



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“EVALUACIÓN DE HIDRÓXIDOS DOBLES
LAMINARES MULTIMETÁLICOS EN LA
FOTODEGRADACIÓN DEL ÁCIDO 2,4
DICLOROFENOXIACÉTICO”**

TESIS

Licenciatura en Ingeniería en materiales

Presenta:

Edwin Jair Domínguez Hernández

Directores de Tesis:

Dr. Manuel Sánchez Cantú

Dr. Jaime Sánchez Valente

Puebla, Pue. Septiembre de 2021

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer principalmente a Dios y a la Virgen por permitirme haber ingresado y egresado de la universidad en donde tanto desee estudiar mi carrera. Por iluminarme en todo este tiempo para poder llegar a este punto y en todo lo que viene.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla en donde aprendí cosas maravillosas, tanto académicas como personales. A mis docentes, quienes siempre estuvieron dispuestos a resolver mis dudas, a mis mejores amigos quienes juntos formamos una familia durante todos estos años lejos de casa, a mi asesor de universidad el Dr. Manuel Sanchez Cantú, quien, a pesar de la distancia, siempre estuvo dispuesto a ayudarme cuando lo necesité y creyó en mi para llevar a cabo este proyecto en un lugar importante para él, en el cual tuve la oportunidad de estar.

Jamás olvidaría mencionar al Instituto Mexicano del Petróleo, quien a pesar de no tener en su momento algún programa para tesis, me abrió las puertas de sus increíbles laboratorios y por supuesto estoy tan agradecido con sus especialistas a quien tanto admiro como lo es el Dr. Armendariz, la Dra. Lulú, la Maestra Andrea, el Dr. Quintana, el Dr. Juan y Dianita en Uv-vis, a la secretaria Isabelita por siempre estar dispuesta a ayudarme en todo el papeleo y, como no, a mis becarias y a los técnicos tocayito y don Jorge (parejita) por quien muchos sonreímos y nos podemos desestresar por su gran humor.

También al Dr. Tzompantzi, quien me enseñó como realizar parte de mi trabajo en los laboratorios de fotocatalisis de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa (UAM-I) y siempre me dedico de su tiempo.

A mi asesor de tesis en el IMP, quien me inspiró, ayudó, enseñó, se convirtió en un gran amigo y alguien a quien admiro mucho tanto por su recorrido académico como por la gran persona que es, gracias Dr. Jaime Sánchez Valente, ¡gracias!

El agradecimiento más grande es a mis padres, hermanos y familia en general. Gracias por tanto esfuerzo que han hecho para ayudarme a cumplir uno de

mis más grandes sueños. Por estar ahí cada vez que me sentía solo o sin ganas de seguir. Por hacer posible el mantener otro hogar y por sus miles aplausos en cada logro que obtuve. Gracias papá, gracias mamá, gracias hermano y gracias hermana por acompañarme en este proceso y escucharme, aunque sé que no me entendían nada de lo que decía y gracias abuelito Chucho por presumirme frente a sus amigos.

También, al programa VIEP- BUAP por la ayuda para poder realizar parte del término de mi servicio social en la facultad de medicina de la BUAP y con esto darme cuenta de que me gusta la investigación.

De igual manera al CONACYT por la beca otorgada como ayudante de investigador SNI III.

A todos ustedes, gracias.

ÍNDICE GENERAL

<i>AGRADECIMIENTOS</i>	2
<i>RESUMEN</i>	7
<i>INTRODUCCIÓN</i>	8
<i>HIPÓTESIS</i>	10
<i>OBJETIVOS</i>	10
OBJETIVO GENERAL.....	10
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
CAPÍTULO 1	11
ESTADO DEL ARTE.....	11
1.1 <i>AGRICULTURA Y PESTICIDAS</i>	12
1.1.1 PROBLEMATICA.....	12
1.1.2 PESTICIDAS Y ACIDO 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO	13
1.2 <i>MÉTODOS DE ACCIÓN</i>	16
1.2.1 FOTOCATÁLISIS.....	18
1.2.2 FOTODEGRADACION DE CONTAMINANTES CON HDL	20
1.3 <i>HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL)</i>	23
1.3.1 ANTECEDENTES HISTORICOS	23
1.3.2 ESTRUCTURA DE LOS HDL	24
CAPÍTULO 2	29
EXPERIMENTAL.....	29
2.1 <i>SÍNTESIS DE LOS MATERIALES</i>	30
2.1.1 MATERIALES.....	30
2.1.2 EQUIPO PARA SINTETIZAR HDL	30
2.1.3 SINTESIS DE LOS MATERIALES HDL.....	30
2.1.4 CALCINACIÓN DE LOS HDL	32
2.2 <i>CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES</i>	33
2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	33
2.2.2 FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	34
2.2.3 ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA	34
2.2.4 ANÁLISIS TEXTURALES	34
2.2.5 ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	34
2.2.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER	35
2.3 <i>EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES</i>	35
2.3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN	35
2.3.1.1 FOTÓLISIS	35
2.3.1.2 ADSORCIÓN	36
2.3.1.3 FOTOCATÁLISIS.....	37

2.3.2.1 CURVA DE CALIBRACIÓN.....	39
CAPÍTULO 3	41
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1 <i>CARACTERIZACIÓN DE LOS HDL</i>	42
3.1.1 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	42
3.1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	43
3.1.3 BANDA PROHIBIDA O BRECHA DE ENERGÍA ENTRE LAS BANDAS (BAND GAP) 44	
3.1.4 ANÁLISIS TEXTURALES	46
3.1.5 EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES.....	48
3.1.5.1 FOTÓLISIS.....	48
3.1.5.2 ADSORCIÓN Y FOTODEGRADACIÓN DEL 2,4-D.	49
3.1.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	51
CONCLUSIONES	54
BIBLIOGRAFIA.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Estructura química del ácido 2,4 diclorofenoxiacético.....	15
Figura 1.2.- Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea.	19
Figura 1.3.- Representación de la estructura de la brucita.	24
Figura 1.4.- Representación de la estructura de la Hidrotalcita.	25
Figura 2.1.- Representación de un reactor para sintetizar HDL.	31
Figura 2.2.- Representación del equipo experimental para las pruebas fotocatalíticas.	37
Figura 2.3.- Grafica de curva de calibración.	40
Figura 3.1.- Patrones de difracción de los HDL sintetizados en este trabajo.	42
Figura 3.2.- Graficas F(R) vs eV para el cálculo del band gap.	45
Figura 3.3.- Isotermas de absorción-desorción de nitrógeno a -196°C.	46
Figura 3.4.- Distribución de poro de los HDL.	47
Figura 3.5.- Fotólisis con ácido 2,4-D	48
Figura 3.6.- Concentración vs Tiempo	49
Figura 3.7.- Espectro IR del HDL NiCoAl sin calcinar y calcinado.....	52
Figura 3.8.- Espectro IR del HDL NiFeAl sin calcinar y calcinado.	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.- Porcentaje de la longitud de los ríos y superficie de los lagos evaluados donde se han observado efectos ecológicos negativos.	12
Tabla 1.2.- Porcentajes de la naturaleza del contaminante en ríos y lagos.	13
Tabla 1.3.- Propiedades generales del 2,4-D	14
Tabla 1.4.- Investigaciones realizadas, usando irradiación de luz UV y luz visible para la fotodegradación del ácido 2,4-D.	21
Tabla 1.5.- Cationes con sus respectivos radios iónicos, considerando coordinación octaédrica, que forman estructuras de HDL.	25
Tabla 2.1.- Reactivos utilizados en este trabajo.	30
Tabla 2.2.- Datos obtenidos por espectroscopia Uv-vis para obtener una curva de calibración.....	39
Tabla 3.1.- Parámetros de celda unitaria y tamaños promedio de cristal.....	43
Tabla 3.2.- Composición química de los HDL.....	44
Tabla 3.3.- Valores del band gap	45
Tabla 3.4.- Valores de análisis texturales.	47
Tabla 3.5.- Porcentaje de eliminación de 2,4-D.	50

RESUMEN

En este trabajo de tesis, se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de dos materiales hidróxidos dobles laminares NiCoAl y NiFeAl mediante el método de coprecipitación con una relación molar de 3. Se evaluó la capacidad catalítica de los sólidos en su estructura original (hidrotalcita) y también calcinados (óxidos mixtos) para su uso en la adsorción y fotodegradación del ácido 2,4 diclorofenoxiacético.

Los materiales se caracterizaron con difracción de rayos x (DRX), fluorescencia de rayos x (FRX), espectroscopia Uv-vis de reflectancia difusa, fisisorción de N₂ a -196°C (análisis texturales), espectroscopia Uv-vis (Uv-vis) y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR). En el caso de DRX se corroboró la obtención de la estructura tipo hidrotalcita en ambos materiales y con la caracterización de FRX se aseguró una relación molar de 3. A su vez, por la adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C se observó que las muestras presentaron áreas específicas entre 120-160 m²/g. Por otro lado, la obtención del band gap con ayuda de espectroscopia Uv-vis de reflectancia difusa arrojó valores de materiales semiconductores desde 1.44-1.82 eV. La variación de la composición del contaminante tratado se observó caracterizando una alícuota correspondiente a cada hora durante 5 horas de radiación con luz Uv y esto fue seguido por espectroscopia Uv-vis. Para asegurar que fue degradación y no absorción del contaminante, se evaluaron los sólidos recuperados con IR.

Todos estos ensayos conllevaron a observar que el catalizador, tanto en su estructura original tipo hidrotalcita como en la estructura colapsada (óxidos mixtos), tienen actividad fotocatalítica con estas composiciones, degradando hasta el 63% en cinco horas.

INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de los tiempos, el ser humano ha requerido de tecnologías para cubrir sus distintas necesidades, destacándose entre ellas la alimentaria. En este sentido, el asegurar el abasto continuo y suficiente de alimentos para satisfacer una población que día a día va en crecimiento ha sido prioritario. Este abasto se ha logrado desarrollando tecnologías que permiten a los campos agrícolas tener cultivos de elevados rendimientos.

Entre los métodos necesarios para tener grandes rendimientos en los cultivos se encuentra la eliminación de la maleza, ya sea de manera manual o bien con la ayuda de productos químicos, tales como los herbicidas.

En este contexto, la absorción de los herbicidas puede llevarse a cabo a través de la piel, la boca, los ojos y la nariz; generando distintos síntomas de acuerdo con el tipo de pesticida. Algunos ejemplos son: dolor en el pecho, dificultad para respirar, sudor excesivo, dolor muscular, calambres, dolor de cabeza, mareos, aumento de secreciones de ojos, nariz y boca, náuseas, vómito y diarrea.

El ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) es uno de los herbicidas más usados en el mundo ya que desde que su patente concluyó, muchas empresas se han dedicado a manufacturarlo, aumentando sus niveles, debido a su alto impacto en la industria. Este producto está considerado como contaminante de aguas subterráneas y mares. También es carcinógeno y neurotóxico y causa daños al hígado, a los riñones, a los músculos y al tejido cerebral. Si existiera absorción a través de la piel y hubiera un consumo oral entre 100 a 300 mg/Kg de peso corporal, podría causar la muerte.

Se han llevado a cabo diversos tratamientos en la industria para reducir los niveles de contaminación de pesticidas en el medio ambiente, entre los cuales destacan: cloración, aeración, coagulación, intercambio de iones, uso de carbón activado, ozonización, membranas, oxidación avanzada (que han logrado remover más del 80%), entre otros.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo consistió en evaluar la degradación del ácido 2,4 diclorofenoxiacético utilizando el proceso avanzado de oxidación

llamado fotodegradación heterogénea usando como fotocatalizadores a hidróxidos dobles laminares (HDL), debido a que es posible modular su composición química sin perder su estructura; permitiendo controlar sus propiedades fisicoquímicas favoreciendo así una eliminación más eficiente del ácido 2,4 diclorofenoxiacético.

HIPÓTESIS

La incorporación de distintos iones metálicos permitirá modular las propiedades fisicoquímicas de los hidróxidos dobles laminares permitiendo la degradación del ácido 2,4 diclorofenoxiacético.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Emplear hidróxidos dobles laminares multimetálicos para la degradación del ácido 2,4 diclorofenoxiacético.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar hidróxidos dobles laminares con distintos cationes.
- Caracterizar los materiales obtenidos por distintas técnicas fisicoquímicas.
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de los materiales en la degradación del ácido 2,4 diclorofenoxiacético.

Capítulo 1

ESTADO DEL ARTE

1.1 AGRICULTURA Y PESTICIDAS

1.1.1 PROBLEMATICA

La agricultura es la principal actividad donde se emplean los recursos de agua dulce debido a que utilizan un promedio mundial del 70 por ciento de todos los suministros hídricos superficiales.

La agricultura es causa y víctima al mismo tiempo de la contaminación de los recursos hídricos. Es causa por la descarga de contaminantes y sedimentos en las aguas superficiales y/o subterráneas por sus diferentes usos como salinización, anegamiento, etc. y es víctima ya que se usan aguas residuales, aguas superficiales y subterráneas para regar los cultivos, provocando que se transmitan enfermedades a los consumidores y trabajadores agrícolas [1].

Para conocer el tipo de contaminantes que afectan a los campos agrícolas se realizaron estudios en distintas fuentes; uno de ellos fue hecho por US-EPA en 1994 en donde se encontró que la agricultura es el principal problema en relación con las fuentes no localizadas de descarga de aguas (Tabla 1.1). El estudio trató sobre la clasificación de las fuentes de deterioro de la calidad del agua en los ríos, lagos y estuarios. Los datos se midieron de acuerdo con su extensión en cada fuente y no suman 100% ya que más de un contaminante o fuente puede dañar un segmento de río, lago o estuario.

Tabla 1.1.- Porcentaje de la longitud de los ríos y superficie de los lagos evaluados donde se han observado efectos ecológicos negativos.

Fuente de contaminación	Ríos (%)	Lagos (%)
Agricultura	72	56
Fuentes localizadas municipales	15	21
Alcantarillas de agua de lluvia/escorrentía urbana	11	24
Extracción de recursos	11	-
Fuentes localizadas industriales	7	-
Silvicultura	7	-
Modificación hidrológica/del hábitat	7	23

Descarga de aguas residuales in situ	-	16
Modificación del caudal	-	13

Para asegurarse del tipo de contaminante, también realizaron un estudio sobre la naturaleza de este en dichas fuentes (Tabla 1.2).

Tabla 1.2.- Porcentajes de la naturaleza del contaminante en ríos y lagos.

Naturaleza del contaminante	Ríos (%)	Lagos (%)
Entarquinamiento (sedimentos)	45	22
Nutrientes	37	40
Agentes patógenos	27	-
Plaguicidas	26	-
Enriquecimiento orgánico DO	24	24
Metales	19	47
Productos químicos orgánicos prioritarios	-	20

En la Tabla 1.2 se puede observar que los plaguicidas están situados en las primeras 4 categorías que son las más asociadas con la agricultura [2]. Esto mismo ocurre en otros países tales como México en donde se encontraron concentraciones en el sistema lagunar San Ignacio-Navachiste-Macapule, de 0.01897 µg/L en sedimento y 0.07569 µg/L en drenajes con sustancias como endrín, metoxicloro y heptacloro [3]. Otro ejemplo es un estudio en Sinaloa, México sobre la contaminación de plaguicidas en dos zonas agrícolas que demostró concentraciones en ríos, drenajes y norias de la zona agrícola de referencia, de atrazina y desetilatrazina entre 4.62 y 15.01 µg/L y 6.23 y 30.23 µg/L, respectivamente. [4]

1.1.2 PESTICIDAS Y ACIDO 2,4 DICLOROFENOXIACÉTICO

Los pesticidas y los plaguicidas son sustancias que se utilizan para matar, repeler o controlar ciertas formas de vida vegetal o animal que son considerados como plagas. Los pesticidas incluyen herbicidas que sirven para destruir o controlar malas hierbas y vegetación no deseada, insecticidas para controlar las variedades

de insectos, fungicidas usados para controlar el crecimiento de hongos y moho, desinfectantes para evitar la propagación de bacterias y compuestos utilizados para controlar ratas y ratones. Estos se pueden encontrar en gases, sólidos y líquidos y su aplicación es directamente sobre la tierra del cultivo antes de que crezcan las plantas como preemergencia o bien sobre los cultivos cuando las plantas han crecido como post-emergencia [5].

El contacto con pesticidas puede ser a través de la piel, la boca, los ojos y la nariz. Un gran número de personas tiene contacto con los pesticidas en sus trabajos (campo y bodega), en casa y en la comida contaminada. Muchas veces los trabajadores agrícolas pueden llevar pesticidas involuntariamente a su hogar en donde los familiares pueden ser expuestos [6].

La principal utilidad de los herbicidas es el control de plantas indeseables, tal es el caso del herbicida llamado ácido 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4-D), que es un material que se utiliza en los campos agrícolas, en pastizales, manejo forestal, situaciones de hogar y jardín, y para el control de maleza acuática en lagos y estanques. [7, 8]

El 2,4-D es un herbicida que mata las plantas cambiando la forma en que crecen ciertas células, viene en varias formas químicas incluyendo sales, ésteres y en ácido. Su toxicidad depende de su forma y afecta al medio ambiente y genera impactos mayores a los peces. [9]

A continuación, [10] se muestran las características generales correspondientes al herbicida ácido 2,4-D (Tabla 1.3), mientras que la estructura química se puede observar en la Figura 1.1:

Tabla 1.3.- Propiedades generales del 2,4-D

Propiedades generales	
Fórmula química	$C_8H_6Cl_2O_3$
Número CAS	94-75-7.
Masa molar	221.04 g/mol.
Apariencia	blanco o amarillo.
Punto de fusión	140,5 °C.

Punto de ebullición	160 °C.
Solubilidad en agua	900 mg/L.
Densidad relativa de vapor	7.6.

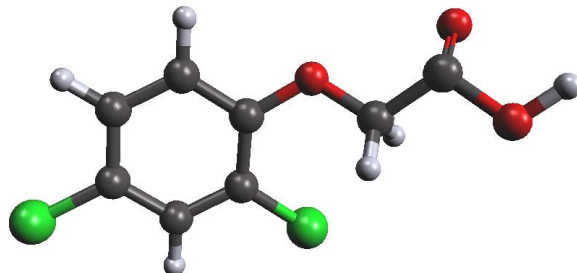


Figura 1.1.- Estructura química del ácido 2,4 diclorofenoxiacético.

El ácido 2,4-D es miembro de la familia de herbicidas fenoxi o cloro-fenólicos. Se manufactura con ácido cloro-acético y 2,4-diclorofenol. Su proceso crea varios contaminantes incluyendo isómeros, monoclorofenol y otros policlorofenoles y sus ácidos.

Su historia se centra en épocas de guerra. El origen de la producción industrial del 2,4-D está ligada a la investigación militar secreta para ser empleada como arma química durante la segunda guerra mundial y fue parte del llamado agente naranja; el cual más de 43 millones de litros, en menos de 8 años, fueron rociados constituyendo la mayor campaña de guerra química nunca empleada en la historia [11].

Dado que la guerra terminó y los componentes del agente naranja fueron prohibidos, el ácido 2,4-D comenzó a manufacturarse en 1945 por la empresa Dow trayendo consigo el control de la maleza beneficiando a distintos sectores alimenticios.

Sin embargo, el ácido 2,4 diclorofenoxiacético tiene sus desventajas, pues debido a su alto impacto en la industria y a sus ya varios años cumplidos desde que su patente concluyó, muchas empresas se han dedicado a manufacturarlo aumentando los niveles de este [12-14].

Se ha encontrado que causa daños al hígado, a los riñones, a los músculos y al tejido cerebral. Si el consumo oral es entre 100 a 300 mg/Kg de peso corporal y la absorción a través de la piel se cumple puede causar la muerte [8, 10].

En un intervalo de toxicidad por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), el 2,4-D ocupa de la clase I a la clase III, en donde el intervalo es de I a IV y la clase I es el nivel más tóxico [12].

1.2 MÉTODOS DE ACCIÓN

Para reducir la contaminación de suelos y aguas mencionadas anteriormente, se han buscado diversas actividades para lograrlo, entre estas destacan los movimientos sociales y políticos que dan salida a proyectos científicos.

En los países industrializados los herbicidas se aplican sobre el 85-100% de todos los cultivos principales [15]. Para el uso del 2,4-D, el valor máximo admisible es de 30 µg/L, indicando la medida para tomar acciones necesarias y degradar el contaminante.

La EPA de Estados Unidos, estableció el nivel máximo de 2,4-D en no más de 70 microgramos de 2,4-D por litro de agua potable [16]. Debido a que la ingesta diaria de un adulto de agua potable es de 70 ppb, se ha reducido a 7 ppb por el departamento de Minnesota para aumentar la protección de infantes ya que estos consumen cerca de seis veces más que un adulto [17]. En Córdoba se prohibió el uso de formulaciones en éster del 2,4-D en 2016 [18], Estados Unidos restringió usar el 2,4-D en el agua directamente, mientras que Canadá por su lado anuló usar el 2,4-D en tratamientos de césped y Brasil privó los herbicidas compuestos por la sal dimetilamina del ácido 2,4-D [8].

En la industria también se han llevado diversos tratamientos para reducir los niveles de contaminaciones de pesticidas en el medio ambiente, entre los cuales destacan: cloración, aeración, coagulación, intercambio de iones, carbón activado, ozonización, membranas, oxidación avanzada, entre otros. En lo que respecta al 2,4-D se han utilizado tratamientos como intercambio de iones que por datos obtenidos muestran que su reducción por este método es muy escasa, carbón

activado, ozonización y procesos avanzados de oxidación, tratamientos que han logrado remover hasta el 80% del contaminante [19].

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Estos involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente radical hidroxilo (HO^\cdot), el cual puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida luz solar) o por otras formas de energía y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [19].

Para un proceso de oxidación existe el método de “oxidación húmeda”. En éste, las reacciones de oxidación tienen lugar a temperaturas y presiones comprendidas entre 150 y 320 °C y 0.5-20 MPa, lo cual hace de este método un tratamiento no muy usado debido a los elevados costos del proceso y a los problemas de seguridad que conllevan las extremas condiciones de operación aplicadas (presión y temperatura) [20].

Cabe hacer mención que la presencia de un catalizador en las reacciones de oxidación húmeda produce una notable mejora en la eficiencia del proceso de oxidación. Según la IUPAC, un catalizador es: “una sustancia que modifica la velocidad de una reacción sin modificar la variación de energía libre de Gibbs global de la misma”. El catalizador proporciona una mayor velocidad de reacción con lo cual atribuye una disminución de temperatura y presión de operación bajo las cuales la mayoría de los materiales empleados para la construcción de los reactores son susceptibles de sufrir roturas a medio-largo plazo por estrés térmico [21].

Un catalizador en una reacción de oxidación da el nombre al término “oxidación húmeda catalítica” y esta puede emplearse tanto como pretratamiento de la corriente contaminada antes de un tratamiento biológico en un proceso o como un proceso de completa destrucción de los contaminantes.

A su vez, existe la catálisis homogénea y heterogénea. La primera implica complejos y sales metálicas, las cuales son sales solubles de metales de transición como sales de cobre, hierro, manganeso, etc. y la catálisis heterogénea implica metales nobles y óxidos metálicos soportados. Los catalizadores pueden presentarse en formas distintas y existe gran variedad de ellos [22].

Entre estos, se encuentran las arcillas, que han sido ampliamente estudiadas debido a que pueden sintetizarse en el laboratorio y presentan aplicaciones catalíticas. Como ejemplo, se encuentran las arcillas aniónicas (también conocidas como hidróxidos dobles laminares (HDL) y, en algunos casos como compuestos del tipo hidrotalcita) que están formadas por láminas de hidróxidos con aniones y moléculas de agua entre ellas [23]. Son nombradas según su composición y simetría de los minerales que la componen ya que están formadas por hidróxidos mixtos laminares y en el espacio interlaminar se encuentran aniones intercambiables [24].

Los HDL han sido utilizados en distintos estudios para remover herbicidas en suelos y aguas. Son excelentes materiales para adsorber contaminantes, y en presencia de luz UV pueden degradarlos.

Algunos estudios sobre materiales del tipo hidrotalcita han mostrado que existen materiales binarios, terciarios y hasta cuaternarios dependiendo de la incorporación de dos, tres y hasta cuatro cationes. En ciertos estudios que se presentaron óxidos provenientes de HDL binarios y ternarios, las ternarias mostraron mayor porcentaje de oxidación; tal es el caso de *Alejandro et al.*, donde prepararon óxidos provenientes de HDL binarios y ternarios (CuAl, NiAl y CuNiAl) para la oxidación de fenol en donde se muestra que la mayor actividad catalítica es para los óxidos ternarios [25]. *Mantilla et al.* probaron óxidos de ZnAl y ZnAlFe en la fotodegradación de fenol y cresol, demostrando que ZnAl tiene una quinta parte de actividad catalítica en comparación con ZnAlFe [26]. *Katuska et al.* degradaron fenol con óxidos provenientes de HDL (MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl) en un proceso de foto-fenton solar y también demostraron que las ternarias tienen mayor actividad catalítica que las binarias [27].

1.2.1 FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis heterogénea (FH), surgió como parte de los procesos avanzados de oxidación (PAOs) y actualmente es considerada como una disciplina de alto impacto debido a la participación y enriquecimiento mutuo entre especialistas en distintos ámbitos tales como fotoquímica, electroquímica, química analítica, toxicología, radioquímica, ciencia de materiales y por supuesto, la catálisis. [28]

La FH se basa principalmente en la generación de radicales hidroxilos por medio de las reacciones de óxido-reducción que ocurren en la superficie de un catalizador debido a la acción de la luz UV o visible y la presencia de un agente oxidante como lo es el oxígeno que se encuentra presente en el aire.

Cuando un semiconductor particular es irradiado con luz natural o artificial con fotones cuya energía igual o mayor que su energía de banda prohibida (E_g , diferencia de energías entre el mínimo de la banda de conducción E_c y el máximo de la banda de valencia E_v en un semiconductor), se promueve la excitación de electrones de la banda de valencia, los cuales son transferidos hacia la especie reducible que se encuentran en la banda de conducción en el mismo catalizador. A medida que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable se desencadena la formación de pares hueco-electrón (h^+, e^-); de esta manera, el flujo neto de los electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado y generará reacciones de óxido-reducción que provocan la degradación y mineralización de la sustancia tratada. [29] En la figura 1.2, se esquematizan los procesos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética.

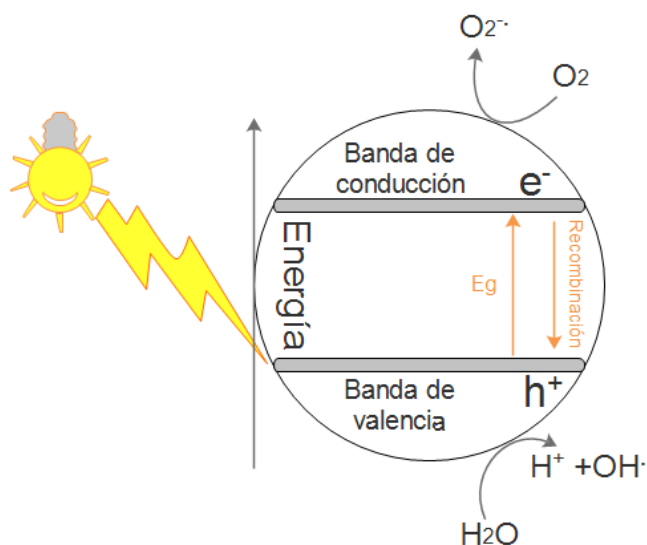


Figura 1.2.- Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea.

Entre el sólido excitado y la solución esta una región interfacial, aquí tiene lugar la reacción de destrucción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador (sólido) sufra cambios químicos.

1.2.2 FOTODEGRADACION DE CONTAMINANTES CON HDL

Científicos y centros de investigación han aumentado desde hace varios años la posibilidad de eliminar el 2,4-D del medio ambiente, pero han tenido inconvenientes en sus procesos debido al costo, a la manufactura de sus productos, y su ineficiencia para eliminar los contaminantes y sus derivados. También se ha estudiado la remoción de estos contaminantes tanto a nivel laboratorio, como en el campo (aire libre). Se han realizado métodos para eliminar el 2,4-D en suelos y agua como volatilización, fotodegradación, degradación microbiana, adsorción y descomposición química.

En el caso del método de fotodegradación se ha encontrado que el 2,4-D se degrada rápidamente en la luz solar en condiciones de laboratorio, pero rara vez se ha demostrado su eficiencia en el campo [30]. También, se han encontrado buenos resultados en cuanto a la remoción del 2,4-D en laboratorio irradiando con lámpara ultravioleta en el laboratorio, pero concluyeron que los niveles suficientes de radiación ultravioleta de la luz solar no son probables en el campo. Además, se informó que las tasas de degradación de 2,4-D en los suelos se mantuvieron relativamente constantes con y sin luz solar, lo que algunos creen que la fotodegradación no es un proceso importante en el campo. [30]

Sin embargo, dichos estudios no han usado concentraciones altas del 2,4-D por lo que pueden ser otros factores por los que se eliminó o no se eliminó el contaminante. En algunos estudios se han esforzado usando irradiación UV junto con fotocatalizadores como lo son: dióxido de titanio, quelatos de Fe (III). Oxidación por foto-fenton, metal ftalocianinas, carbones activados e hidróxidos dobles laminares [31] y se han obtenido buenos resultados. Algunos trabajos se encuentran en la tabla 1.7.

Tabla 1.4.- Investigaciones realizadas, usando irradiación de luz UV y luz visible para la fotodegradación del ácido 2,4-D.

Catalizador	Condiciones experimentales	Resultados reportados
MoO ₃ (3%) cargado sobre nanopilares sintetizados por precipitación hidrotérmica. Fase pura ortorrómbica de α-MoO ₃ con nanopartículas de 15-21 nm dispersadas en superficie de ZnO NRs.	2,4-D (20mg/L). ZnO 250 ml en reactor. El PH=7. Irradiación bajo 55W con lámpara fluorescente compacta (intensidad de la luz 14,500 lx). Catalizador 1 g/L.	Velocidad de degradación: 0.0452/min. La alta actividad fotocatalítica atribuida al alto rendimiento cuántico basado en el rol cooperativo entre los bicomponentes de MoO ₃ y ZnO NRs. [32]
N-dopado con TiO ₂ (5%) preparado por sol-gel y método sonoquímico (Eg 3.00 y 2.95 eV, respectivamente).	2,4-D (40 mg/L). Lámpara de Gal ₃ con 250W (400-700 nm). Reactor de vidrio (100 ml). Catalizador 0.1 g/l. t. irradiación por 2 h.	Valores de degradación de 76 y 83% obtenidos por 5% de N-TiO ₂ . [33]
Óxidos mixtos de ZnO dopado con 5% de Fe ₂ O ₃ sintetizados por sol-gel.	2,4-D (10 mg/L). Lámpara Xenón (λ=290-800 nm, 30 W/m para irradiación UV). Foto-reactor de vidrio Pyrex (600 mL). t. irradiación por 300 min., temperatura ambiente. Catalizador 0.5g/L.	100% degradado, pero no mineralizó en un nivel favorable. Formación de productos como ácido acético, ácido fórmico y ácido oxálico por la reacción. [34]

Los Hidróxidos dobles laminares (HDL) han tenido en las últimas décadas amplias investigaciones principalmente por sus propiedades como catalizadores. En un estudio realizado sobre adsorción y fotodegradación del 2,4-D y fenol por un HDL de Mg-Zn-Al se observó una degradación fotocatalítica inicial del 97% de 1.45 mmol/L, con 1g de HDL calcinada por litro, y esta se llevó por completo a cabo en 9 h irradiando con una lámpara de luz UV. [31]

Se ha mencionado que la actividad fotocatalítica se puede mejorar con ciertas modificaciones en la estructura de los HDL cambiando su relación M^{2+} / M^{3+} y la naturaleza catiónica. Y aún más para ser un catalizador frágil a la fotodegradación bajo luz visible, se deben cambiar los aniones. La actividad fotocatalítica se puede demostrar por la base de la sinergia entre el tamaño medio de los cristalitos, la meso-porosidad bien definida con una distribución estrecha y regular del tamaño de poros y la energía de band gap. [35]

Por ende, en este trabajo se estudió la capacidad de fotodegradación de los hidróxidos dobles laminares multimetálicos (NiCoAl; níquel, cobalto, aluminio y NiFeAl; níquel, hierro, aluminio) para degradar el herbicida llamado ácido 2,4 diclorofenoxiacético, tomando en cuenta que, en estudios pasados, los materiales ternarios tuvieron mayor desempeño catalítico que los binarios.

Los metales que se ocuparon en este trabajo fueron seleccionados principalmente por su radio iónico y por sus propiedades como catalizadores; El Ni es un metal económico en comparación de otros metales como Pt, Pd, Rh y Ru, y se sabe que es un excelente catalizador para la síntesis de la producción de gas y para la formación de carbón [36]. Este se encuentra en el intervalo del tamaño de los radios iónicos para la sustitución de cationes en la estructura de un HDL.

Los catalizadores de cobalto han sido empleados para diferentes reacciones donde se involucran transformaciones de hidrocarburos [37, 38], procesos de oxidación total y selectiva, entre otros [39]. La estructura electrónica, la estabilidad de su par redox y su alta actividad en el rompimiento de enlaces C-C hacen del cobalto una fase activa bastante promisoría para diversas reacciones catalíticas.

Las propiedades del cobalto son fuertemente afectadas por la naturaleza del soporte en el que se encuentre, la temperatura de calcinación y la carga [40].

El Fe es un material comercial y ha sido usado para degradar contaminantes con luz visible, sin embargo, al ser incorporado dentro de la estructura de los HDL es más eficiente tomando en cuenta que llega a tener un band gap pequeño, una buena distribución de tamaño de poro [35] y tamaño de cristal pequeño que facilita la transferencia de electrones a la superficie [41]. El Fe es un metal de transición con un tamaño de radio iónico dentro del intervalo para incorporarse en la estructura de los HDL.

1.3 HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL)

1.3.1 ANTECEDENTES HISTORICOS

Cerca de 1842, fue hallado en Suecia un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio mineral al que denominaron hidrotalcita y poco tiempo después descubrieron un mineral semejante, que en lugar de aluminio contiene hierro, al que denominaron piroaurita. Posteriormente, los miembros de esta familia de compuestos naturales isoestructurales comenzaron a ampliarse. La primera fórmula exacta de la hidrotalcita, $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, fue reportada en 1915 por el profesor E. Manasse, quien supuso que los carbonatos son esenciales para la existencia de este tipo de estructura [42].

En 1942, Feitknecht sintetizó una serie de compuestos hidrotalcíticos a los que denominó “doppelschichtstrukturen” (estructuras de doble lámina) [43] y reportó la formación de estos minerales mediante la adición de una base a una solución que contenía iones M^{2+} y M^{3+} . Sin embargo, consideró erróneamente al HDL Mg/Al como un mineral de doble lámina en la cual se alternaban láminas de hidróxido de magnesio con láminas de hidróxido de aluminio [44]. En los años 1960s, Allmann, Taylor y diversos grupos de investigación identificaron correctamente la estructura laminar como aquella que contenía ambos tipos de iones metálicos basándose en las experiencias de difracción de monocristal [45, 46]. Los primeros trabajos científicos sobre los Hidróxidos dobles laminares como catalizadores básicos aparecieron en 1971, por Miyata *et al.* [47].

1.3.2 ESTRUCTURA DE LOS HDL

Los hidróxidos dobles laminares, han sido estudiados desde 1930 en donde se realizaron los primeros estudios sobre la síntesis, estabilidad, solubilidad y determinación de su estructura [48].

Los HDL tienen la estructura similar al hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, también llamado brucita, donde las unidades básicas son láminas con cationes Mg^{2+} localizados en el centro y están en coordinación octaédrica enlazando a seis grupos hidroxilo OH^- , los cuales comparten sus bordes para formar láminas infinitas [48] como se muestra en la Figura 1.3.

Para que la estructura no colapse y se mantenga estable [49], cada catión (Mg^{2+}) comparte sus cargas con seis aniones por los que aporta $+2/6 = +1/3$ de carga; mientras que cada OH^- coordinado con tres centros de magnesio aportaría $-1/3 = -1/3$, lo que resulta en una carga electrostática total ($+1/3 - 1/3 = 0$) neutra [50] y de este modo queda compensada la carga.

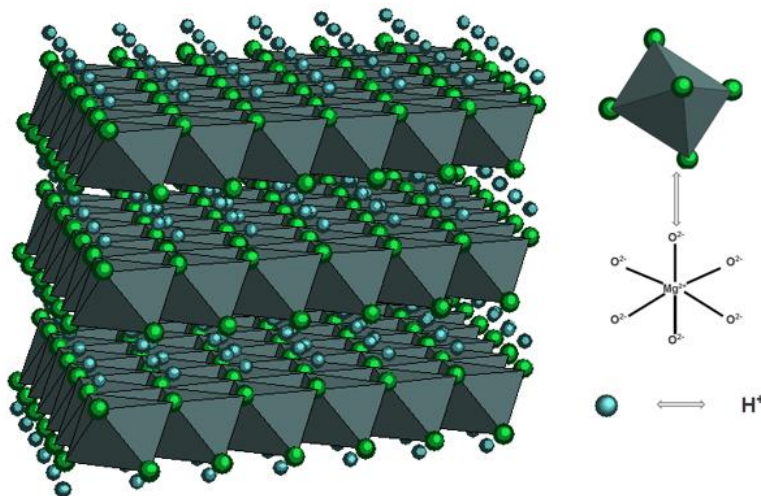


Figura 1.3.- Representación de la estructura de la brucita.

La diferencia entre la brucita y un HDL es que este último está compuesto por dos, o más cationes distintos, dispuestos en capas del tipo brucita; la sustitución isomórfica del catión divalente mayoritario por un catión trivalente genera un exceso de carga positiva que es compensado por la incorporación de aniones y moléculas de agua de hidratación en el espacio interlamina. Los aniones se encuentran unidos

electrostáticamente a las láminas hidroxiladas y estos resultan ser fácilmente intercambiables por otros aniones presentes en la solución. Las moléculas de agua están conectadas tanto a las láminas de los cationes metálicos como a los aniones de la intercapa por medio de enlaces de hidrógeno [51], esto puede observarse en la Figura 1.4.

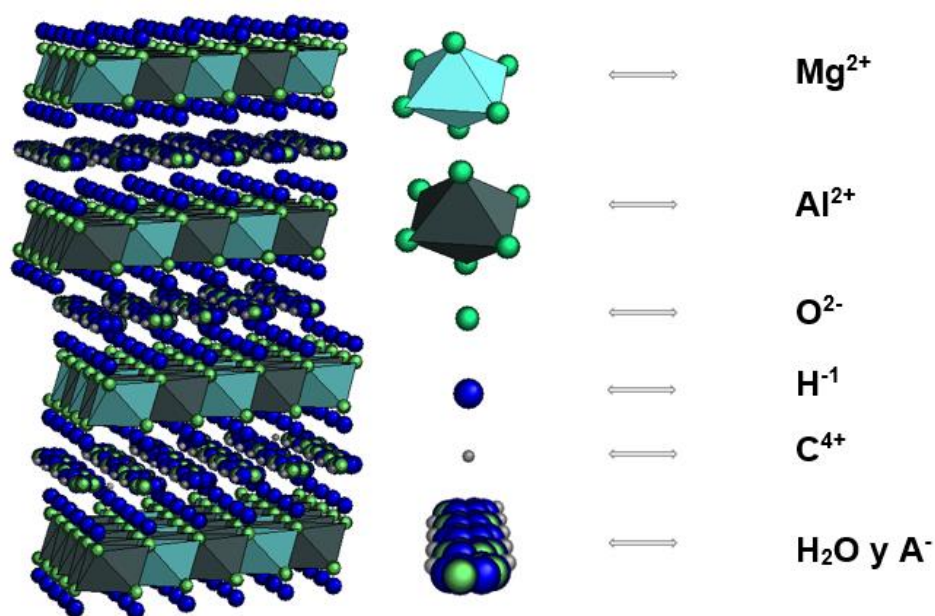


Figura 1.4.- Representación de la estructura de la Hidrotalcita.

En la naturaleza se han encontrado diversos minerales con estructura de HDL basados en Mg²⁺ o Ni²⁺, en los cuales el carbonato es quien generalmente compensa la carga de las láminas.

La variedad de minerales con estructuras de HDL, ha sido la inspiración para sintetizar y caracterizar una infinidad de compuestos con esta estructura.

La sustitución de cationes está generalmente condicionada por el tamaño iónico (ver tabla 1.5). Los cationes pueden sustituirse en los huecos octaédricos cuyos radios iónicos varían entre 0.53 Å (Al³⁺) y 0.99 Å (In³⁺), por lo que pueden emplearse una amplia variedad de metales en la síntesis [52].

Tabla 1.5.- Cationes con sus respectivos radios iónicos, considerando coordinación octaédrica, que forman estructuras de HDL.

M²⁺	r/Å	M³⁺	r/Å
Mg	0.72	Al	0.54
Co	0.65	Fe	0.55
Fe	0.61	Co	0.55
Ni	0.68	V	0.74
Cu	0.73	Cr	0.62
Zn	0.74	Ga	0.62
Cd	0.97	In	0.80
Mn	0.83	Mn	0.58
Pd	0.86	Rh	0.67
Ti	0.86	Ru	0.68
Ca	0.10	Y	0.90

Sin embargo, aunque todos los cationes que presentan un radio similar al Mg²⁺ puedan acomodarse en los sitios octaédricos de la estructura tipo brucita, existen cationes que aun teniendo un radio iónico dentro del intervalo no precipitan en forma de hidrotalcita y lo hacen en otras formas sin dejar de pertenecer a la familia de los HDL [53]. Algunos ejemplos son: el cobre (Cu²⁺) que lo hace como malaquita [Cu(OH)₂ CO₃] y el Calcio (Ca²⁺) lo hace como la hidrocalumita (aluminato de calcio), debido a que energéticamente es más favorable la formación de estructuras octaédricas distorsionadas (efecto Jahn Teller) [54]. Los cationes con gran tamaño como Y³⁺ (1,04Å) pueden también desestabilizar el arreglo octaédrico [55], o incluso impedir su formación. Sin embargo, hay antecedentes en los que la forma cristalina de las láminas se mantiene regular a pesar de contener estos cationes. [56, 57]

Los HDL se exponen en la formula general [M^{2+(1-x)} M^{3+x}(OH)₂]^{s+}(Aⁿ⁻)_(x/n)·mH₂O, donde M²⁺ es un catión divalente (Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺), M³⁺ es un catión trivalente (Al³⁺, Cr³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺), Aⁿ⁻ representa un anión con carga n el cual se sitúa en la región interlaminar, comúnmente son: (NO₃)⁻, (CO₃)²⁻, (SO₄)²⁻, (ClO₄)⁻, halógenos como Cl⁻ o F⁻, oxo y

polyoxo-metalatos, aunque también es posible intercalar una variedad de aniones orgánicos e inorgánicos, y m corresponde al número de moléculas de agua.

El parámetro x indica la relación: $x = \frac{M^{3+}}{M^{2+}+M^{3+}}$ y representa el grado de sustitución de cationes trivalentes y es muy importante si se requiere obtener un HDL ya que el valor debe comprenderse entre 0.20 y 0.33 en donde el valor superior se atribuye a la repulsión electrostática que se genera entre dos metales trivalentes si estos están juntos entre ellos, y fuera de este intervalo, se formarían los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso; mezclados con el HDL [58]. La fracción x determina la carga electrostática de las láminas. En algunos casos es posible sintetizar HDL con valores de x fuera del intervalo, pero se encuentran arreglos diferentes y la cristalinidad tiende a disminuir. El valor de x también influye en la dimensión del espacio interlaminar y en la capacidad de intercambio iónico [59]. En los aniones de compensación de carga aparece también repulsión electrostática causada por la repulsión electrostática de los cationes trivalentes y como consecuencia puede provocar un colapso de la región interlaminar [60].

La calcinación de estos materiales hace que los aniones, agua interlaminar y los grupos hidroxilo sean removidos, dando como resultado una mezcla de óxidos metálicos que poseen propiedades diferentes como lo son [59, 61]:

- Alta área específica (100-600 m²/g).
- “Efecto memoria”, que permite la reconstrucción de la estructura laminar original, tras ser calcinada, mediante el contacto con disoluciones acuosas en presencia de determinados aniones.
- Distribución homogénea de los iones metálicos en los productos de calcinación térmicamente estables, con formación mediante reducción de metales cristalinos muy pequeños y estables.
- Propiedades acido-base de los HDL ajustables en función de la presencia de diferentes metales en la lámina.
- Alta capacidad de intercambio iónico.

Las temperaturas de calcinación de los HDL dependen de la composición química del material. En el caso del HDL Mg/Al, generalmente varía entre 400°C y 450°C para que la estructura laminar se colapse y se obtenga una solución sólida

del tipo óxido mixto, en donde el producto de calcinación tiene la estructura cúbica centrada en las caras del óxido de magnesio, siendo ésta la única fase detectable por difracción de rayos X, el aluminio se localiza altamente disperso en la red, formado un óxido mixto Mg(Al)O.

Los óxidos mixtos han sido aplicados en reacciones de: hidrogenación, reducción de compuestos nitrados, deshidrogenación de alcanos, alquilación, acilación, cianoetilación, apertura de anillos epóxicos, adición de Michael, oxidación de azufre, síntesis de metilamina, reducción Meerwein-Ponndorf-Verley, etc. [48, 59, 61].

Una solución sólida es como su nombre lo dice; una solución en estado sólido de uno o más solutos en un solvente. Tal mezcla es considerada una solución en lugar de un compuesto siempre que la estructura cristalina del disolvente permanezca sin cambios al ser sustituidos sus átomos de los solutos y además la mezcla permanezca homogénea. Debido a esto, los átomos quedan dispersos y son activos para catalizar reacciones químicas y adsorber especies aniónicas de una solución acuosa [60], como es el ácido 2,4 diclorofenoxiacético que es el que se ocupó para realizar este trabajo, tanto para adsorber como para la degradación fotocatalítica.

Capítulo 2

EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

2.1.1 MATERIALES

Para la síntesis de los distintos HDL empleados en este trabajo se utilizaron los reactivos mostrados en la tabla 2.1.

Tabla 2.1.- Reactivos utilizados en este trabajo.

Reactivos	Pureza, %	Marca del reactivo
KOH	87.4	Fermont
K ₂ CO ₃	99.3	Fermont
Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	99.9	Fermont
Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	99.2	Fermont
Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	98.9	Fermont
Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	98.4	Aldrich

2.1.2 EQUIPO PARA SINTETIZAR HDL

El equipo (Figura 2.1) en el cual se sintetizaron los HDL consistió en un reactor de vidrio (2 L) con tapa de 5 orificios en los cuales se colocaron: un potenciómetro, un refrigerante, un agitador mecánico y dos embudos de adición a vacío los cuales contenían la solución metálica (A) y la solución alcalina (B) y una camisa de enchaquetamiento para aumentar la temperatura.

2.1.3 SINTESIS DE LOS MATERIALES HDL

Los HDL que se sintetizaron en este trabajo se prepararon por el método de coprecipitación a baja supersaturación [62].

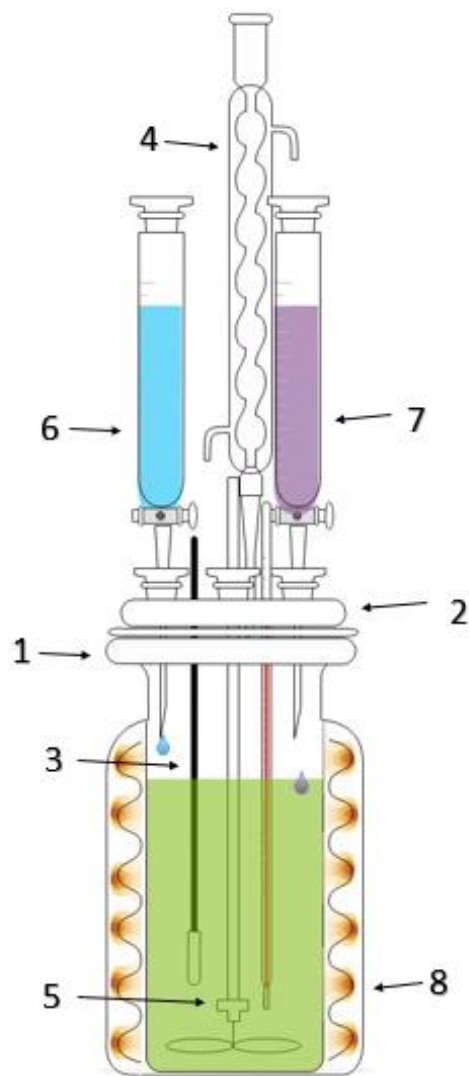
Los HDL sintetizados fueron:

- NiFeAl (níquel, hierro (15%), aluminio).
- NiCoAl (níquel (10%), cobalto, aluminio).

Ambos con una relación molar de 3 para notar únicamente los efectos de la composición química de los cationes divalentes.

El procedimiento de síntesis está descrito en el Diagrama 2.1.

Se realizaron los cálculos de las cantidades necesarias para la obtención de 10 gramos del HDL NiFeAl con relación $M^{2+}/M^{3+}=3$ y así mismo para NiCoAl.



- 1- Reactor de 2L
- 2- Tapa con 5 orificios
- 3- Potenciómetro
- 4- Refrigerante
- 5- Agitador mecánico
- 6- Embudo de adición a vacío
- 7- Embudo de adición a vacío
- 8- Camisa de enchaquetamiento

Figura 2.1.- Representación de un reactor para sintetizar HDL.

La solución A (1 M) fue preparada con una mezcla de las sales de nitratos (correspondientes al material) y diluidas en agua bidestilada, previamente calculada de igual manera con la fórmula general.

Para el caso de la solución B (2M) la cual contenía KOH y K_2CO_3 , se prepararon 1000 mL. Estas no se calcularon en cantidad ya que una de sus funciones es ir ajustando el pH buscado.

Ambas soluciones se adicionaron simultáneamente al reactor con una agitación constante de 200 rpm, controlando las velocidades relativas de adición de manera que el pH se mantuviera constante en 9. Al terminar de agregar la solución metálica se procedió al añejamiento del precipitado obtenido; el cual permaneció en agitación durante 18 horas a 80 °C. Acto seguido se procedió a filtrar y lavar el material obtenido empleando agua bidestilada. Se realizaron varios lavados en una relación de 10:1 con agua bidestilada. Después de dichos lavados se introdujo a la estufa para el secado a 120 °C por 24 horas.

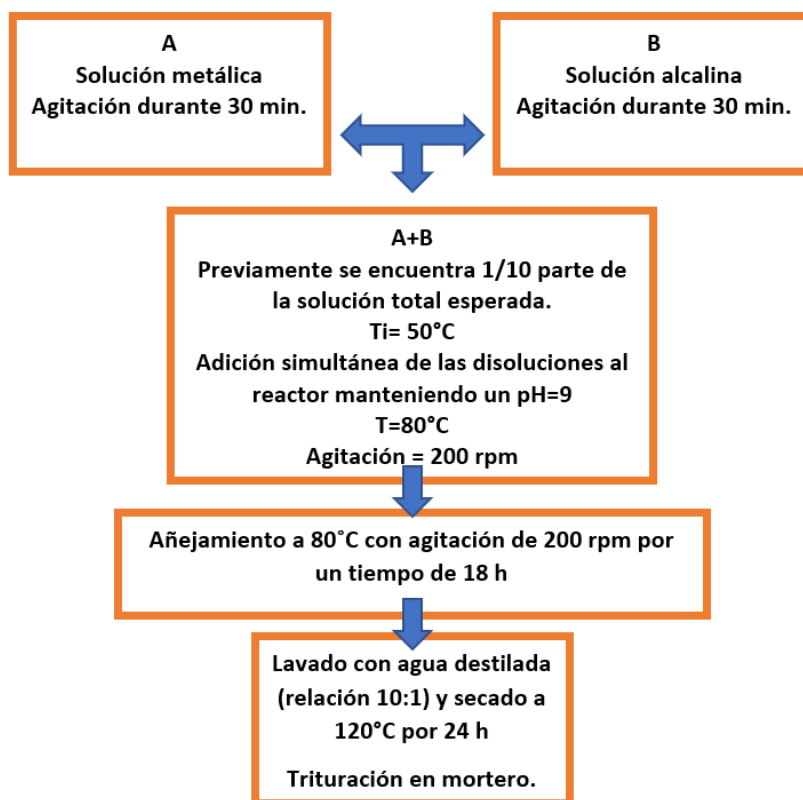


Diagrama 2.1.- Representación del proceso de síntesis de los hidróxidos dobles laminares.

2.1.4 CALCINACIÓN DE LOS HDL

Como ya se mencionó, los hidróxidos dobles laminares tienen una estructura laminar y cuando se calcinan, la estructura colapsa y queda como una mezcla mixta de óxidos.

Para poder evaluarlos tanto en la estructura original y en la mezcla de óxidos se calcinaron por 18 horas en una mufla de laboratorio con una rampa de calcinamiento comenzando por una temperatura ambiente hasta 450°C en 7 horas, se mantuvo en esa temperatura por 10 horas y comenzó a enfriarse. Los materiales se retiraron de la mufla aprox. a 150°C para comenzar a evaluarse antes de hidratarse de nuevo con la humedad de la atmósfera.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El patrón de difracción de rayos X de los HDL's fue medido en un difractómetro θ - θ Bruker D-8 Advance con radiación CuK α , un haz secundario monocromador de grafito y un detector de centelleo. La intensidad de la difracción fue medida entre 4° y 80°; con un paso 2θ de 0.02° y un tiempo de conteo de 9 s/punto.

La ecuación que relaciona a la reflexión basal con la distancia interlaminar es la ecuación de Bragg.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

En donde d es la distancia interlaminar o interplanar, λ es la longitud de onda de los rayos X, y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión [63].

Si las reflexiones son (110) y (113), es porque equivalen a la distancia entre los cationes metálicos dentro de las láminas y al parámetro de celda a . Gracias a la distancia de este plano, es posible verificar la relación catiónica M^{2+}/M^{3+} así como el poder calcular el tamaño de los cristalitos aplicando la ecuación de Scherrer [64].

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$

En donde L es el tamaño de cristal, K es un factor de forma adimensional con un valor cercano a la unidad aproximadamente de 0.9 (este varía con la forma real del cristalito), λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la ampliación

de la línea a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) y theta (θ) es el ángulo de Bragg.

En las posiciones de 2-Theta = 11° y 60° aparecen las reflexiones (003) y (110), respectivamente; donde a partir de estos, se pueden calcular los parámetros de celda unitaria c y a . El parámetro $c = 3d_{(003)}$ corresponde al espaciamiento de tres láminas con sus respectivas regiones interlaminares, mientras que el parámetro $a = 2d_{(110)}$ indica la distancia promedio catión-catión.

2.2.2 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El equipo usado es un Perkin-Elmer modelo Optima 3200 Dual Vision, por espectrometría de emisión de plasma (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES).

2.2.3 ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE REFLECTANCIA DIFUSA

La banda de energía prohibida se obtuvo por medio de espectroscopia de reflectancia difusa de ultravioleta visible (DR-UV-Vis) en un espectrofotómetro Cary 100 de Varian, con esfera integradora, midiendo la absorbancia en la región de 190 a 900 nm.

2.2.4 ANÁLISIS TEXTURALES

Las propiedades texturales fueron determinadas por adsorción-desorción de N_2 a 196°C en un aparato Autosorb-1C. Previo al análisis, las muestras fueron sometidas a vacío (10⁻⁵ Torr) a 400 °C durante 5 horas para evacuar gases. Las áreas específicas fueron calculadas por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) [65], y la distribución de tamaño de poro y el volumen total de poro fueron determinados por el método Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH) [65].

2.2.5 ESPECTROSCOPIA UV-VIS

La disminución de la concentración del ácido 2,4-D en solución fue seguida por espectroscopia de ultravioleta visible (Uv-vis) y fue calculada siguiendo la ley de

Lambert-Beer [66] en un espectrofotómetro Cary 100 de Varian, con esfera integradora, midiendo la absorbancia en la región de 190 a 900 nm.

2.2.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER

Los espectros de infrarrojo de transformada de Fourier de Reflectancia Difusa de las muestras en polvo fueron analizados en un espectrómetro Brucker Equinox 55 equipado con un anexo de reflexión difusa Harrick H-DRP-BR-3 y una cámara de reacción Harrick HVC-DR2. Los espectros se obtuvieron con un detector de alta sensibilidad DLATGS (deuterated L-alanine triglycine sulfite) en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} recolectándose 300 barridos.

2.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

2.3.1.1 FOTÓLISIS

La fotólisis se llevó a cabo en el mismo equipo utilizado en el proceso fotocatalítico mostrado en la Figura 2.2. El equipo constó de: Soporte universal, Reactor de vidrio de borosilicato con capacidad de 400 mililitros, tubo de cuarzo de 3 milímetros de espesor y dentro de éste una lámpara UV de 115 V, $\lambda=254$ nm, intensidad= $4400 \mu\text{Wcm}^{-2}$, entre el reactor y el tubo de cuarzo; un agitador magnético y como base de todo, una parrilla de agitación a 750 rpm durante el tiempo requerido para la prueba.

Todo este equipo se colocó dentro de una caja con paredes negras para impedir la presencia de luz externa.

El proceso de fotólisis consistió en agregar 200 mL de la solución de ácido 2,4-D a 150ppm en el reactor utilizado en las pruebas fotocatalíticas. Se mantuvo en agitación constante a 750 rpm con la ayuda de una parrilla agitadora. Se encendió la lámpara UV, el refrigerante y la manguera que suministra aire. Se comenzó a tomar el tiempo inicial y a partir de éste, se tomaron alícuotas de 3.0 mL cada 15 minutos por una hora y después cada hora por cuatro horas más. Una vez finalizado el tiempo se midieron todas las alícuotas en espectroscopia Uv-vis.

2.3.1.2 ADSORCIÓN

El equipo utilizado para las pruebas de adsorción constó de un vaso de precipitado con un agitador magnético, soportado en una parrilla de agitación. Dentro del vaso de precipitado, se colocó un tubo el cual suministró aire desde una bomba de aire marca *elite 800*.

En el Diagrama 2.2 se muestra el procedimiento utilizado para las pruebas de adsorción.

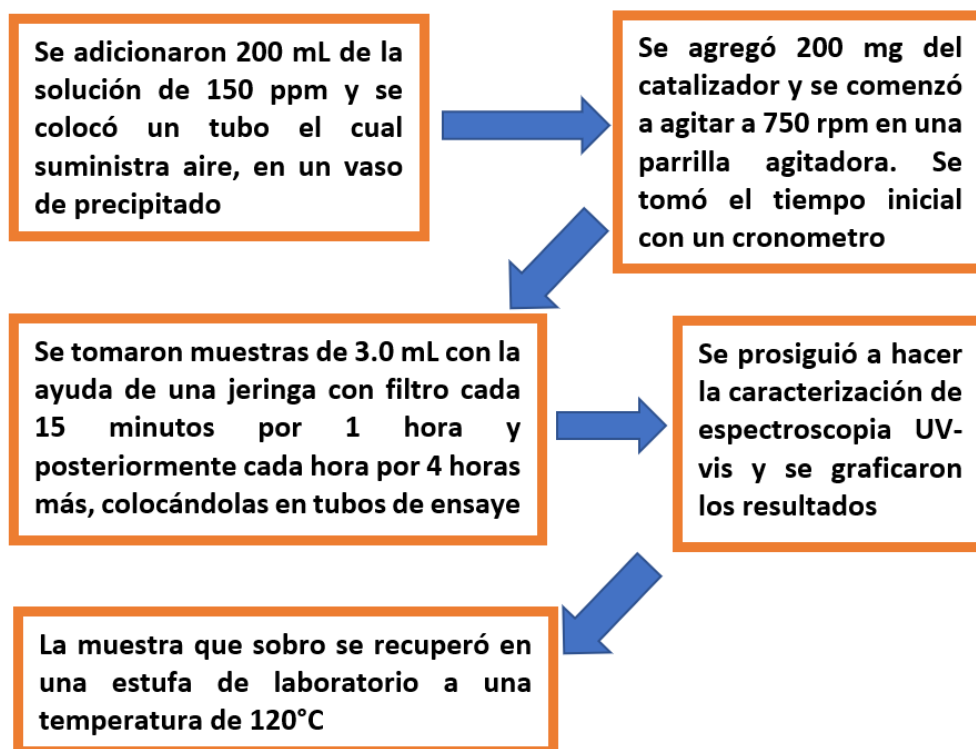


Diagrama 2.2.- Procedimiento seguido para pruebas de adsorción.

2.3.1.3 FOTOCATÁLISIS

El equipo (Figura 2.2) constó de: Soporte universal (1), Reactor de vidrio de borosilicato con capacidad de 400 mililitros (2), tubo de cuarzo de 3 milímetros de espesor (3), una lámpara UV de 115 V, $\lambda=254$ nm, intensidad= $4400 \mu\text{Wcm}^{-2}$ (4), un tubo que suministra aire (5), un agitador magnético (6) y como base, una parrilla de agitación a 750 rpm (7) durante el tiempo requerido para la prueba.

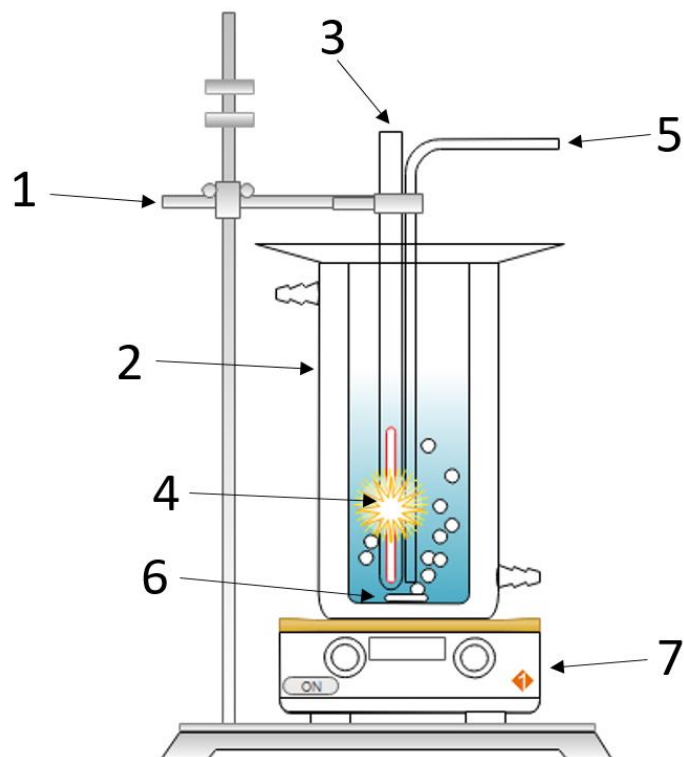


Figura 2.2.- Representación del equipo experimental para las pruebas fotocatalíticas.

Todo este equipo se colocó dentro de una caja con paredes negras para impedir la presencia de luz externa.

El Diagrama 2.3 esquematiza el proceso que se llevó a cabo para probar los materiales de manera fotocatalítica.

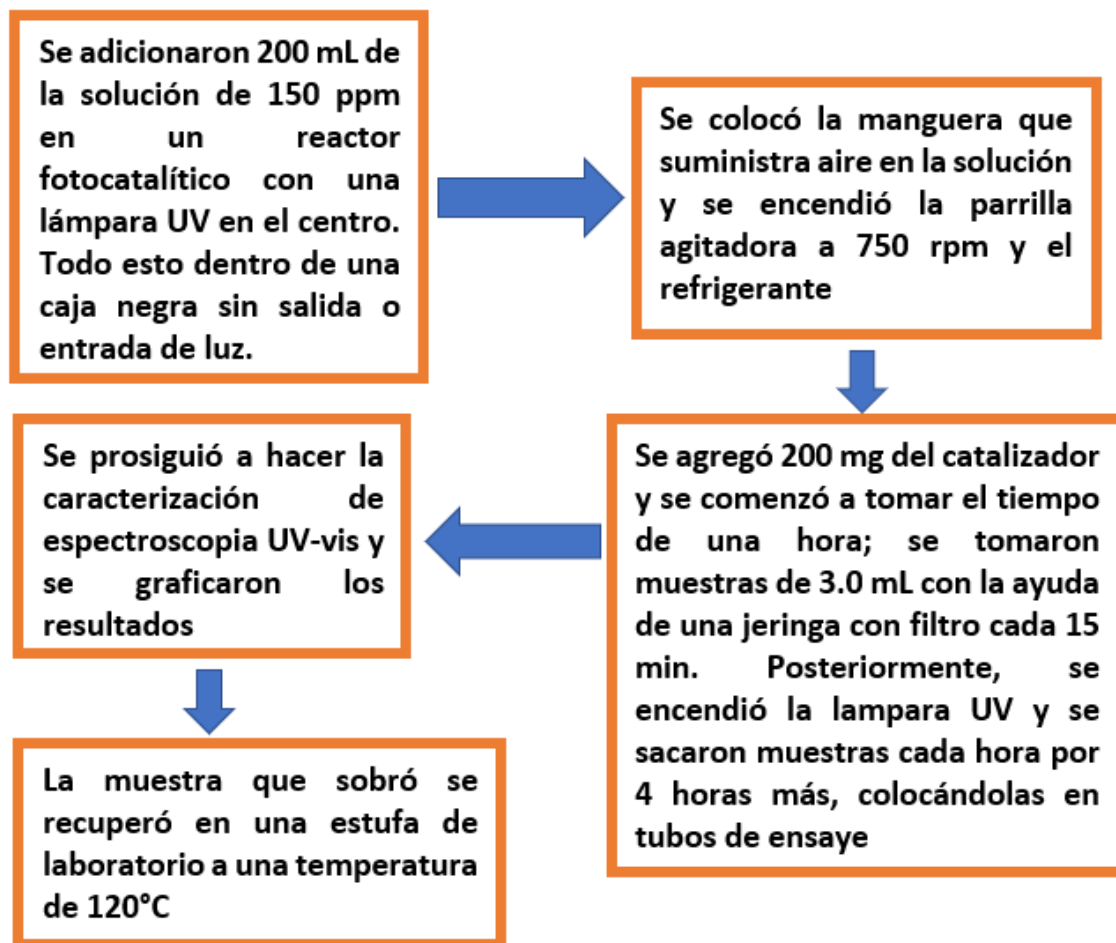


Diagrama 2.3.- Procedimiento seguido para pruebas fotocatalíticas.

2.3.2.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

Se realizaron disoluciones con distintas concentraciones (0 ppm-150 ppm) de ácido 2,4 diclorofenoxiacético y se tomaron alícuotas de 3.0 mililitros para posteriormente ser medidas con la ayuda de un equipo de espectroscopia Uv-vis. En la tabla 2.2 se muestran los datos obtenidos:

Tabla 2.2.- Datos obtenidos por espectroscopia Uv-vis para obtener una curva de calibración.

Concentración (ppm)	Long. de onda (281nm)
0	0.02165
5	0.03089
10	0.08342
20	0.15855
30	0.22733
40	0.31567
50	0.38748
60	0.46047
70	0.56645
80	0.61353
90	0.73533
100	0.79897
110	0.88466
120	0.95744
130	1.04545
140	1.12875
150	1.23189

Se graficó en el software EXCEL y se obtuvieron la regresión lineal y la ecuación de recta; pudiéndose observar que cumple con la ley de Lambert Beer (Figura 2.3):

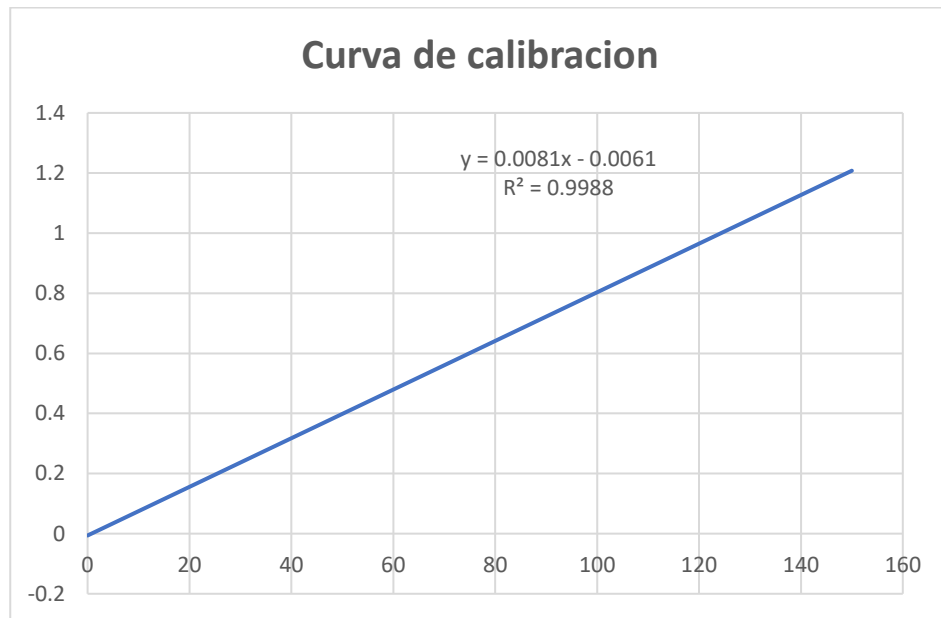


Figura 2.3.- Grafica de curva de calibración.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS HDL

3.1.1 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Esta técnica se utilizó para corroborar la obtención de la fase cristalina del tipo hidrotalcita en los materiales sintetizados.

Los resultados de la técnica de DRX (Figura 3.1) revelaron la obtención de la estructura característica de la hidrotalcita en los dos materiales sintetizados. A su vez, a partir de las reflexiones características generadas por los planos (003) y (110) en el intervalo de 2θ aproximadamente en 11° y 60° se realizaron los cálculos de los parámetros de red c y a , respectivamente.

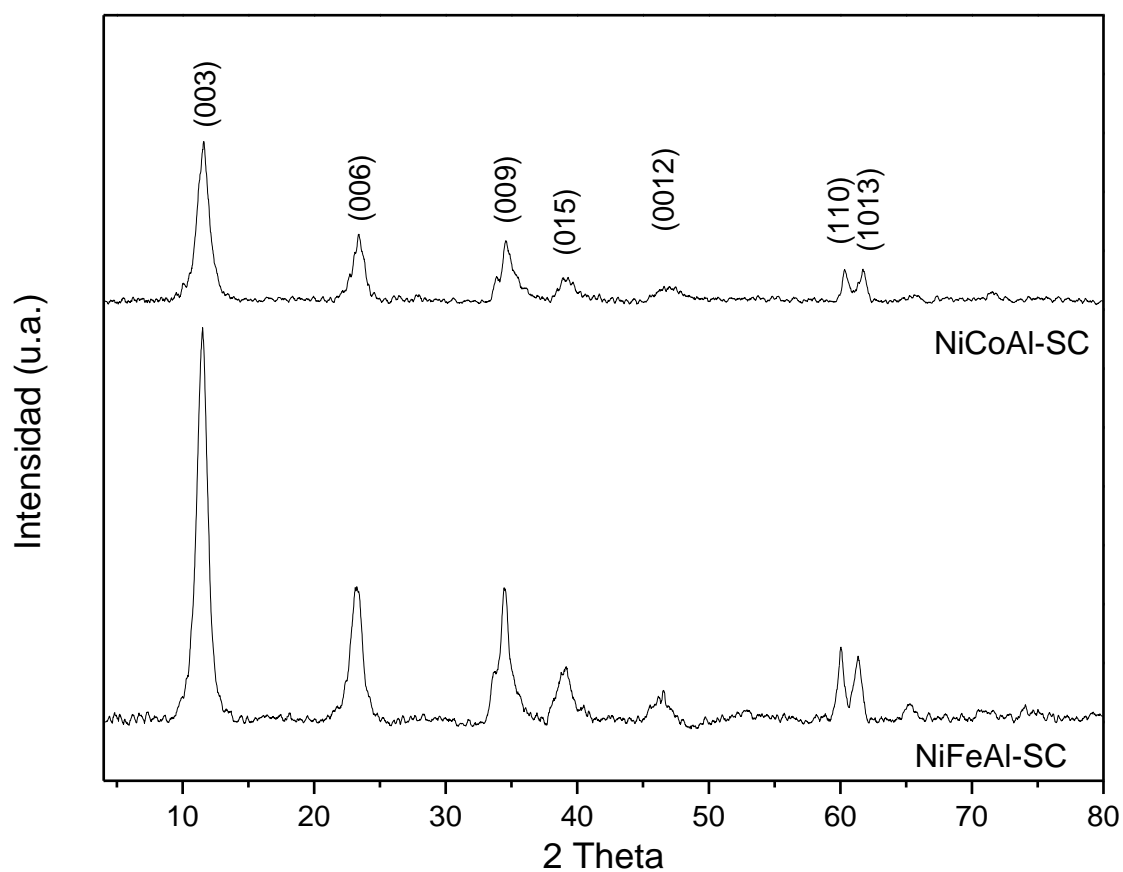


Figura 3.1.- Patrones de difracción de los HDL sintetizados en este trabajo.

A su vez, se calcularon los tamaños promedio de cristal con la ecuación de Scherrer (Tabla 3.1).

Tabla 3.1.- Parámetros de celda unitaria y tamaños promedio de cristal.

Material	Parámetro c, Å	Parámetro a, Å	Distancia interplanar, Å	L ₀₀₃ , Å	L ₁₁₀ , Å
NiCoAl	22.952	3.066	3.042	74	156
NiFeAl	22.109	3.082	3.044	82	181

Como puede observarse, se obtuvo una diferencia en el parámetro de red *a*, que se relaciona con la distancia promedio de los cationes en las láminas del tipo brucita, lo cual puede atribuirse a la diferencia en el tamaño de sus radios iónicos.

Por otro lado, el parámetro de la celda unitaria *c* se relaciona con el espesor de la lámina y la distancia entre láminas lo cual está relacionado con el anión que reside entre ellas que de acuerdo con los valores calculados se puede corroborar que el valor corresponde a aniones carbonato [61]. Respecto al tamaño de cristal; el material NiFeAl-SC tiene mayores valores que NiCoAl-SC. Y esto se ve reflejado en los resultados de las caracterizaciones de análisis texturales (apartado 3.1.4) para obtener el área específica, en donde se encontró que NiFeAl-C, aunque se valla calcinando en el proceso para caracterizarlo, tiene mayor área específica que NiCoAl-C y menor diámetro de poro.

3.1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química realizada por fluorescencia de rayos X, demostró la cantidad real de la composición química que se obtuvo al sintetizar los HDL. En la tabla 3.2 se observa la cantidad de cada elemento incorporado en la estructura, así como la relación molar obtenida en la síntesis.

Tabla 3.2.- Composición química de los HDL.

Muestra	%Ni	%Al	%Co	%Fe	M ²⁺ /M ³⁺
NiCoAl-SC	9	6	36	--	3.32
[Ni²⁺_{0.16} Co²⁺_{0.60} Al³⁺_{0.23} (OH)₂] (NO₃)_{0.23} · 0.906H₂O					
NiFeAl-SC	30	7	--	13	3.30
[Ni²⁺_{0.52} Fe²⁺_{0.24} Al³⁺_{0.24} (OH)₂] (NO₃)_{0.24} · 0.898H₂O					

La variación de estas es notable en el caso de los cationes incorporados y esto es debido a las condiciones de síntesis que se ocuparon para obtener los materiales. En este sentido, se ocupó en ambas el mismo pH de precipitación y esto demostró que la mayor o menor incorporación de los cationes en la estructura tiene que ver con los pH's de precipitación de cada uno [62].

Adicionalmente, cuando se lleva la muestra al lavado, se elimina el exceso de iones no incorporados en la estructura, provocando un cambio en la composición química teórica.

3.1.3 BANDA PROHIBIDA O BRECHA DE ENERGÍA ENTRE LAS BANDAS (BAND GAP)

En la Figura 3.2 se muestra el espectro de reflectancia difusa de cada muestra sin calcinar (SC) y calcinada (C). A su vez, en la Tabla 3.3 se muestran los resultados del valor de band gap de las muestras obtenidas en este trabajo.

El band gap fue determinado por el método gráfico de Tauc el cual arroja una mejor aproximación que la extrapolación directa de espectro UV-vis para hallar el λ de inicio de la absorción [67]. En los valores reportados se puede observar que antes de ser calcinadas tienen un band gap superior en comparación con el espectro después de ser calcinadas. Esto también puede observarse en otros trabajos [68], ejemplo, el realizado por Yang Hongying (2019) en donde se sintetizó el HDL-CoMgAl cambiando las concentraciones de los cationes divalentes, observándose que antes de ser calcinadas tenían un band gap superior en comparación al ser calcinadas, lo mismo que pasó con las muestras en este trabajo (Tabla 3.3).

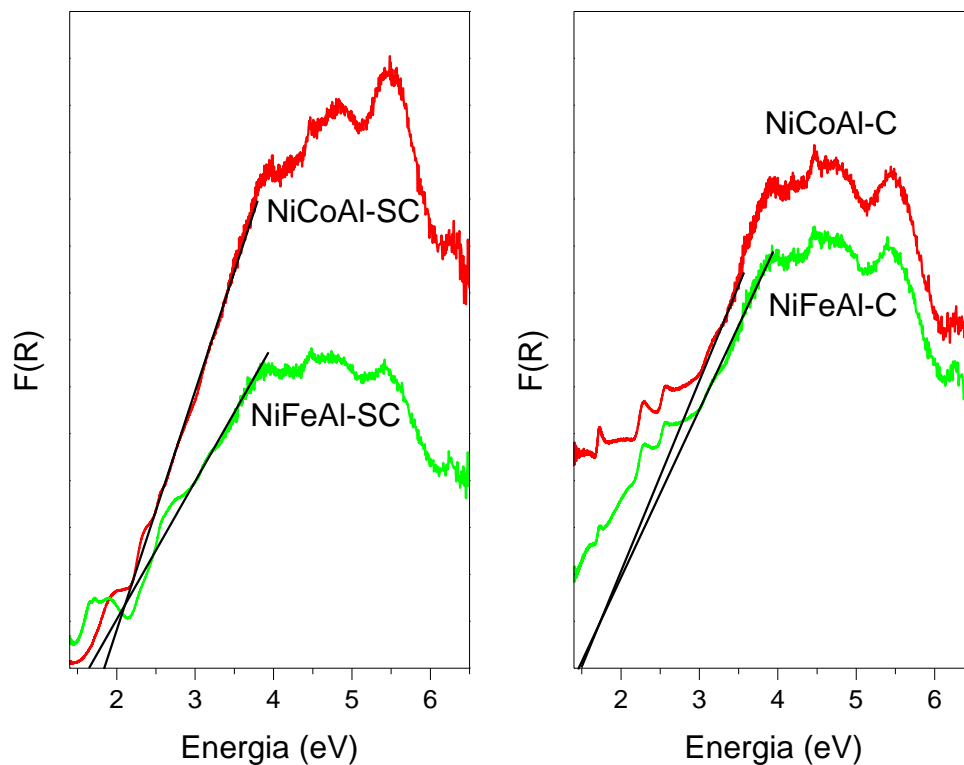


Figura 3.2.- Graficas F(R) vs eV para el cálculo del band gap.

Los valores cambian después de ser calcinados porque la estructura de hidrotalcita se colapsa, generando una mezcla de óxidos mixtos, los cuales, tienen propiedades diferentes a los de la muestra precursora.

Tabla 3.3.- Valores del band gap

Muestra	Band gap (EV)
NiCoAl-SC	1.82
NiCoAl-C	1.43
NiFeAl-SC	1.66
NiFeAl-C	1.44

3.1.4 ANÁLISIS TEXTURALES

La técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C fue usada para determinar el área específica y para conocer el tamaño de poro de los materiales.

Las isothermas de adsorción son gráficos que se basan en la relación de la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de los sólidos entre la presión relativa, a una temperatura conocida [69]. En la Figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos. Estas son del tipo IV por su forma según la IUPAC que corresponde a sólidos mesoporosos y tienen un lazo de ciclo de histéresis del tipo H3. Estas histéresis se encuentran generalmente en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de hendidura (placas o partículas afiladas como cubos), con tamaño y / o formas uniformes (tipo H4) o no uniformes (tipo H3).

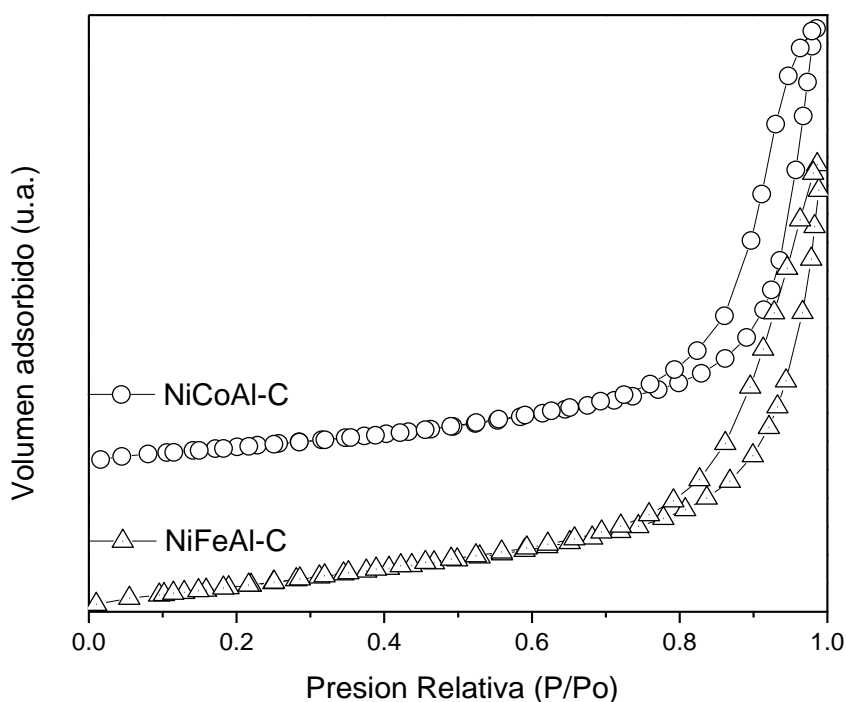


Figura 3.3.- Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C .

Por otra parte, la distribución de poro de los materiales, mostrado en la Figura 3.4, es de suma importancia para poder observar cómo se encuentran internamente

los HDL. En este sentido, se apreció que las muestras calcinadas exhibieron una distribución bimodal centradas entre 20-40 Å y en 220 Å. Por su parte, los datos obtenidos de las propiedades textuales mostradas en la Tabla 3.4 muestran valores muy similares entre ambas muestras.

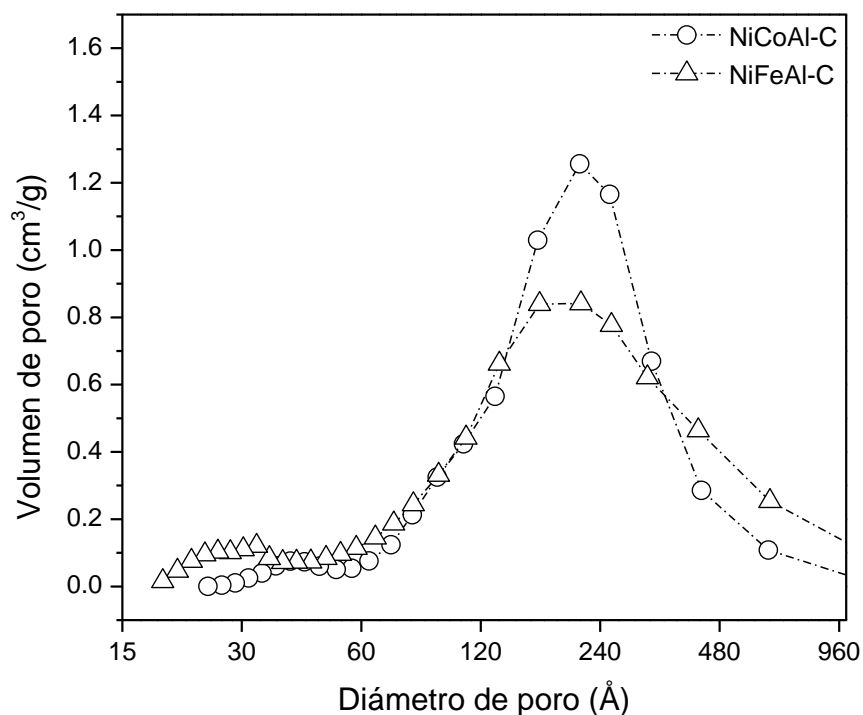


Figura 3.4.- Distribución de poro de los HDL.

Tabla 3.4.- Valores de análisis texturales.

Muestra	Área específica (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Diámetro promedio de poro (nm)
NiCoAl-C	121	0.382	12
NiFeAl-C	159	0.371	9

3.1.5 EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES

3.1.5.1 FOTÓLISIS

Una vez determinadas las características de los materiales preparados se procedió a su evaluación. En primer lugar, se presentan los resultados correspondientes a la prueba de fotólisis. Para asegurarse que el ácido 2,4-D no es degradado por fotólisis (degradación por la acción de la radiación utilizada), se realizó un experimento el cual consistió en aplicar todas las condiciones experimentales mostradas en el diagrama 3, pero sin adicionar el catalizador. En la Figura 3.5 se muestra que este ácido no es degradado con luz ultravioleta con $\lambda=254$ nm.

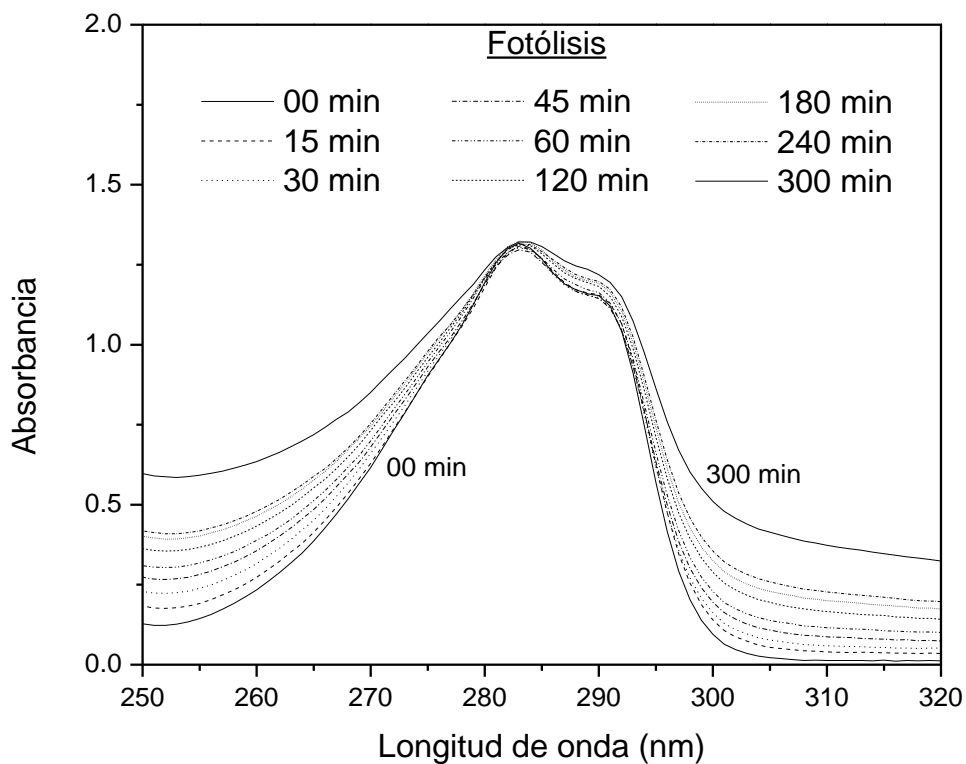


Figura 3.5.- Fotólisis con ácido 2,4-D

3.1.5.2 ADSORCIÓN Y FOTODEGRADACIÓN DEL 2,4-D.

Para notar las diferencias y dar un candidato posible como mejor catalizador en la remoción del ácido 2,4-D, se graficaron los comportamientos de todas las muestras y así poder comparar su eficiencia en graficas de concentración contra tiempo de reacción. En la Figura 3.6. se muestra el comportamiento que se obtuvo en las muestras sin calcinar y calcinadas frente al 2,4-D para fotólisis, adsorción y fotodegradación.

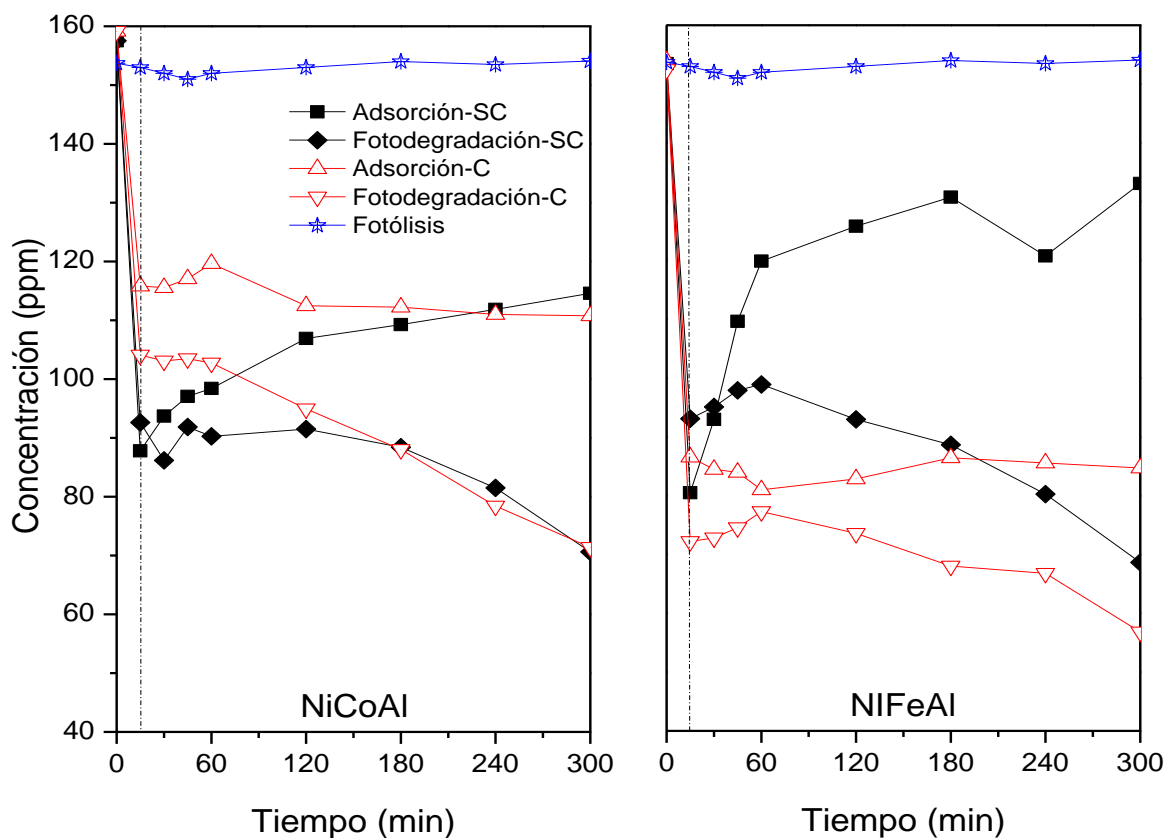


Figura 3.6.- Concentración vs Tiempo

Todas las muestras tienen en los primeros 15 minutos una reacción del sólido con el contaminante. En todos los casos, existió una rápida adsorción del 2,4-D en la estructura tipo hidrotalcita; sin embargo, los materiales comenzaron a desorber y a estabilizarse hasta los 60 minutos, esto puede deberse a un reordenamiento en la estructura del material y así en equilibrio, vuelve a degradar la molécula con más fuerza [31], o bien a comenzar una adsorción.

Se observó que la adsorción no es un punto importante en las 4 muestras, ya que no exhibe resultados atractivos para este estudio. En todos los casos se muestra una disminución de concentración del ácido, pero también una desorción relativamente rápida. El único con comportamiento distinto fue el material NiFeAl-C el cual logró adsorber 69 ppm del ácido y retener la mayoría en las siguientes horas. Esto puede deberse a que cuenta con mayor área específica [31].

Respecto a la actividad fotocatalítica, se puede observar que el HDL NiCoAl, en los primeros 60 minutos disminuyó la concentración hasta 90 ppm, en el no calcinado y a 102 ppm en el sólido calcinado; así mismo, a las 5 horas, solamente disminuyó la concentración a 70 ppm en el material sin calcinar y a 71 ppm en el material calcinado.

Por último, la muestra NiFeAl, mostró una importante disminución de la concentración en los primeros 60 minutos con la muestra sin calcinar de 98 ppm y 77 ppm con la calcinada. Este HDL logró disminuir en el tiempo completo de este trabajo a 68 ppm en el no calcinado (56%) y a 56 ppm en el calcinado (63%).

Si se comparan ambos materiales (Tabla 3.5), el HDL NiCoAl-SC tiene una actividad catalítica similar al NiFeAl-SC en las 5 horas de reacción. Pero en el caso de los sólidos calcinados, la segunda muestra logró remover 10% más del contaminante que la primera. Siendo también la que tiene un área específica mayor, descartando aquí las propiedades fisicoquímicas del band gap ya que tienen valores muy similares (tabla 3.3).

Tabla 3.5.- Porcentaje de eliminación de 2,4-D.

	ADSORCIÓN	FOTODEGRADACIÓN
	% Eliminación del 2,4-D	% Eliminación del 2,4-D
NiCoAl-SC	26	54
NiCoAl-C	28	53
NiFeAl-SC	13	56
NiFeAl-C	45	63

3.1.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Para corroborar si existió una degradación (fotodegradación) o bien solo se trata de adsorción (adsorción), se recuperaron las muestras después de ser usadas en las pruebas de adsorción y fotocatalisis; se sometieron a una temperatura de 120°C en una mufla y se realizó una caracterización de IR a los cuatro sólidos.

Los gráficos expresados se exponen en la región en la que aparecen las bandas de vibración características del pesticida 2,4-D, entre 1800 y 600 cm^{-1} .

En las figuras correspondientes a los materiales secos (NiCoAl-SC y NiFeAl-SC), se pueden observar las bandas características de una estructura HDL; una banda asignada a la vibración de torsión del agua $\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$ entre 1650 cm^{-1} ; un modo de vibración de los enlaces M-O en la lámina a 995 cm^{-1} y la vibración del carbonato a 1425 cm^{-1} [70]. Respecto a la banda en 1614 cm^{-1} que aparece en todas las muestras después de las pruebas, se puede deber a la captura por intercambio aniónico por especies más fuertes y por la reconstrucción de la estructura del HDL. En la frecuencia 680 cm^{-1} se pueden superponer bandas debido a Al-O y/o M-O en las que corresponden al grupo de carbonato, lo cual explicaría porque hay un leve corrimiento en la zona. En la banda que aparece en 765 cm^{-1} se hace referencia a las vibraciones de deformación del grupo metileno (CH_2), causado por la degradación de la molécula. Por último, *Kagunya et al.* asigna las bandas 870 cm^{-1} y 856 cm^{-1} al modo (OH) que no solo tiene carbonatos, sino también nitratos e hidroxilos como aniones en la capa interlaminar.

Las bandas características de la molécula del ácido 2,4 diclorofenoxiacético, se encuentran en 1485 cm^{-1} que es asignada a la vibración de alargamiento del enlace C=C del grupo aromático del 2,4-D, en 1255 cm^{-1} se ubica la vibración de deformación del enlace C-H aromático y a 1290 y 1070 cm^{-1} se encuentran las vibraciones antisimétrica y simétrica del enlace C-O-C respectivamente. Aparecen también otras bandas sin asignación a 1396 y 1107 cm^{-1} [71]. La banda 1380 cm^{-1} que aparece en todos los espectros a excepción de NiCoAl-C, fue asignada al anión carbonato. Así también, alrededor 1370 cm^{-1} se encuentran aniones carbonatos y nitratos. Estos últimos tienden a desaparecer al calcinar la muestra ya que se origina

un proceso donde los grupos hidroxilos son deshidratados, los aniones nitrato y carbonato son expulsados de las láminas de la hidrotalcita y ocurre el colapso del material. En algunos casos, estas bandas permanecen, y son el producto del “efecto memoria”, proceso donde se recupera la estructura inicial de la hidrotalcita [58]. Por esta razón, en los materiales calcinados, aparece el pico en 1340 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de vibración del ión carbonato interlamilar [72]. Ambos se pueden observar en las figuras 3.7 y 3.8.

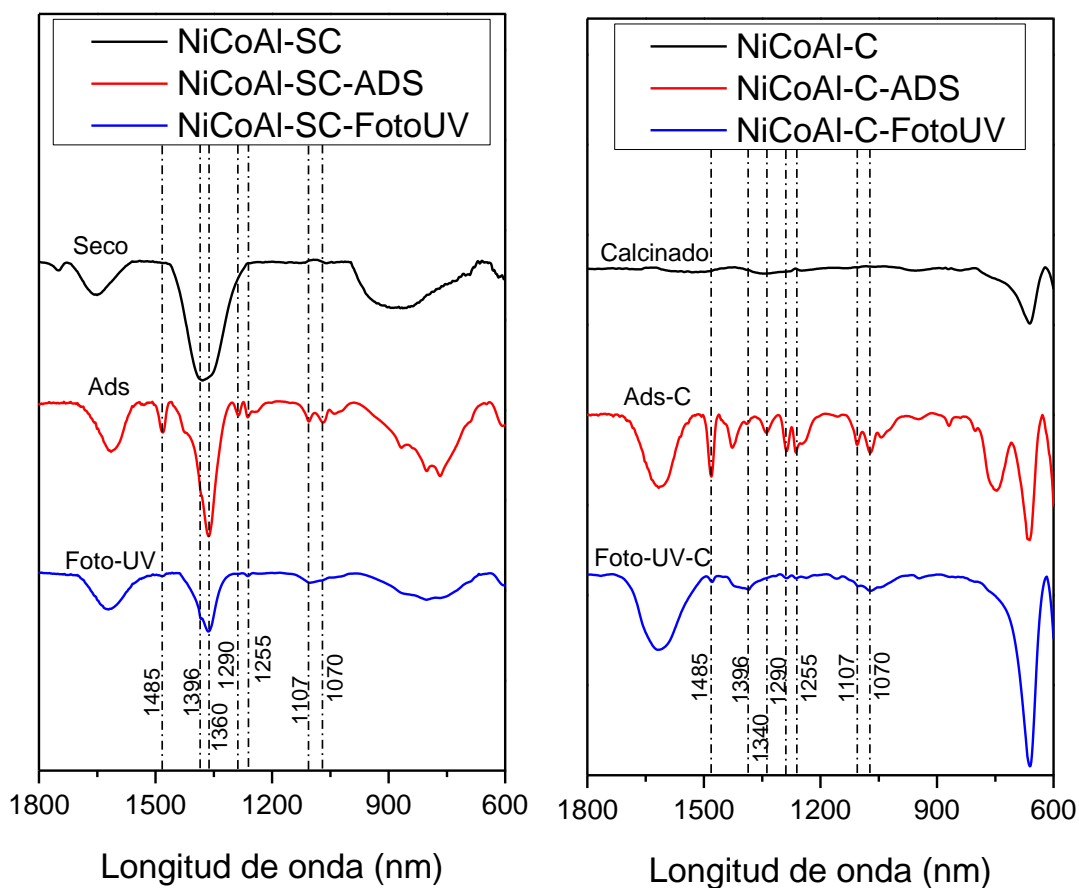


Figura 3.7.- Espectro IR del HDL NiCoAl sin calcinar y calcinado.

Si comparamos los espectros del material seco con el calcinado, se puede apreciar que se tiene una similitud en las bandas, notándose que solo se trata de un material hidrotalcita pura (lado izquierdo) y una mezcla de óxidos mixtos (lado derecho). Ambos casos se evaluaron tanto para adsorción como para fotocatalisis. Cuando se realizaron las pruebas de adsorción y una vez caracterizadas por este

metodo, se observan nuevas bandas correspondientes del ácido 2,4 diclorofenoxiacético (1485, 1255, 1290 y 1070), lo que nos dice que existió una adsorción en cada material. Por otro lado, después de evaluar el material seco y calcinado en fotocatalisis; las nuevas bandas no son altamente apreciables en comparación con las evaluaciones de adsorción, lo que indica que efectivamente se lleva a cabo una descomposición del contaminante (Figura 3.7 y Figura 3.8).

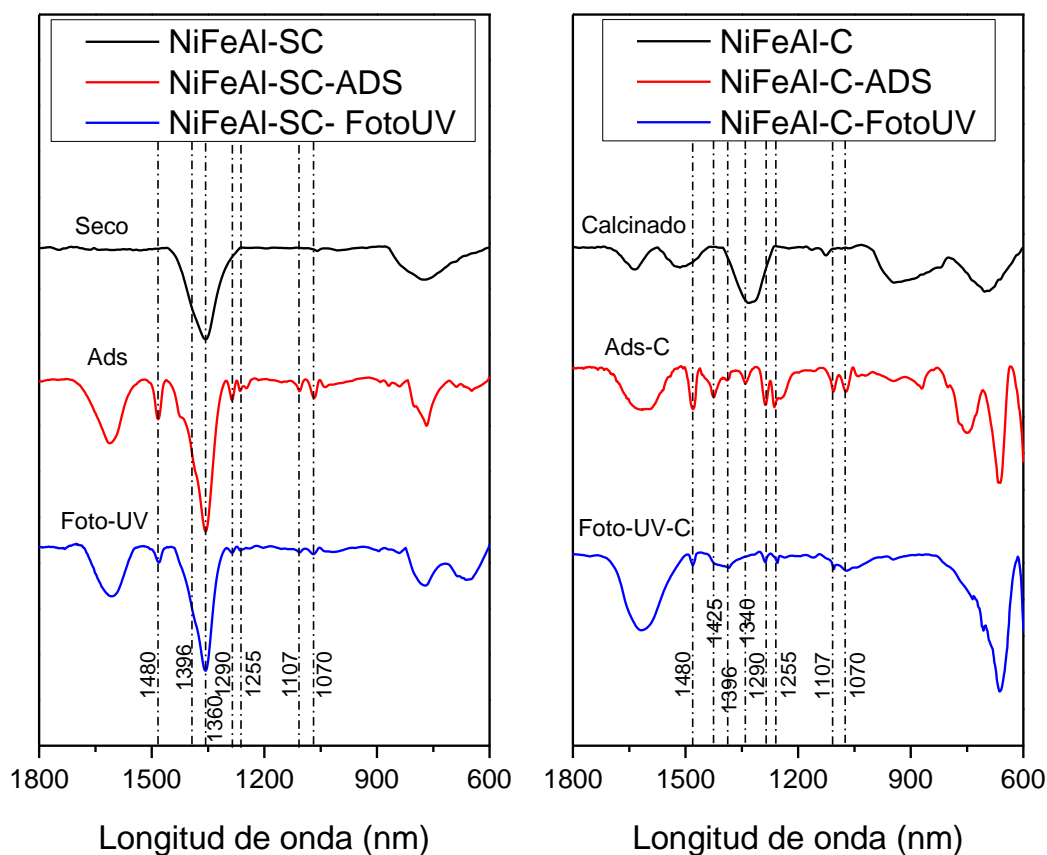


Figura 3.8.- Espectro IR del HDL NiFeAl sin calcinar y calcinado.

CONCLUSIONES

La idea principal del trabajo fue poder modular las propiedades fisicoquímicas mediante la incorporación de distintos cationes en una estructura tipo hidrotalcita de Ni-Al. Al comenzar el análisis se puede notar como las propiedades no fueron del todo distintas entre las dos muestras. Tanto el band gap, el tamaño de poro y diámetro de éste, y hasta la actividad catalítica fueron muy similares a pesar de incorporar cationes tan importantes como lo es el Fe y el Co. Por este motivo, es que otro tipo de estudio de técnicas de caracterización puede influir en este tipo de tratamientos y así poder determinar la propiedad que podría influir más para diferenciar la actividad catalítica de una manera más precisa como lo es un XPS para determinar el band gap [73, 74], y un estudio para medir los cambios en las propiedades químicas en la actividad de los sólidos como lo es el pH.

A pesar de lo ya mencionado, se lograron observar comportamientos entre ambos sólidos, ya sean calcinados o en su estructura original que se han enlistado de acuerdo a las conclusiones. En seguida se enumeran:

1.- Se obtuvieron hidróxidos dobles laminares NiCoAl y NiFeAl mediante el método de coprecipitación.

2.- Los espectros de difracción de rayos X mostraron las reflexiones características de los materiales tipo hidrotalcita en los materiales sintetizados.

3.- Los materiales obtenidos tanto secos como calcinados, mostraron importantes propiedades semiconductoras (band gap).

4.- Los HDL calcinados mostraron altos valores de área específica.

5.- Se realizaron pruebas de adsorción del herbicida ácido 2,4 diclorofenoxiacético empleando HDL secos (SC) e HDL calcinados (C). Aquí se encontró que ninguno de los dos materiales sintetizados en este trabajo tiene una actividad importante en el proceso de adsorción, ya que es muy poca y desorben el contaminante.

6.- Se realizaron pruebas de fotodegradación del herbicida ácido 2,4 diclorofenoxiacético empleando HDL secos (SC) e HDL calcinados (C). En el caso

del catalizador NiCoAl se observó que tanto el material seco como el calcinado fotodegradaron aproximadamente el 54% de la concentración del ácido 2,4-D. Por su parte el material NiFeAl-SC degradó el 56% del ácido y el sólido NiFeAl-C un 63%.

7.- Se pudo corroborar los resultados pasados por medio de la espectrometría de infrarrojo. La intensidad de los picos tiene sentido respecto a los cambios de concentración que se obtuvieron por medio de la técnica de ultravioleta visible.

BIBLIOGRAFIA

1. FAO, «Agua y desarrollo agrícola sostenible. Una estrategia para la aplicación del Plan de Acción de Mar del Plata para el decenio de 1990,» 1990. [En línea]. Available: <http://www.fao.org/3/t0800s/t0800s09.htm>.
2. EPA, «National Water Quality Inventory. 1992 Report to Congress.,» *EPA-841-R-94-001*, 1994.
3. I. A. Galván Granados, «Riesgo para la salud humana por ingesta de plaguicidas organoclorados en pargos (*Lutjanus colorado*, *L. novemfasciatus* y *L. argentiventris*) en el sistema lagunar San Ingnacio-Navachiste-Macapule, México,» *Respositorio Dspace*, 2014.
4. A. A. Hernandez y A. Hansen, «Uso de plagiucidas en dos zonas agricolas de México y evaluación de la contaminación de agua y sedimentos,» *Int. Contam. Ambient*, vol. 27, nº 2, 2011.
5. C. Hermosin, «Agricultura y Plaguicidas,» *Real Academia Sevillana de Ciencias*, pp. 195-212, 2010.
6. S. O. Igbedioh, «Effects of Agricultural Pesticides on Humans, Animals and Higher Plants in Developing Countries.,» *Archives of Environmental Health*, vol. 46, nº 4, pp. 218-224, 1991.
7. Anon, «Pesticide Information Profile. 2,4-D,» *Cornell University, Ithaca, New York*, 1996.
8. Anon, «2,4-D- Pesticide Fact Sheet,» *Ventures Inc, U.S. Department of agriculture*, 1995.
9. National Pesticipe Information Center, «2,4-D General Fact Sheet,» *Oregon State University*, 2009.

10. RA-PAL, «2,4-D, Razones para su prohibición mundial,» *Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México (RAPAM)*, vol. 1, p. 60, 2007.
11. T. Chi y F. Cu, «Vietnam's war against Agent Orange,» *BBC news*, 14 June 2004.
12. Anon, «Chemical Watch Fact Sheet, 2,4-D, Beyond pesticides,» *Washington D.C.*, 2004.
13. Anon, «2,4-D fact sheet, Pesticide news, Pesticide action network-UK (PANUK),» *UK*, 2004.
14. M. Tu, H. Callie y J. M. Randall, «Weed Control Methods Handbook: Tools & Techniques for Use in Natural Areas,» *The Nature Conservancy*, p. 7a.1, 2001.
15. J. Parker, Caseley y C., «Manejo de Malezas para Países en Desarrollo,» *Estudio FAO Producción y Protección Vegetal*, 1996.
16. R. Snedeker, Gandhi y M., «Critical Evaluation of 2,4-D's Breast Cancer Risk,» *Program on Breast Cancer and Environmentak Risk Factors in New York State (BCERF)*, nº 1, 1998.
17. S. Hoover, «“2,4-D Escapes Federal Axe..For Now. Two states and Canada pursue restrictions”,» *Pesticides and you*, vol. 25, nº 4, p. 23, 2005-2006.
18. Cordoba noticias, «Córdoba: amplían la prohibición de herbicidas 2,4 D,» 31 Agosto 2016. [En línea]. Available: <https://news.agrofy.com.ar/noticia/160440/cordoba-amplian-prohibicion-herbicidas-24-d>.
19. X. Domènech, «Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes,» *ResearchGate*, 2017.

20. J. Levec y A. Pintar, «Catalytic wet-air oxidation processes: A review,» *Catalysis, Today*, vol. 124, nº 3-4, pp. 172-184, 2007.
21. I. Sato y S. Suzuki, «Manufacturing and material properties of forgings for the reactor pressure vessel of the high temperature engineering test reactor,» *Nuclear Engineering and Design*, vol. 171, nº 1–3, pp. 45-56., 1997.
22. Y. Sharma, «Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco-friendly synthesis of biodiesel: A review.,» *Fuel*, vol. 90, nº 4, pp. 1309-1324., 2011.
23. J. Adams y R. McCabe, «Clay Minerals as Catalysts, in Developments in Clay Science,» *Elsevier*, pp. 541-581, 2006.
24. S. Miyata, «Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition,» *Clays and Clay Minerals*, vol. 28, nº 1, pp. 50-56, 1980.
25. A. Alejandre, F. Medina, X. Rodríguez, P. Salagre, Y. Cesteros y J. Sueiras, «Cu/Ni/Al layered double hydroxides as precursors of catalysts for the wet air oxidation of phenol aqueous solutions,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 30, pp. 195-207., 2001.
26. A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. Fernández, J. Díaz y R. Gómez, «Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials,» *Catalysis Today*, vol. 150, p. 353–357., 2010.
27. K. Ramos, Y. Liménez y C. Linares, «Síntesis y caracterización de óxidos: MgAl, MgFe, FeAl Y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar,» *Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 35, nº 2, pp. 315-325, 2015.

28. J. Herrmann, «Fundamentals and misconceptions in photocatalysis.,» *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, vol. 216, nº (2-3), pp. p. 85-93., 2010.
29. F. Gassim, A. Alkhateeb y F. Hussein, «Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol using pure and sensitized anatase.,» *Desalination*, Vols. %1 de %21-3, nº 209, pp. 342-349, 2007.
30. Tutass, Crosby, Faust, Aly y Johnson, «Weed Control Methods Handbook: Tools & Techniques for Use in Natural Areas,» 1966; 1964; 1995.
31. J. Sanchez V, «Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides,» *Applied Catalysis B: Environmental*, nº 90, pp. 330-338, 2009.
32. S.-. M. Lam, J. C. Sin, A. Z. Abdullah y A. R. Mohamed, «Investigation on visible-light photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in the presence of MoO₂/ZnO nanorod composites,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 370, pp. 123-131, 2013.
33. K. Del Ángel-Sanchez, O. Vázquez-cuchillo, A. Aguilar-Elguezabal, A. Cruz-López y A. Herrera-Gómez, «Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under visible light: Effect of synthesis route,» *Materials Chemistry and Physics*, *ELSEVIER*, vol. 139, nº 2-3, pp. 423-430, 2013.
34. M. Maya-Treviño, J. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, N. Ramos-Delgado, M. Maldonado y A. Hernández-Ramírez, «Activity of the ZnO–Fe₂O₃ catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-D herbicides using simulated solar light,» *Ceramics International*. *ELSEVIER*, nº 40, pp. 8701-8708, 2014.
35. K. M. Parida y L. Mohapatra, «Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes,» *Chemical Engineering Journal*, nº 179, pp. 131-139, 2012.

36. L. Chen, A. Koh, W. K. Leong, B. Johnson, T. Khimyak y J. Lin, «Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel–cobalt catalysts.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 725-730, 2007.
37. J. Girardon, «Cobalt dispersion, reducibility, and surface sites in promoted silica-supported Fischer–Tropsch catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 2, n° p. 143-157, p. 248, 2007.
38. E. Papadopoulou, D. Delimaris y A. Demis, «Methanol reforming on cobalt-based catalysts prepared from organic salt precursors.,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, n° 21, pp. 16375-16381, 2012.
39. J. Taghavimoghaddam, G. P. Knowles y A. L. Chaffee, «Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 358, n° 0, pp. 79-88, 2012.
40. H. Wang y E. Ruckenstein, «Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts,» *Journal Catalysis*, vol. 199, pp. 309-317, 2001.
41. M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi y D. Bahnemann, «Environmental applications of semiconductor photocatalysis,» *Chem. Rev.*, vol. 95, p. 6996, 1995.
42. E. Manasse, *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.*, vol. 24, n° 92, 1915.
43. W. Feitnecht, *Helv. Chim. Acta* 25, n° 555, 1942.
44. W. Feitknecht, M. Gerber y Helv., *Chim. Acta* 25, n° 131, 1942.
45. R. Allmann, *Acta Cryst.*, vol. B24, n° 972, 1968.
46. W. Taylor, *Miner. Mag.*, vol. 33, n° 8, p. 37, 1969.

47. S. Miyata, S. Tomita, T. Kumura, O. Hatto y K. Tabe, «Physico-chemical properties and structure of magnesiaalumina,» *Nippon Kagaku Zasshi*, vol. 92, nº 6, pp. 514-519, 1971.
48. V. Rives, «Layered Double Hydroxides Present and Future,» *Nova Science Publishers*, 2001.
49. L. Pauling, «The principles determining the structure of complex ionic crystals,» *Journal Am. Chem. Soc.*, nº 51, pp. 1010-1026, 1929.
50. D. French, «Li-Al layered double hydroxides as catalysts for the synthesis of flavanone,» *Catal. Commun.*, nº 12, pp. 92-92, 2010.
51. A. Khan, «Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications,» *J. Mat. Chem.*, nº 12, pp. 3191-3198, 2002.
52. M. Ocaña, «Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis básica,» *Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, Madrid*, 2005.
53. I. Rousselot, C. Taviot-Guejo, F. Leroux, P. Leone, P. Palvadeau y J. P. Besse, «Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $\text{Ca}_2\text{M}_3+(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M_3+ : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 167, nº 1, pp. 137-144, 2002.
54. F. Kovanda, «Characterization of activated Cu/Mg/Al hydrotalcites and their catalytic activity in toluene combustion,» *Appl. Clay. Sci.*, vol. 18, nº 71, 2001.
55. J. Fernández, «New hydrotalcite-like compounds containing Yttrium,» *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 312-318, 1997.
56. N. Zhuravleva, «Luminescent materials based on Tb- and Eu containing layered double hydroxides,» *Doklady Chem.*, nº 396, pp. 87-91, 2004.

- 57.M. Shao, «The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis,» *Chem. Eng. J.*, nº 168, pp. 519-524, 2011.
- 58.A. Vaccari, «Clays and catalysis: a promising future,» *Applied Clay Science*, vol. 14, nº 4, pp. 161-198, 1999.
- 59.D. G. Evans y D. X, «Layered double hydroxides: Structure and Bonding,» *Berlín: Springer*, pp. 1-87, 2006.
- 60.J. E. Prince, «Estudio de la influencia de la composición química y el proceso de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de hidróxidos dobles laminares y sus derivados,» *Tesis de Doctorado*, 2014.
- 61.F. Cavani, «Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications,» *Catalysis Today*, vol. 11, nº 2, pp. 173-301, 1991.
- 62.H. Jing, W. Min, L. Bo, K. Yu, G. E. David y X. Duan, «Preparation of Layered Double Hydroxides,» *Struct Bond*, vol. 119, pp. 89-119, 2006.
- 63.B. D. Cullity, «Elements of X-ray Diffraction,» Publ. Co. London, Adison-Wesley, 1967.
- 64.G. C. a. D. R. Martinez, «Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología.,» *saber, avances en química*, vol. 7, nº 1, pp. 87-99, 2012.
- 65.S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, nº 2, pp. 309-319, 1938.
- 66.D. Skoog, J. Holler y S. Crouch, «Fundamentos de Química Analítica,» de *Capítulo 24*, Cengage Learning, 2015.

- 67.V. Brian, P. Shane, D. Benjamin y B. I. Dunbar, «Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system,» *physics status solidi B*, pp. 1-11, 2015.
68. . Ali, . Tong, . Shamsu, H. Yang, . Jin y Yan Song, «Preparation and application of metal ion-doped CoMgAl-hydrotalcite visible-light-driven photocatalyst,» *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 10, p. 121–131 , 2019.
- 69.V. Trejo y Josefina, «Fisicoquímica de alimentos, Fenómenos de superficie. Adsorción,» 12 Marzo 2013. [En línea]. Available: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3.Fenomenosuperficiales.Adsorcion_23226.pdf.
- 70.M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy y J. Pierre Besse, «Preparation of a new stable hybrid material by chloride–2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide.,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, nº 4, p. 1007–1011, 2000.
- 71.K. W. Goyne, J. Chorover, A. R. Zimmerman, S. Komarneni y S. L. Brantley, « Influence of mesoporosity on the sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica.,» *Journal of Colloid and Interface Science.*, vol. 272, nº 1, p. 10–20, 2004.
- 72.S. Argote Fuentes, E. Ramos Ramírez, R. F. R. Feria Reyes, N. L. Gutiérrez Ortega y F. J. Tzompantzi Morales, «Formación de radicales OH para la degradación catalítica de rojo Congo disuelto en aguas residuales.,» 10 12 2020. [En línea]. Available: https://www.google.com.mx/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwi7tbr7_ezwAhVEKKwKHSR9BYoQFjAFegQIFhAD&url=http%3A%2F%2Fwww.jovenesenlaciencia.ugto.mx%2Findex.php%2Fjovenesenlaci

encia%2Farticle%2Fdownload%2F3228%2F2718&usg=AOvVaw30FggCEt4Bg4D.

73. S. Miyazaki, H. Nishimura, M. Fukuda, L. Ley y J. Ristein, «Structure and electronic states of ultrathin SiO₂ thermally grown on Si(100) and Si(111) surfaces,» *Applied Surface Science*, vol. 113–114, pp. 585-589, April 1997.
74. S. Miyazaki, «Characterization of high-k gate dielectric/silicon interfaces,» *Applied Surface Science*, vol. 190, pp. 66-74, 2002.