HDL1-400°C	300	500	0.2	93.47
Foto- HDL1-400°C	360	500	0.2	97.90

Como se puede observar, el rojo Congo foto degradado por la luz ultravioleta por el sólido HDL1-400°C empleado como catalizador. En el Grafico 11 se puede observar cómo se da una disminución en la concentración de colorante en la solución hasta casi 0 en un tiempo de 360 minutos.

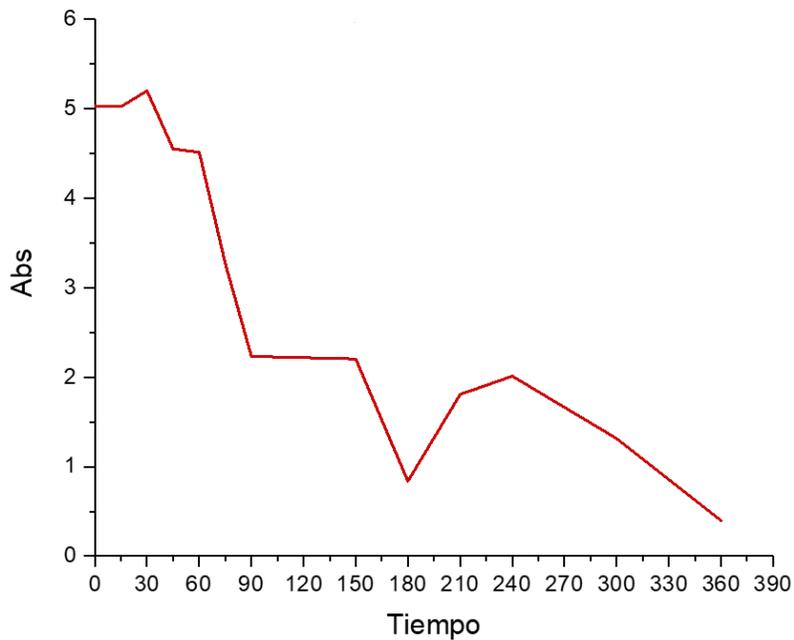


Gráfico 11. Evolución de la absorbancia en función del tiempo para las pruebas de fotocatalisis

Resultados y discusiones | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

Una manera simple de verificar que el colorante no solo fue adsorbido por el sólido, sino que fue fotodegradado, es observando los sólidos recuperados de las pruebas de adsorción y fotocatalisis realizadas, los cuales se muestran en la Figura 51 a) Se puede observar que el sólido utilizado para adsorber el colorante presenta un color más intenso esto debido a que la molécula del colorante queda confinada en los poros del HDL, mientras que en sólido b) utilizado para fotocatalisis presenta un color menos intenso, esto debido a que la molécula del colorante ha sido degradada.

a)



b)



Figura 51. Sólido recuperado de la a) prueba de adsorción Muestra HDL1-400°C-400 ppm; b) prueba de fotocatalisis Muestra HDL1-400°C-500 ppm



CONCLUSIONES

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



XII. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en la realización de la presente investigación, tanto en **la síntesis** del HDL, como en su **caracterización fisicoquímica**, para su posterior aplicación como adsorbente y como catalizador para la remoción del colorante RC es posible concluir lo siguiente:

- La síntesis del HDL es posible por el método de coprecipitación a partir de nitrato de aluminio, nitrato de magnesio y carbonato sódico dando lugar a un HDL con cationes de Mg y Al en las láminas e iones carbonato en el espacio interlaminar.
- De la caracterización de los materiales tipo HDL, por medio de difracción de rayos-X se obtuvieron los difractogramas correspondientes que concluyeron que los materiales sintetizados son compuestos tipo Hidrotalcita, al presentar los picos en los planos característicos de este tipo de materiales con índices de Miller (003), (006), (009), (012), (015), (018), (110) y (113).
- Los espectros infrarrojos obtenidos por transformada de Fourier confirmaron la presencia de los grupos funcionales presentes en los HDL, corroborando la presencia de grupos OH^- y $(\text{CO}_3)^{2-}$ principalmente.
- Por microscopia electrónica de barrido se corroboraron las propiedades morfológicas y texturales, observándose que este material presenta una morfología de agregados regulares y homogéneos, con una estructura laminar formada por agregados de láminas planas, la cual es la que provoca la porosidad de estos materiales.
- Las áreas superficiales específicas y el diámetro de poro promedio obtenidos por el método BET van de 105.12 a 81.69 m^2/g y de 7.60 a 7.87 nm, respectivamente; perteneciendo de esta manera a la clasificación de materiales mesoporosos, lo cual fue corroborado por la isoterma Tipo IV.

Las propiedades térmicas, texturas y estructurales encontradas en estos materiales eran aceptables para su aplicación como material fotodegradador.

Cabe mencionar que en general en las pruebas realizadas para la caracterización de los HDL, las muestras presentaron en los resultados cierto grado de hidratación, lo cual es atribuido al tiempo que se almacenaron los sólidos antes de llevar a cabo los análisis correspondientes, aunque cabe mencionar que

no fue un factor determinante para conocer las características principales de los materiales sintetizados; ni tampoco fue un factor que influyera en las propiedades adsorbentes o fotocatalíticas, dado que estas pruebas se realizaron con sólidos recién activados por tratamiento térmico.

De la **aplicación** de los HDL sintetizados; como **adsorbente** y como **fotocatalizador** se deduce que:

- Los ensayos de adsorción de RC sobre el HDL muestran que tanto el HDL fresco como las muestras sometidas a calcinación presentan la capacidad de eliminar el colorante de disoluciones acuosas.
- El mecanismo de adsorción del HDL fresco es asociado al intercambio aniónico de los iones carbonatos que conforman el espacio interlaminar, por moléculas del colorante rojo Congo.
- En las muestras calcinadas el mecanismo de adsorción está asociado a la reconstrucción de la estructura laminar que presenta el HDL antes de ser calcinado.
- El HDL es capaz de fotoactivarse con 2.56 eV a una longitud de onda de 365 nm y una potencia de 4W, confiriéndole propiedades semiconductoras y que, contenido en solución acuosa en presencia de luz UV, produce los radicales $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{OOH}$, siendo el primero, el que promovió la fotodegradación del colorante RC a una concentración de 500 ppm, obteniéndose una disminución de coloración del 97.90 % de la concentración inicial del RC.

En general, se logró demostrar la capacidad de los Hidróxidos Dobles Laminares para la degradación del colorante RC de las disoluciones acuosas al altas concentraciones (hasta 500ppm), por medio de la técnica de fotocatalisis, por lo que los HDL se postulan como una alternativa viable como catalizadores, para la descontaminación de los efluentes acuosos de este tipo de sustancias contaminantes, técnica que se debe seguir desarrollando para unos resultados óptimos que hagan posible su aplicación real.



BIBLIOGRAFÍA

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



1. P. Fernandez. Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today*. 101, 345–352. (2005).
2. M. Zubair, S. Ahmad, A. Malik, M. Ahmad. Mutagenicity and Geno toxicity of tannery effluents. *Ecotoxicology and Environmental Safet.* 73,7, 1620-1628 (2010).
3. Z. Aksu. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Procces Biochem.* 40, 997-1026. (2005).
4. G. Garcés, L. Peñuela, G. Antonio, Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar. *Revista Lasallista de Investigación [en línea]* 2004, 1 (junio). Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511002>>
5. Y. Fu, T. Viraraghavan. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Adv. Environ. Int. Res.* 7, 239-247. (2002).
6. T. Albanis, D. Hela, T. Sakelarides, T. Danis. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on mixtures of fly ash and soil and batch and column techniques. *J. Global Nest.* 2(3), 237-244. (2000).
7. P. Mavros, A. Daniilidou, N. Lazaridis, L. Stergiou. Color removal from aqueous solutions. Part I, Flotation. *Environ. Technol*, 15, 601-616. (1994).
8. N. Nyholm, B. Jacobsen, B. Pedersen, Poulsen, O. Damborg, B. Schultz. Removal of organic micropollutants at ppb levels in laboratory activated sludge under various operating conditions. *Water Resources*, 26, 339-353. (1992).
9. G. Garcés, L. Peñuela, G. Antonio, Fotocatálisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar. *Revista Lasallista de Investigación [en línea]* 2004, 1 (junio). Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511002>> 10.Y. Yang, G. Zhang, W. Xu. Facile synthesis and photocatalytic properties of Ag-AgCl-TiO₂/rectorite composite. *J. Colloid Interface Sci.* 376, 217–223. (2012).
10. A. Ozdemir, C. Keskin. Removal of a binary dye mixture of congo red and malachite, green from aqueous solutions using a bentonite adsorbent. *Clays and Clay Minerals*, 57, 6, (2009), 695–705.
11. Z. Yang, F. Wang, C. Zhang, G. Zeng, X. Tan, Z. Yu, Y. Zhong, H. Wang, F. Cui. Utilization of LDH-based materials as potential adsorbents and photocatalysts for the decontamination of dyes waste water: a review *RSC Adv.*, 6, 79415-79436. (2016).
12. C. Li, M. Wei, D. Evans, X. Duan. Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media. *Catalysis Today*, 247. 163-169. (2015).
13. D. Chen, Y. Li, J. Zhang, J. Zhou, Y. Guo, H. Liu. Magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity. *Chem. Eng.*, 185–186, 120-126. (2012).
14. K. Goha, T. Lima, Z. Dong. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions. A review *Water Res.*, 42, 1343-1368. (2008).
15. P. Cai, H. Zheng, C. Wang, H. Ma, J. Hu, Y. Pu, P. Liang. Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.*, 213–214, 100-108. (2012).
16. I. Ahmed, M. Gasser. Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO₃ layered double hydroxide (LDH). *Appl. Clay Sci.*, 259, 650-656. (2012).
17. *Water Treatment Handbook*, Degremont, 6ta Edición, Editorial Lavoisier Publishing, Paris (1991).
18. E. Metcalf. *Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*. Tercera edición. McGraw Hill. 360-369. (2003).

19. L. Santos, A. Arqués, M. García. Compuestos orgánicos como fotocatalizadores solares para la eliminación de contaminantes en medios acuosos: Aplicación y estudios fotofísicos. Universidad Politécnica de Valencia. (2008).
20. I. Arslan, I. Balcioglu, T. Tuhkanen, D. Bahnemann. *J. Environ. Eng.*, 126, 903. (2000).
21. S. Chaudhuri, B. Sur. *J. Environmental Eng.*, 126, 583. (2000).
22. N. Stock, J. Peller, K. Vinodgopal, P. Kamat. *Environ. Sci. Technology.*, 34, 1747. (2000).
23. O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun. *Chem. Rev.*, 93, 671. (1993).
24. H. Fenton. *J. Chem. Soc.*, 65, 899. (1894).
25. EPA. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. EPA. 625.R-98. 004. (1998).
26. R. Bolton, S. Cater. Aquatic and Surface Photochemistry. G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editors. Lewis, Boca Raton, 467-490. (1994).
27. M. Litter. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. The Handbook of Environmental Chemistry: Environmental Photochemistry Part II. Springer-Verlag, D. Bahnemann and P. Boule. (2005).
28. C. Huang, Ch. Dong, Z. Tang. *Waste Manag.*, 13, 361, (1993).
29. W. Glaze. *Environ. Sci. Technol.*, 21, 224. (1987).
30. W. Glaze, J. Kang, D. Chapin. *Ozone Sci. Technol.*, 9, 335. (1987).
31. J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H. Mansilla. Orangell photocatalysis on immobilised TiO₂: effect of the pH and H₂O₂. *Appl. Catal.*, 48, 205-211. (2004).
32. Y. Yang, G. Zhang, W. Xu. Facile synthesis and photocatalytic properties of Ag-AgCl-TiO₂/rectorite composite. *J. Colloid Interface Sci.*, 376, 217-223. (2012).
33. B. F. Wang, S. de Godoi, I. Zheng, R. Gentle, C. Li. Enhanced photocatalytic properties of reusable TiO₂-loaded natural porous minerals in dye wastewater purification. *Powder Technol.*, 302, 426-433. (2016).
34. F. Xia, E. Ou, L. Wang, J. Wang. Photocatalytic degradation of dyes over cobalt doped mesoporous under sunlight. *Dyes Pigments*, 76, 76-81. (2008).
35. S. Paredes, M. Valenzuela, G. Fetter, S. Flores. TiO₂/MgAl Layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. *J. Phys. Chem. Solids*, 72, 914-919. (2011).
36. Q. Li, M. Meng, H. Xian, N. Tsubaki, X. Xia, T. Hu, J. Zhang. Hydrotalcite-Derived Mn_xMg_{3-x}AlO catalysts used for soot combustion, NO_x storage and simultaneous soot-NO_x removal. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4747-4752. (2010).
37. P. Chowdhury, K. Bhattacharyya. Ni/Ti Layered double hydroxide: synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue. *Dalton Trans.*, 44, 6809-6824. (2015).
38. S. Liji, M. Reza, M. Malmivirta, P. Paturi, M. Lastusaari, M. Dîrtu, Y. García, P. Fardim. Heteronuclear nanoparticles supported hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) stable photocatalysts for Orange II degradation. (2016).
39. D. Huang, J. Feng, F. Changhai, K. Wang, W. Zhao, M. Peng, S. Komarneni. Co-Mn-Fe complex oxide catalysts from layered double hydroxides for decomposition of methylene blue: Role of Mn. (2018).

40. M. Chi, F. Wang, C. Zhang, Z. Yu, J. Wei, Z. Yang, Q. Yong. Photocatalytic decomposition of Congo red under visible light irradiation using MgZnCr-TiO₂ layered double hydroxide. *Chemosphere, Elsevier.* (2017).
41. Y. Zhou, W. Hu, J. Yu, F. Jiao. Effective photocatalytic degradation of methylene blue by Cu₂O/MgAl layered double hydroxides. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 115, 581-596. (2015).
42. Y. Ao, D. Wang, P. Wang, C. Wang, J. Hou, J. Qian. A BiOBr/Co-Ni layered double hydroxide nanocomposite with excellent adsorption and photocatalytic properties. *RSC Adv.*, 5, 54613-54621. (2015).
43. D. Evans, X. Duan. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials in biology and medicine. *Chem. Commun.*, 5, 485-496. (2006).
44. C. Gomes, Y. Bouzidi, V. Fornes, H. Garcia. Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 13833-13839. (2009).
45. J. Gunjekar, T. Kim, H. Kim, I. Kim, S. Hwang. Highly efficient visible light-induced O₂ generation by self-assembled nano hybrids of inorganic nano sheets and polyoxometalate nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 14998-15007. (2011).
46. C. Lange, F. Touaiti, P. Fardim. Hybrid clay functionalized biofibres for composite. *Applications Compos. Part B*, 47, 260-266. (2013).
47. Š. Paušová, J. Krýsa, J. Jirkovský, C. Forano, G. Mailhot, V. Prevot. Insight into the photocatalytic activity of ZnCr-CO₃ LDH and derived mixed oxides. *Appl. Catal. B Environ.*, 170-171, 25-33(2015).
48. S. Liji, R. Dhani, R. Mehedi, G. Jan, P. Fardim. Cellulose bio templates for layered double hydroxides. *Microporous Mesoporous Mater.*, 225, 66-73. (2016).
49. E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International.*, 30, 7, 953-71. (2004).
50. Y. Fu, T. Viraraghavan. Fungal decolourization of wastewaters: a review. *Bioresour Technol.*, 79, 251 – 262. (2001).
51. Y Fu, T. Viraraghavan. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus. *Aspergillus niger*. *Adv. Environ. Int. Res.* 7, 239-247. (2002).
52. C. Namasivayam, D. Kavitha. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments.* 54, 47-58. (2002).
53. A. Bhatnagar, A. Jain, M. Mukul. Removal of Congo red dye from water using carbon slurry waste. *Environ. Chem. Lett.* 2, 199-202. (2005).
54. G. Mishra, M. Tripathy. Critical review of the treatment for decolourization of textile effluent. *Colourage.*, 40, 35-38. (1993).
55. M. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta. Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration. *J. Hazard. Mater.* 145, 287-295. (2007).
56. K. Bhattacharyya, A. Sharma. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions. *J. Environ. Management.*, 71, 217-229. (2004).
57. I. Mall, V. Srivastava, N. Agarwa, I. Mishra. Removal of Congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere.*, 6, 492-501. (2005).

Bibliografía | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

58. INEGI. Producto interno bruto a precios corrientes. Publicado en febrero 23 de 2018.

Página consultada: <http://www.inegi.org.mx/sistemas/bie/default.aspx> (Fecha de Consulta: 19 de 06 2018).

59. CONAGUA. Sistema Nacional de Información del Agua (SINA).

Página consultada: <http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?n1=3&n2=60&n3=60> (Fecha de Consulta: 22 de 06 de 2018).

60. CONAGUA. Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación.

Página consultada: [http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAPDSINVENTRIO%202011%](http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAPDSINVENTRIO%202011%20) (Fecha de Consulta: 19 de 06 2018).

61. CONAGUA. Escala de clasificación de calidad del agua.

Página consultada: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/contenido/documentos/DQO> (Consulta: 25 de 06 18).

62. J. Botas, y col. Methane catalytic decomposition over ordered mesoporous carbons: A promising route for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35. 18. 9788-9794 (2010).

63. M. Leal. Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Capítulo IV. México.

Página consultada: http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/04_Capitulo_04.pdf

64. T. Oppenlander. Photochemical Purification of Water and Air, *Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction. Mechanisms, Reactor Concepts*, Ed. WILEY-VCH. (2003).

65. W. Glaze, J. Kang, D. Chapin. The Chemistry of Water Treatment and Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Science & Technology*. 9. 335-352. (1987).

66. R. Chang. Química. Editorial McGraw-Hill. 939, 299. (2007).

67. A. Madrid. Los aditivos en los alimentos. Editorial AMV Ediciones Mundi-Prensa. 15-19. (2000).

68. G. Devoré. Química Orgánica. Editorial Publicaciones Cultural París. 643-652

69. E. Muñoz, V. Rodríguez. Cinética de la decoloración de colorantes comerciales en una muestra modelo en presencia de un catalizador y luz UV. Tesis. Universidad Veracruzana. Poza Rica, Veracruz. 2-12. (2011).

70. G. Devoré. Química Orgánica. Editorial Publicaciones Cultural París. 643-652.

71. A. Rodríguez, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, M. Sanz. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Dirección general de universidades e investigación. Madrid. 6-7. (2006).

72. A. Rodríguez, R. García, D. Valiño, S. Fernández, J. Sanz. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica., ed. CEIM, Madrid.

73. A. Delgado. Fotocatalizadores nano estructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Departamento de Química Física Aplicada. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC): Madrid. (2008).

74. J. Blanco, S. Malato. Solar detoxification. Ed. N.S. UNESCO. World Solar Programme. 1996-2005. (2001).

75. O. Legrini, E. Oliveros, M. Braun. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Review* 93. 671-698. (1993).

76. J. Bolton, S. Cater. *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Publishers. 467-490. (1994).
77. P. Gogate, A. Pandit. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.* 8.553-597. (2004).
78. P. Gogate, A. Pandit. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 8. 501-551. (2004).
79. W. Glaze, J. Kang, D. Chapin. *Ozone Sci.&Technol* 9. 335-352. (1987).
80. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Martota. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53. 51-59. (1999).
81. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Documento disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.html.Cyted> . Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Corporación Iberoamericana. (2003).
82. E. Neyens, J. Baeyens. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous. Materials.*98. 33-50. (2003).
83. X. Domènech, F. Wilson, M. Litter. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Argentina. 122-138. (2001).
84. J. Calgon. *Carbon Oxidation Technologies. The AOT Handbook*, Ontario. (1996).
85. J. Yua, J. Xiong, B. Cheng, Y. Yub, J. Wang. Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 178. 1968–1972. (2005),
86. P. A. Deshpande, G. Madras, Photocatalytic degradation of phenol by base metal-substituted orthovanadates, *Chemical Engineering Journal*, 161, (2010), 136-145.
87. Z. Zhang, W. Wang, M. Shang, W. Yin. Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized BiVO_4 . *Photocatalyst, Catalysis Communications.* 11. 982-986. (2010).
88. P. Deshpande, G. Madras. Photocatalytic degradation of phenol by base metal-substituted orthovanadates. *Chemical Engineering Journal*,161. 136-145. (2010).
89. Z. Zhang, W. Wang, M. Shang, W. Yin. Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by solution combustion synthesized BiVO_4 photocatalyst. *Catalysis Communications*,11. 995-998. (2010).
90. S. Parra Cardona. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects (Tesis Doctoral). Universidad del Valle, Cali, Colombia. (2001).
91. J. Wu, T. Zhang. Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 162, (2004), 171– 177.
92. V. Augugliaro, A. Bianco, J. Cáceres, E. Garcia, A. Irico, V. Loddo, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, E. Pramauro. Photocatalytic oxidation of acetonitrile in aqueous suspension of titanium dioxide irradiated by sunlight. *Advances in Environmental Research*, 8. 329-335. (2004).
93. F. Abramovic Biljana, B. Anderluh Vesna, S. Topalov Andelka, F. Gaál Ferenc, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 3-amino-2-chloropyridine, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, (2004), 213-221.
94. T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, N. Serpone, H. Hidaka. Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42. 13-24. (2003).

95. S. Gelover, T. Leal, E. Bandala, A. Román, A. Jimene, C. Estrada. Catalytic photodegradation of alkyl surfactants. *Water Science & Technology*, 42. 101-106. (2000).
96. S. Devipriya, S. Yesodharan. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86. 309-348. (2005).
97. J. Araña, C. Garriga, C. Fernández, J. Herrera, J. Ortega, J. Rodríguez, J. Pérez. Combining TiO₂ photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides. *Chemosphere*, 71. 788-794. (2008).
98. K. Osathaphan, B. Chucherdwatanasak, P. Rachdawong, V. Sharma. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous titanium dioxide suspensions: Effect of ethylene diamine tetraacetate. *Solar Energy*, 82. 1031-1036. (2008).
99. K. Chiang, R. Amal, T. Tran. Photocatalytic degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. *Advances in Environmental Research*, 6. 471-485. (2002).
100. A. Martínez, S. Obregon. Synthesis and characterization of nanoparticles of α -Bi₂Mo₃O₁₂ prepared by coprecipitation method: Langmuir adsorption parameters and photocatalytic properties with rhodamine B. *Solid State Sciences*, 11. 829-835. (2009).
101. A. Martínez, D. Sánchez, E. López. Synthesis and characterization of WO₃ nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under visirradiation. *Solid State Sciences*, 12. 88-94. (2010).
102. R. Ziolli, W. Jardim. Photochemical transformations of watersoluble fraction (WSF) of crude oil in marine waters: A comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO₂ using GC-MS and UVF. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155. 243-252. (2003).
103. M. Auria, L. Emanuele, R. Racioppi, V. Velluzzi. Photochemical degradation of crude oil: Comparison between direct irradiation, photocatalysis and photocatalysis on zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 164. 32-38. (2009).
104. X. Domenech, W. Jardim, M. Litter. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea. Documentos CIEMAT. (2004).
105. A. Fujishima. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, no. 14. 2664-2672. (2007).
106. S. Braslavsky. Glossary of terms used in photochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 79. 293-465. (2007).
107. A. Fujishima, A. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238. 37-38. (1972).
108. M. Skocaj, M. Filipic, J. Petkovic, S. Novak. Titanium dioxide in our everyday life. *Radiology and Oncology*, 45. 227-247. (2011).
109. W. Zhang, L. Zou. Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment. A review. *Applied Catalysis A: General*, 371. 1-9. (2009).
110. F. Bruna. Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos. Córdoba: s.n. (2010).
111. V. Drits. *Clay. Clay. Miner.* Vol. 35. 401-404 (1987)
112. V. Brei, V. Melezhyk, M. Starukh, I. Oranskaya. *Micropor. Mesopor. Mator.* Vol. 113. 411-417. (2008).
113. S. Miyata. *Clay. Clay. Miner.* Vol. 23. 369-375. (1975).
114. T. Sato. Preparation and chemical properties of magnesium aluminium oxide solid solutions. *Reactivity of solids*. (1986).
115. S. Miyata. *Clay. Clay. Miner.* Vol. 23. 431-445. (1975).
116. M. Herrero. *Nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos con hidróxidos doble laminares*. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. Salamanca. 22-49. (2008).

Bibliografía | Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.

117. D. Skoog, J. Leary, F. Holler. Principios de análisis instrumental (libro), 5^o ed. McGraw-Hill. (1998).
118. S. Kannan, A.Dubey, J. Knozinger. Catal. Vol. 231. p. 381-392. (2005).
119. Z. Shiwei, Q. Zhenging, S. Tao, X. Jinguang y X. Chuanhai. Appl. Clay. Sci. Vol. 53. p. 627-633. (2011).
120. M. Lagnamayee y K. Parida. Sep. Purif. Technol. Vol. 91. p. 73-80. (2012).



ANEXOS

Degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo usando hidrotalcitas activadas como catalizadores.



DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES DE DIFUSIÓN, DIVULGACIÓN Y ESTANCIAS

1. Poster con el tema: “Adsorción de colorantes en solución acuosa con hidróxidos dobles laminares” en el 5to. Simposio mexicano en biorrefinerías y desarrollo sustentable y 6to. Congreso de materiales y procesos sustentables; en la universidad de Guanajuato el 5 de septiembre del 2017.
2. Participación en el Stand de ingeniería ambiental instalado en la “VI Feria Universitaria de Ingenierías” el 18 de septiembre del 2017.
3. Apoyo en la organización del V Congreso Latinoamericano de fotocatalisis, foto electroquímica y fotobiología lacp3 2017 que se llevó a cabo del 24 al 28 *de septiembre de 2017* teniendo como sede la universidad de Guanajuato.
4. Asistencia al taller: “Tecnologías Avanzadas de Oxidación/Reducción para tratamiento de aguas, aire y suelos” impartido por la Dra. Dra. Marta I. Litter los días 25- 26 de septiembre con una duración de 12 horas en el marco del V Congreso Latinoamericano de fotocatalisis, foto electroquímica y fotobiología lacp3 2017
5. Ponencia con el tema: “Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de aguas residuales”, en la Feria ambiental 2017 llevada a cabo el 30 de octubre del 2017 en la división de ingenierías de la universidad de Guanajuato campus Guanajuato
6. Estancia académica en la Universidad Autónoma Metropolitana de la ciudad de México del 06 de noviembre al 07 de diciembre del presente año.
7. Poster: HIDROTALCITAS ACTIVADAS PARA LA ADSORCIÓN DE COLORANTE ROJO CONGO; en el día mundial del agua; llevado en la división de ingenierías de la universidad de Guanajuato campus Guanajuato, 21 marzo del 2018.

