

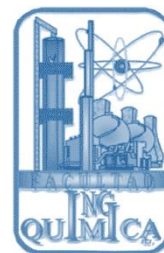


BUAP

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE BTEX-FENOL Y DE LA
CAPTO-DEGRADACIÓN DE CROMATOS EN MATERIALES COMPÓSITOS DE
SBA-15 Y ARCILLAS ANIÓNICAS**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

I.Q. FRANCHESCOLI DIDIER VELÁZQUEZ HERRERA

ASESOR DE TESIS:

DR. ÁLVARO SAMPIERI CRODA

CO-ASESOR DE TESIS:

DRA. GABRIELA PÉREZ OSORIO

ASESOR EXTERNO:

DRA. SILVIA PATRICIA PAREDES CARRERA

PUEBLA, DICIEMBRE DE 2014





**MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del Estudiante: Franchescoli Didier Velázquez Herrera

Matrícula: 212470812

Nombre del Asesor: Dr. Álvaro Sampieri Croda

Nombre del Co-asesor: Dra. Gabriela Pérez Osorio

Título de la Tesis:

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE BTEX-FENOL Y DE LA CAPTO-DEGRADACIÓN DE CROMATOS EN MATERIALES COMPÓSITOS DE SBA-15 Y ARCILLAS ANIÓNICAS

Por medio de la presente, los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de esta tesis de maestría, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con su impresión definitiva y que el estudiante presente su defensa y examen de grado en horario y lugar que se indica más abajo.**

Presidente: Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera

Firma: _____

Secretario: Dra. Mayra Ruiz Reyes

Firma: _____

Vocal (1): Dr. Geolar Fetter

Firma: _____

Vocal (2): Dr. Álvaro Sampieri Croda

Firma: _____

FECHA DE EXAMEN: 5 de diciembre de 2014

HORA: 12:00 p.m.

DÍA DE LA SEMANA: viernes

LUGAR: Facultad de Ingeniería Química



BUAP

Oficio: FIQ SIEP/097/2014

C.P. Juan José Morales Rodríguez
Director de Administración Escolar de la
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE,

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química sustentará el:

Ing. Franchescoli Didier Velázquez Herrera

perteneciente a la generación 2012 con número de matrícula 212470812 y cuyo tema de tesis es: *"Evaluación de la adsorción de BTEX-fenol y de la capto degradación de cromatos en materiales compósitos de SBA-15 y arcillas aniónicas"*. Dicho jurado está integrado por:

JURADO

Presidente	Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera
Secretario	Dra. Mayra Ruiz Reyes
Vocal	Dr. Geolar Fetter
Vocal	Dr. Alvaro Sampieri Croda

Asimismo, comunico a usted que el alumno cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la siguiente fecha y lugar:

FECHA DE EXAMEN:	5 de diciembre de 2014
HORA:	12:00 horas
LUGAR:	Facultad de Ingeniería Química
DÍA:	viernes

Sin más por el momento, me es grato quedar de usted,

Atentamente,

"Pensar Bien Para Vivir Mejor"
H. Puebla de Z. a 26 de noviembre de 2014

Dr. Alvaro Sampieri Croda
Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado

c.c.p. Interesado
Archivo





Dedicatoria

No hay nada imposible, porque los sueños de ayer son las esperanzas de hoy y pueden convertirse en realidad mañana.

A Dios porque me permitió tener buenos y malos ratos que me hicieron aprender y mejorar constantemente, y conocer personas que me dejaron buenos momentos y personas que solo me dejaron heridas.

A veces nos quejamos de las pruebas y las dificultades que nos pone la vida, pero en verdad tendríamos que estar agradecidos y ver las cosas positivas de la vida, agradecer por tener una familia es reconocer a las personas que nos quieren y nos aman.

A mi madre Lucí, por todo lo que hiciste y por todo lo que serías capaz de hacer si te lo pidiera, sin ti no sería quien soy actualmente, todo te lo debo a ti, porque cuando no tenía a quien acudir, sabía que podía contar contigo, cuando todos los caminos se cerraban, tu puerta era la única siempre abierta y cuando todo se ponía difícil, ahí estabas tú a mi lado diciéndome que todo saldría bien.

A Hoobert, Lenin y Carli. La vida ha sido generosa conmigo al regalarme hermanos como ustedes, con los que he vivido tantas cosas buenas, malas y hasta tristes. Pero esto solo hace más fuerte el lazo que nos mantiene unidos. No deben olvidar que sería capaz de hacer cualquier cosa por ustedes, porque los amo.

Cada día se conocen nuevas personas, sin embargo sólo los amigos son quienes dejan una huella en nuestra vida. Esta amistad jamás terminará. Los verdaderos amigos son pocos, pero muy valiosos pues celebran con nosotros nuestros triunfos y nos ayudan a superar nuestros fracasos. Gracias a su apoyo, a su compañía, a sus buenos consejos y por estar siempre con una palabra de aliento cuando más los necesite.

Franchescoli D.





Agradecimientos

Al término de esta etapa de mi vida, quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión me alentaron a lograr esta maravillosa meta.

A la Facultad de Ingeniería Química BUAP por brindarme la oportunidad de enriquecer mis conocimientos.

Al proyecto Conacyt 18066 con el que fue posible la realización la presente investigación.

Al Laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas BUAP y su equipo de trabajo, por permitirme utilizar sus instalaciones y brindarme su apoyo.

Al Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología BUAP y a su personal por la ayuda en la realización de las pruebas de caracterización de DRX y MEB.

Al Laboratorio Central IFUAP y la M.C. Laura Elvira Serrano De la Rosa por la ayuda brindada con el equipo de UV-Vis.

Al Laboratorio de Catálisis y Materiales de la ESQIE-IPN por el apoyo brindado durante la estancia de investigación para la evaluación fotocatalítica y la sorción de los materiales sintetizados.

Al Dr. Álvaro Sampieri Croda y la Dra. Gabriela Pérez Osorio por ayuda y paciencia durante la realización de este trabajo de investigación.

A la Dra. Silvia Patricia Paredes Carrera por su valiosa amistad y colaboración durante todo el trabajo realizado.

A la Dra. Mayra Ruíz Reyes y el Dr. Geolar Fetter por su colaboración y consejos en la revisión del presente estudio.

A mi familia y amigos.





Índice

<u>Acta de revisión, liberación e impresión de tesis.....</u>	<u>II</u>
<u>Oficio de asignación de jurados.....</u>	<u>III</u>
<u>Dedicatoria.....</u>	<u>IV</u>
<u>Agradecimientos.....</u>	<u>V</u>
<u>Índice.....</u>	<u>VI</u>
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE FIGURAS DE ANEXOS	XII
LISTA DE TABLAS.....	XIV
<u>Resumen</u>	<u>XV</u>
<u>Introducción</u>	<u>XVI</u>
<u>Objetivos</u>	<u>XVIII</u>
OBJETIVO GENERAL	XVIII
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	XVIII
<u>Hipótesis.....</u>	<u>XVIII</u>
<u>1 Generalidades.....</u>	<u>1</u>
1.1 INTRODUCCIÓN	2
1.2 CONTAMINANTES ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	2
1.2.1 BENCENO.....	2





Evaluación de la capacidad de adsorción de BTEX-fenol y la capto-degradación de cromatos en materiales compósitos de SBA-15 y arcillas aniónicas



1.2.2	TOLUENO	3
1.2.3	ETILBENCENO	4
1.2.4	XILENOS	4
1.2.5	FENOL	5
1.3	CROMO	5
1.4	ADSORCIÓN	6
1.4.1	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	6
1.5	LOS MATERIALES MESOPOROSOS	7
1.5.1	SBA-15	7
1.6	ARCILLAS	9
1.6.1	ARCILLAS ANIÓNICAS	9
1.6.1.1	Hidrotalcita	10
1.7	MATERIALES COMPÓSITOS	11
1.7.1	COMPÓSITOS HÍBRIDOS	12
1.7.2	COMPÓSITOS INORGÁNICOS	12
1.8	FOTOCATÁLISIS	12
1.8.1	FOTODEGRADACIÓN	13
1.8.2	TiO ₂	13
1.8.3	BANDA PROHIBIDA	13
<u>2 Síntesis y caracterización de materiales</u>		<u>15</u>
2.1	INTRODUCCIÓN	16
2.2	SÍNTESIS DE MATERIALES	16
2.2.1	SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS	16
2.2.2	SÍNTESIS DE SBA-15	17
2.2.3	SÍNTESIS DE LOS COMPÓSITOS HT/SBA	18
2.3	CARACTERIZACIÓN	20
2.3.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	20
2.3.1.1	Hidrotalcitas	20





Evaluación de la capacidad de adsorción de BTEX-fenol y la capto-degradación de cromatos en materiales compósitos de SBA-15 y arcillas aniónicas



2.3.1.2	SBA-15.....	23
2.3.1.3	Compósitos de HT/SBA.....	23
2.3.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	26
2.3.2.1	Hidrotalcitas.....	26
2.3.2.2	SBA-15.....	27
2.3.2.3	Compósitos de HT/SBA.....	28
2.3.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	29
2.3.3.1	Hidrotalcitas.....	29
2.3.3.2	SBA-15.....	32
2.3.3.3	Compósitos de HT/SBA.....	33
2.3.4	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	35
2.3.4.1	Hidrotalcitas, SBA-15 y compósitos de HT/SBA.....	35
2.3.5	FISORCIÓN DE N ₂	37
2.3.5.1	Hidrotalcitas de Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al, SBA-15 y compósitos HT/SBA, no calcinados y calcinados.....	37
2.4	CONCLUSIÓN	42

3 Adsorción de BTEX-fenol.....44

3.1	INTRODUCCIÓN	45
3.2	SOLUCIÓN PATRÓN DE BTEX-FENOL.....	45
3.3	CURVA DE CALIBRACIÓN	47
3.4	ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE BTEX-FENOL EN MATERIALES NO CALCINADOS.....	48
3.5	ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE BTEX-FENOL EN MATERIALES CALCINADOS	52
3.6	ADSORCIÓN DE LA MEZCLA BTEX-FENOL A PH BÁSICO EN PRESENCIA DE ULTRASONIDO	54
3.7	CONCLUSIÓN	56

4 Capto-degradación de cromatos.....58

4.1	INTRODUCCIÓN	59
-----	--------------------	----





4.2 BANDA PROHIBIDA	59
4.3 CAPTO-DEGRADACIÓN DE CROMATOS	60
4.3.1 SOLUCIÓN DE CROMATOS	60
4.3.2 CURVA DE CALIBRACIÓN	60
4.3.3 CAPTO-DEGRADACIÓN DE CROMATOS	62
4.3.4 DESORCIÓN DE CROMATOS	64
4.4 CONCLUSIÓN	65
<u>Conclusiones</u>	67
<u>Referencias</u>	69
<u>Anexos</u>	A-1
A. Anexos.....	A-1
A PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CONTAMINANTES	A-2
A.1 BENCENO	A-2
A.2 TOLUENO	A-3
A.3 ETILBENCENO	A-4
A.4 XILENOS	A-5
A.5 FENOL.....	A-7
A.6 CROMO.....	A-8
B PATRONES DE REFERENCIA	A-9
B.1 HIDROTALCITA	A-9
B.2 GIBBSITA	A-9
B.3 ZINCITA	A-10
C CARACTERIZACIONES	A-11
C.1 ANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)	A-11
C.2 ANÁLISIS DTGA DE LAS HIDROTALCITAS, SBA-15 Y MATERIALES COMPÓSITOS DE HT/SBA.....	A-13
C.3 MATERIALES CON EFECTO DEL PH Y ULTRASONIDO.	A-14





C.3.1	Difracción de rayos X.....	A-14
C.3.1.1	Hidrotalcitas.....	A-14
C.3.1.2	Compósitos de HT/SBA.....	A-15
C.3.2	Espectroscopia de infrarrojo	A-16
C.3.2.1	Hidrotalcitas.....	A-16
C.3.2.2	Compósitos de HT/SBA.....	A-17
D	ESPECTROS UV.....	A-18
D.1	MEZCLA MATERIALES NO CALCINADOS-BTEX-FENOL.....	A-18
D.2	MEZCLA MATERIALES CALCINADOS-BTEX-FENOL.....	A-18
D.3	MEZCLA MATERIALES CALCINADOS-BTEX-FENOL-NAOH.....	A-19
E	REFLECTANCIA DIFUSA	A-20
F	ESPECTROS UV-VIS.....	A-21
F.1.1	Mezcla material-cromato inicial.....	A-21
F.1.2	Mezcla material-cromato desgasificada.....	A-21
F.1.3	Mezcla material-cromato con adsorción.....	A-22
F.1.4	Mezcla material-cromato degradada.....	A-22

Lista de figuras

Figura 1.1	Técnicas de eliminación de COVs.	3
Figura 1.2	Estructura de la hidrotalcita.	10
Figura 1.3	Par electrón-hueco entre la banda de valencia y la banda de conducción.....	14
Figura 2.1	Síntesis de la hidrotalcita a pH =8.	17
Figura 2.2	Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas.	21
Figura 2.3	Difractogramas de rayos X de SBA-15.	23
Figura 2.4	Difractogramas de rayos X de compósitos HT/SBA no calcinados.....	24
Figura 2.5	Difractogramas de rayos X de compósitos HT/SBA calcinados.	25
Figura 2.6	Espectros de infrarrojo de hidrotalcitas.....	26





Figura 2.7 Espectro de infrarrojo del SBA-15.	27
Figura 2.8 Espectro de infrarrojo de los compósitos de HT/SBA no calcinados.	28
Figura 2.9 Espectro de infrarrojo de los compósitos de HT/SBA calcinados.....	29
Figura 2.10 Imágenes de MEB de la HT Mg-Al.	30
Figura 2.11 Imágenes de MEB de la HT Zn-Al.....	31
Figura 2.12 Imágenes de MEB de la HT (Mg-Zn)-Al.....	31
Figura 2.13 Espectros de EDS de las hidrotalcitas.....	32
Figura 2.14 Micrografías del SBA-15.	32
Figura 2.15 Espectro de EDS del SBA-15.	33
Figura 2.16 Micrografías del compuesto HT Mg-Al/SBA.	33
Figura 2.17 Micrografías del compuesto HT Zn-Al/SBA.	34
Figura 2.18 Micrografías del compuesto HT (Mg-Zn)-Al/SBA.	34
Figura 2.19 Espectros de EDS de los compósitos.	35
Figura 2.20 Análisis TGA de los materiales sintetizados.	36
Figura 2.21 (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y (B) diámetro de poro de los materiales no calcinados.	38
Figura 2.22 (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y (B) diámetro de poro de los materiales calcinados.	40
Figura 3.1 Curva de calibración a concentraciones de 5 - 10 ppm.....	48
Figura 3.2 Curvas de adsorción de los materiales no calcinados en tiempos cortos.....	50
Figura 3.3 Comparación de la HT Zn-Al/SBA con la clinoptilolita en tiempos cortos.	51
Figura 3.4 Curvas de adsorción de los materiales no calcinados en tiempos largos.	52





Figura 3.5 Curvas de adsorción de los materiales calcinados en tiempos cortos.....	53
Figura 3.6 Curvas de adsorción de los materiales calcinados en tiempos largos.	53
Figura 3.7 Curvas de adsorción de los materiales con efecto del pH y ultrasonido en tiempos cortos.....	55
Figura 3.8 Curvas de adsorción de los materiales con efecto del pH y ultrasonido en tiempos largos.	56
Figura 4.1 Curva de calibración de Cr (VI) a 100 ppm.	61
Figura 4.2 Curva de adsorción de Cr (VI) del TiO ₂ y las hidrotalcitas.	63
Figura 4.3 Curvas de adsorción de Cr (VI) para algunos materiales.....	64
Figura 4.4 Curva de desorción de Cr (VI).	65
Figura 4.5 Capto-degradación de cromatos en los materiales.....	66

Lista de figuras de anexos

Figura B.1 Patrón de referencia 00-014-0191 correspondiente a la hidrotalcita (Mg ₆ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₆ •4H ₂ O).....	A-9
Figura B.2 Patrón de referencia 01-076-1762 correspondiente a la gibsitita (Al(OH) ₃).....	A-9
Figura B.3 Patrón de referencia 00-036-1451 correspondiente a la zincita (ZnO).	A-10
Figura C.4 Análisis DTGA de los materiales.	A-13
Figura C.5 Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas calcinadas con efecto del pH y ultrasonido.....	A-14
Figura C.6 Difractogramas de rayos X de compósitos HT/SBA con efecto del pH y ultrasonido.	A-15
Figura C.7 Espectros de infrarrojo de hidrotalcitas con efecto del pH y ultrasonido.	A-16





Figura C.8 Espectrograma de Infrarrojo de los compósitos basados en HT/SBA con efecto del pH y ultrasonido. A-17

Figura D.9 Espectros UV de la solución de BTEX-fenol con los materiales no calcinados a 7200 minutos. A-18

Figura D.10 Espectros UV de la solución de BTEX-fenol con los materiales calcinados a 7200 minutos. A-18

Figura D.11 Espectros UV de la solución de BTEX-fenol con efecto del pH y ultrasonido con los materiales calcinados a 7200 minutos. A-19

Figura E.12 Espectros de reflectancia difusa de los materiales sintetizados, calcinados y no calcinados. A-20

Figura E.13 Curva de $h\nu$ vs $(h\nu f(R))^2$ de los materiales calcinados y no calcinados. A-20

Figura F.14 Espectros UV-Vis de la solución de cromatos al agregar los materiales (t = 0 min). A-21

Figura F.15 Espectros UV-Vis de la solución de cromatos con los materiales después de la desgasificación (t =10 min). A-21

Figura F.16 Espectros UV-Vis de la solución de cromatos con los materiales después del proceso de adsorción en oscuridad (t = 70 min). A-22

Figura F.17 Espectros UV-Vis de la solución de cromatos con los materiales después del proceso de degradación con lámparas UV (t = 220 min). A-22





Lista de tablas

Tabla 1-1 Características estructurales de algunos materiales mesoporosos.....	8
Tabla 1-2 Aplicaciones de las hidrotalcitas.....	11
Tabla 2-1 Distancias interplanares de las hidrotalcitas.....	22
Tabla 2-2 Distancias interplanares de los materiales compósitos y del SBA-15 a ángulos pequeños.....	25
Tabla 2-3 Características texturales de los materiales no calcinados.....	39
Tabla 2-4 Características texturales de los materiales calcinados.....	41
Tabla 3-1 Relación equimásica de la mezcla BTEX-fenol.....	46
Tabla 3-2 Diluciones para la preparación de los estándares de la curva de calibración.....	47
Tabla 3-3 Condiciones de operación del espectrofotómetro UV-Vis.....	48
Tabla 3-4 Capacidades de adsorción de BTEX-fenol en los materiales.....	57
Tabla 4-1 Valores de la banda prohibida (band gap) obtenidos gráficamente.....	60
Tabla 4-2 Condiciones de operación del espectrofotómetro UV-Vis.....	61
Tabla C-1 Composición química de las hidrotalcitas.....	A-11
Tabla C-2 Composición química del SBA-15.....	A-11
Tabla C-3 Composición química de los compósitos HT/SBA.....	A-12





Resumen

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son sustancias que a temperatura y presión ambiente se encuentran en estado gaseoso y que son perjudiciales a la salud humana incluso en pequeñas concentraciones. Algunos de estos contaminantes son los denominados BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos) y el fenol. También, los metales pesados son altamente tóxicos para los seres humanos y para el medio ambiente (*i. e.* Cr (VI)). El proceso de adsorción física es el más adecuado para el control de este tipo de contaminantes. En este trabajo, se emplearon materiales compósitos nanoporosos para evaluar la capacidad de adsorción de BTEX-fenol en solución acuosa y la capto-degradación de cromatos. Estos materiales compósitos se obtuvieron al combinar SBA-15 con hidrotalcitas. Primero se realizó la síntesis del material mesoporoso SBA-15. La preparación de las hidrotalcitas nitradas de Mg-Al, de Zn-Al y de (Mg-Zn)-Al se llevó a cabo mediante el método de irradiación con microondas. Los materiales compósitos se prepararon en post-síntesis, es decir, el SBA-15, previamente sintetizado, se empleó como soporte de 25 % en peso de una hidrotalcita (HT). La síntesis de la hidrotalcita sobre el SBA-15 también se llevó a cabo por el método de irradiación de microondas. La difracción de rayos X demostró que el material compósito conserva la estructura del SBA-15, sin embargo, la estructura de la hidrotalcita no se reflejó en los difractogramas ya que se encuentra dispersa en el compósito. Los espectros de IR mostraron la presencia de las vibraciones que son características de ambos compuestos precursores. En las imágenes de MEB no es fácil detectar las partículas de las hidrotalcitas, únicamente se observaron cadenas de aglomerados pertenecientes al SBA-15. De acuerdo al análisis termogravimétrico, los compósitos tuvieron una pérdida de peso del 10 % aproximadamente. El área superficial específica BET de los compósitos se encuentra en el rango de los 300 – 400 m²/g, que es inferior a la del SBA-15 (≈ 772 m²/g) y mayor a la de las hidrotalcitas (≈ 30 m²/g). El material compósito HT Zn-Al/SBA resultó ser más adecuado para la adsorción de BTEX-fenol en tiempos cortos de contacto (hasta 4 horas), mientras que el compósito HT Mg-Al/SBA presentó una mejor capacidad de adsorción a tiempos de contacto más largos (51% hasta 5 días). Al evaluar los materiales calcinados, se encontró que la adsorción disminuye en los materiales compósitos con respecto a los compósitos no calcinados. Además, la influencia del pH y el uso de ultrasonido durante el proceso de adsorción incrementaron la retención de los contaminantes (BTEX-fenol) en comparación con los materiales calcinados. La HT (Mg-Zn)-Al fue la más adecuada para la capto-degradación de cromatos. La presencia de Mg²⁺ en las hidrotalcitas incrementó la retención y/o degradación de cromatos.





Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles son todos aquellos hidrocarburos que se encuentran en estado gaseoso o que son muy volátiles a condiciones estándar de temperatura y presión. Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce, contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Son contaminantes principales del aire (Abumaizar *et al.*, 1998) y del agua (Schiff *et al.*, 1992).

Los efectos de los COVs a la salud pueden variar significativamente dependiendo de la naturaleza del compuesto, de su grado de toxicidad, del periodo de exposición y de la concentración. Algunos COVs son altamente tóxicos, como el benceno, el óxido de estireno, el percloroetileno o el tricloroetileno, que son cancerígenos. También, la calidad del agua es un problema importante debido a las repercusiones a la salud y la calidad de vida de los habitantes. Son los principales elementos que contaminan el agua. A bajas concentraciones, los COVs, no son eliminados eficazmente con los tratamientos de agua convencionales y causan un gran impacto a la salud y a el medioambiente (Miriam *et al.*, 2012).

Actualmente existen diferentes tecnologías que emplean procesos fisicoquímicos tales como la oxidación, la biofiltración, la condensación, la absorción, la adsorción, y el uso de membranas como alternativas para el control y la eliminación de los COVs, y metales tóxicos. La más óptima de estas tecnologías es la adsorción ya que presenta una alta selectividad para algunos compuestos y es útil para compuestos diluidos, mientras que los demás procesos, presentan altos costos de implementación. Los materiales más empleados en los procesos de adsorción son las zeolitas, también algunos polímeros y el carbón activado, sin embargo, en la actualidad se ha planteado el uso de nuevos materiales que permitan mejorar el proceso de adsorción de COVs y metales pesados (Dudek *et al.*, 2012). El uso de compósitos basados en materiales mesoporosos y arcillas, para la adsorción de contaminantes, presenta grandes ventajas porque se puede manipular el tamaño del poro, el área específica y la reactividad superficial de estos materiales.

Si bien existen diversos estudios (Dou *et al.*, 2011; Judith *et al.*, 2008; Van Quy *et al.*, 2013; Zhan *et al.*, 2014) acerca del uso de materiales mesoporosos para la adsorción de algunos





Evaluación de la capacidad de adsorción de BTEX-fenol y la capto-degradación de cromatos en materiales compósitos de SBA-15 y arcillas aniónicas



COVs, aún no se han estudiado el uso de materiales compósitos basados en arcillas y en materiales mesoporosos. En este trabajo se plantea sintetizar un material compósito nanoestructurado, a partir de un material mesoporoso, SBA-15, y una arcilla aniónica, para evaluar la capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos volátiles tales como el benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y fenol y capto-degradar cromatos en solución acuosa.

El presente proyecto se divide en 4 etapas, generalidades, síntesis y caracterización de materiales, evaluación de la capacidad de adsorción de BTEX-fenol y la capto-degradación de cromatos.

En la primera etapa se describen los antecedentes de la investigación a desarrollar, la segunda etapa, síntesis y caracterización de materiales, se presenta la metodología empleada en la preparación de los materiales mesoporosos y las diversas técnicas utilizadas para la cuantificación y cualificación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales. En la tercera etapa se muestra la evaluación de la capacidad de adsorción de BTEX-fenol durante las pruebas en fase líquida de los materiales. Por último, en la cuarta etapa, se presentan los resultados de la capto-degradación de cromatos en agua.





Objetivos

Objetivo general

Sintetizar materiales compósitos nanoestructurados de mesoporosidad controlada a partir de la combinación de SBA-15 (un material mesoporoso) con hidrotalcitas y evaluar la adsorción de BTEX-fenol, así como la capto-degradación de cromatos.

Objetivos específicos

- I. Preparar materiales compósitos nanoestructurados a partir de SBA-15 y las hidrotalcitas nitradas de Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al mediante el método de irradiación por microondas con 75% en peso de SBA-15 y 25% en peso de HT.
- II. Caracterizar los sólidos obtenidos por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo (IR), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis termogravimétrico (TGA) y fisisorción de nitrógeno (FN_2), para determinar las propiedades fisicoquímicas de los compósitos.
- III. Evaluar los materiales obtenidos en la adsorción de las moléculas modelos de COVs de benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos (BTEX) mezclados en solución acuosa con fenol.
- IV. Evaluar los materiales sintetizados en la capto-degradación fotocatalítica de cromatos en solución acuosa.

Hipótesis

La combinación adecuada de arcillas aniónicas (carácter básico) con el SBA-15 origina materiales compósitos con propiedades fisicoquímicas que podrían influenciar en la adsorción de BTEX en solución acuosa con fenol y, además, dado la basicidad de la HT, auxiliar en la capto-degradación fotocatalítica de cromatos en solución acuosa.





Capítulo

1

Generalidades



2.1 Introducción

La investigación científica se concibe como un conjunto de procesos sistemáticos y empíricos que se aplican al estudio de un fenómeno; es dinámica, cambiante y evolutiva. Una investigación se origina a base de ideas, sin importar qué tipo de paradigma fundamente nuestro estudio, ni el enfoque que habremos de seguir. En este capítulo se plantea la idea que se desarrollará durante todo este trabajo mediante el conocimiento de estudios, investigaciones y trabajos realizados con anterioridad.

2.2 Contaminantes orgánicos volátiles

Los orígenes de los contaminantes orgánicos volátiles (COVs) están ligados con la historia del ser humano, desde la quema de madera en la época antigua, hasta la producción de la primera gasolina en 1854 por Silliman, de la Universidad de Yale en Estados Unidos (Smith, 1967).

Durante el siglo XX se produjo un desarrollo científico y tecnológico que llevó a una industrialización caracterizada por un crecimiento y expansión irracionales y desordenados. Esto a su vez, llevó a un vasto desarrollo de productos orgánicos volátiles, lo que originó la producción de millones de toneladas de COVs, que al ser emitidos a la atmósfera llegan a causar graves daños al ser humano y al ambiente.

Los problemas ambientales asociados a los COVs han sido la fuerza impulsora para la investigación sustentable, fundamental y aplicada en el área de remediación ambiental. Los métodos convencionalmente utilizados para tratar estos contaminantes, contemplan diversos procesos fisicoquímicos de los cuales la adsorción es el método que tiene gran relevancia en el presente estudio, Figura 2.1 (Khan & Ghoshal, 2000). Algunos de estos contaminantes son los conocidos como BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) y el fenol, los cuales se describen a continuación.

2.2.1 Benceno

Es un hidrocarburo derivado del petróleo, fue descubierto en 1825 por M. Faraday. En 1865, Kekulé estableció su estructura. Su fórmula química es C_6H_6 . La mayor parte de benceno se obtiene de los hornos de coque y de alquitrán de hulla, naturalmente se encuentra en algunos



yacimientos petrolíferos, como el yacimiento del pacífico. El benceno se emplea en grandes cantidades como carburante para motores, también se utiliza como disolvente y agente de extracción, en la industria de los colorantes como desengrasante, en la obtención del caucho, etc (Mayer, 1987).

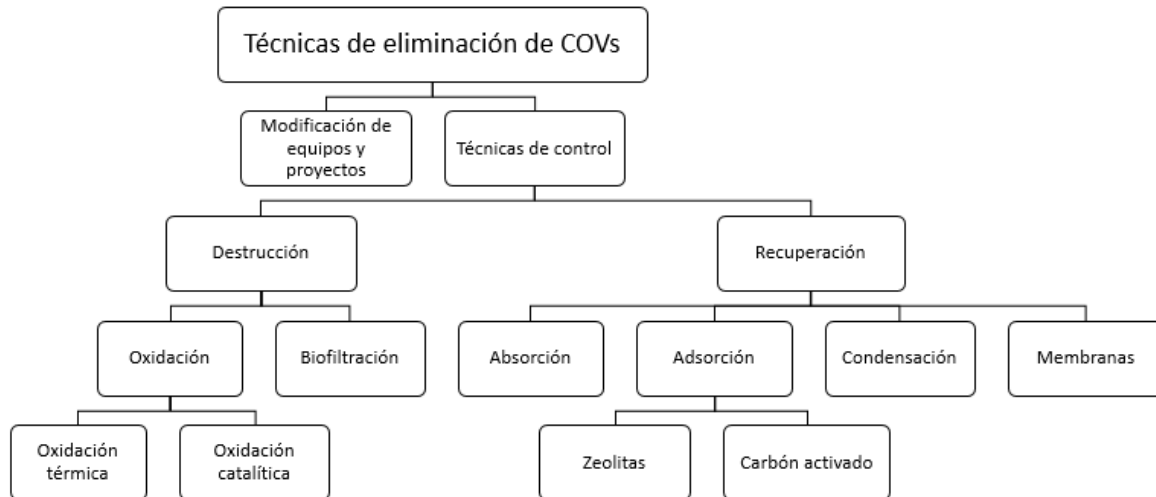


Figura 2.1 Técnicas de eliminación de COVs.

Es el compuesto líder en la lista de compuestos peligrosos debido a su alta toxicidad y el riesgo que presenta a la exposición humana. Este contaminante es resultado de las emisiones de vehículos, así también, se encuentra en grandes cantidades, tanto en el aire como en el agua de las industrias que producen combustibles (Gennaro *et al.*, 2011). Algunas de sus propiedades físicas se encuentran reportadas por la “International Programme on Chemical Safety” (IPCS, 2014), Anexo A.1.

2.2.2 Tolueno

Es un líquido incoloro, inflamable con un penetrante olor a benceno, se utiliza como disolvente para materiales celulósicos, organosoles de vinilo y otras resinas, y es comúnmente empleado en la fabricación de recubrimientos. La fórmula química del tolueno es $C_6H_5CH_3$. Este hidrocarburo también se emplea para la síntesis de poliuretanos y poliésteres (Gooch, 2007), así también de benzaldehído, alcohol bencílico, ácido benzoico, y derivados de cloro. Estas aplicaciones en síntesis provocan contaminación al medio ambiente poniendo en riesgo la



salud humana (Banković *et al.*, 2009). El Anexo A.2 muestra algunas propiedades físicas de este compuesto (IPCS, 2014).

2.2.3 Etilbenceno

El etilbenceno es una materia prima de gran importancia en los procesos químicos industriales y también, a menudo como disolvente en varios procesos de fabricación. Dentro de sus aplicaciones se utiliza como disolvente en las síntesis orgánicas, la limpieza de equipos, entre otros. La fórmula química de este compuesto es $C_6H_5C_2H_5$. Algunas de sus propiedades físicas se muestran en el Anexo A.3 (IPCS, 2014). El etilbenceno está presente en las refinerías y como efluente de las industrias químicas. Con frecuencia se encuentra en aguas subterráneas debido a las fugas en tanques subterráneos de almacenamiento y oleoductos, y a las prácticas de eliminación de residuos impropios, derrames accidentales, y a la lixiviación de los vertederos. Se ha encontrado que este contaminante puede causar muchos efectos secundarios graves a la salud de los seres humanos (*i. e.*, a la piel y la irritación sensorial, depresión del sistema nervioso central, problemas respiratorios, la leucemia, el cáncer y las perturbaciones de los sistemas de riñón, el hígado y la sangre) (Bijan *et al.*, 2012).

2.2.4 Xilenos

El xileno es también conocido como dimetilbenceno, es un hidrocarburo líquido incoloro de olor dulce que se inflama fácilmente. Se encuentra naturalmente en el petróleo y el alquitrán. El xileno se usa como disolvente en la imprenta y en las industrias de caucho y cuero. También se usa como agente de limpieza y diluyente de pinturas y barnices. Pequeñas cantidades se encuentran en el combustible de aviones y en la gasolina (ATSDR, 2010). Las propiedades físicas de los isómeros del xileno se muestran en el Anexo A.4 (IPCS, 2014). La intoxicación con este compuesto puede ocurrir a través de la inhalación, ingestión o contacto con la piel. La información sobre los impactos en la salud humana proviene, principalmente de los informes de casos y estudios realizados por profesionales. La depresión del sistema nervioso central, irritación ocular y respiratoria son los síntomas más frecuentes después de la exposición por inhalación subcrónica y crónica a este compuesto (Vlachokostas *et al.*, 2013).





2.2.5 Fenol

Es una sustancia blanca, cristalina a temperatura ambiente, de color blanco-incoloro con un olor distintivo. El fenol fue obtenido por Ruge en 1834 mediante la separación del asfalto nombrándolo ácido carbólico, nombre con el que se conoció hasta principios de este siglo. Su fórmula química es C_6H_6O . En general, el fenol se considera como uno de los contaminantes orgánicos más importantes, debido a que su presencia en el medio ambiente causa un sabor desagradable y mal olor en el agua potable. Las principales fuentes contaminantes de los mantos acuíferos con fenol y sus derivados son diversas industrias como las refinerías, las industrias de procesamiento de carbón, productoras de farmacéuticos, de plásticos, de productos de madera, de pesticidas, de pintura y de papel. Su presencia en el agua, incluso en concentraciones muy bajas, es indeseable y tóxico para los organismos acuáticos que incluyen al pescado. Por otro lado, los fenoles clorados son más tóxicos para la vida acuática. La ingestión de agua contaminada con fenoles tiene un gran riesgo para la salud del ser humano, causan efectos negativos en el cerebro, en el sistema digestivo, en los ojos, el corazón, el riñón, el hígado, los pulmones, los nervios periféricos y la piel (Alshehri *et al.*, 2014). Algunas propiedades físicas del fenol, se muestran en el Anexo A.5 (IPCS, 2014).

De todos los compuestos orgánicos volátiles, el benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos y el fenol, han sido considerados como los principales contribuyentes al deterioro del agua y la calidad del aire. Los BTEX-fenol son frecuentes en el medio ambiente debido a que se encuentran entre la emisión antropogénica de los procesos de combustión, así como los tubos de escape de los vehículos (El Naas *et al.*, 2014).

2.3 Cromo

El cromo es un metal muy tóxico para la mayoría de los microorganismos y potencialmente riesgoso para la salud humana. En el medio ambiente, el Cr (VI) es más estable que el Cr (III), es altamente soluble, y contamina los mantos acuíferos. La forma hexavalente del cromo es 100 veces más tóxica que la forma trivalente (Machado *et al.*, 2014). Existen diversos métodos para la remoción del Cr (VI) del agua, de los cuales la adsorción es de gran interés ya que





permite tratar aguas con bajas concentraciones de este metal (Dudek, *et al.*, 2012). Las propiedades físicas del cromo se muestran en el Anexo A.6 (IPCS, 2014).

2.4 Adsorción

La adsorción es un proceso de enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial, retenidos parcialmente por otras sustancias debido a la acción de fuerzas superficiales. El proceso de adsorción se ha estudiado en distintos ámbitos, por ejemplo se ha reportado que las zeolitas 13X son adsorbentes de acetona, benceno y metanol, sin embargo, se ve afectado por la presencia de vapor de agua (Wei *et al.*, 2004) dicho vapor (humedad relativa >50%) ocupa algunos sitios disponibles dentro de la zeolita afectando el tiempo de penetración y la forma de la adsorción de COVs.

Algunos materiales nanoporosos a base de sílice se han empleado para la adsorción de n-pentano y metilciclohexano (Carmelo *et al.*, 2011), donde la capacidad de adsorción global es independiente del tratamiento térmico reportado (179.85 °C – 949.85 °C) pero sí es directamente dependiente de la forma en que se lleve a cabo la adsorción en el material. La montmorillonita modificada con HDTMA (hexadeciltrimetilamonio) ha sido empleada como adsorbente del clorobenceno y triclorobenceno (Su *et al.*, 2008), se reporta que las arcillas orgánicas modificadas presentan alta capacidad de adsorción comparada con la capacidad de adsorción que tienen las arcillas purificadas, esta capacidad de adsorción se incrementa al aumentar la composición del HDTMA en las arcillas orgánicas.

2.4.1 Isotermas de adsorción

Son descripciones gráficas del equilibrio de adsorción (retención de una sustancia por otra cuando están en contacto) de un componente único o de intercambio iónico binario (Perry & Green, 2010). En otras palabras, expresan la cantidad de gas adsorbido en los nanoporos del material adsorbente como una función de la presión externa (del gas) a temperatura constante. Se obtienen experimentalmente o se calculan a partir de simulaciones moleculares. Una de sus funciones consiste en servir como medio para construir un modelo molecular detallado de las interacciones átomo-átomo y una distribución de cargas puntuales que se utiliza para reproducir la polaridad del material sólido y las moléculas adsorbentes.





Como se ha visto, en el proceso de adsorción se pueden emplear diferentes materiales, de entre ellos, los materiales mesoporosos son los que, en la actualidad, están siendo utilizados para llevar a cabo este proceso debido a sus propiedades texturales, tales como el área superficial específica, entre otras. A continuación se describen dichos materiales.

2.5 Los materiales mesoporosos

De acuerdo con la IUPAC, los materiales porosos se pueden clasificar en tres diferentes tipos de acuerdo al tamaño del poro que poseen (Haber, 1991). El término “micro” corresponde a los materiales que presentan un diámetro menor a 2 nm. El término “meso” (o sea intermedio) se refiere a que estos materiales presentan un diámetro de poro que puede ir de 2 a 50 nm. El término “macro” corresponde a aquellos materiales cuyo diámetro de poro es mayor a los 50 nm. Ahora bien, un material nanoporoso es aquel que cuenta con tamaños de poro del orden de 1 a 100 nm (Polarz & Smarsly, 2002).

Los materiales mesoporosos, son de gran interés para la comunidad científica, ya que poseen altas áreas superficiales, una distribución regular y uniforme de los poros, y pueden presentar composición química variable como el Si, Ti, Al, Zn, etc (Shi *et al.*, 2004).

En la Tabla 2-1 se muestran algunos de los materiales mesoporosos que existen actualmente con sus características estructurales (Biz & Occelli, 1998; Martín *et al.*, 2006).

Uno de los materiales mesoporosos más estudiados en la actualidad es el SBA-15, ya que presenta una estructura hexagonal, es térmicamente estable y de fácil preparación.

2.5.1 SBA-15

En los años 90, el grupo de Stucky *et al.*, (1994) de la Universidad de Santa Bárbara, en California, logró una nueva ruta de síntesis empleando copolímeros anfifílicos como agentes orientadores de la estructura. Un ejemplo representativo de ellas son las estructuras hexagonales de sílice de la familia denominada SBA (Santa Bárbara Amorphous) (Martín, *et al.*, 2006). Aunque también existen estructuras rómbicas y cúbicas, Tabla 2-1, de menor grado de estabilidad.



Tabla 2-1 Características estructurales de algunos materiales mesoporosos.

Material	Estructura	Mecanismo	Tipo de poro
FSM-16	Hexagonal plana	A partir de kanemita	Canales
MCM-41	Hexagonal plana	S ⁺ I ⁻	Canales
MCM-48	Cúbica bicontinua	S ⁺ I ⁻	Canales
MCM-50	Laminar	S ⁺ I ⁻	Bicapa
HMS	Hexagonal desordenada	S ⁰ I ⁰	Canales
MSU	Hexagonal desordenada	N ⁰ I ⁰	Canales
KIT-1	3D desordenada	S ⁺ I ⁻	Canales
SBA-1	Cúbica	S ⁺ X ⁻ I ⁺	2 cavidades
SBA-2	Hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻ geminal	Cavidades/Canales
SBA-3	Hexagonal plana	S ⁺ X ⁻ I ⁺	Canales
SBA-6	Hexagonal 3D	S ⁺ I ⁻	2 cavidades
SBA-8	Rómbica	S ⁺ I ⁻ geminal	No determinado
SBA-11	Cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	No determinado
SBA-12	Hexagonal 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Cavidades/Canales
SBA-14	Cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	No determinado
SBA-15	Hexagonal plana	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Canales
SBA-16	Cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Cavidades/Canales
FDU-1	Cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Cavidades/Canales
FDU-2	Cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Cavidades/Canales
FDU-12	Cúbica 3D	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Cavidades/Canales
FDU-5	Cúbica bicontinua	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Cavidades/Canales
AMS	Varias	S ⁻ I ⁺	Varias cavidades

Dónde:

S⁺ I⁻ = Surfactante catiónico (S⁺) y especies inorgánicas aniónicas (I⁻)

S⁻ I⁺ = Surfactante aniónico (S⁻) y especies inorgánicas catiónicas (I⁺)

S⁻ X⁺ I⁻ = Conjunto de especies aniónicas o catiónicas donde X⁺ = haluros

S⁺ X⁻ I⁺ = Conjunto de especies aniónicas o catiónicas donde X⁺ = iones de metales alcalinos

S⁰ = Aminas primarias neutras

I⁰ = Especies inorgánicas neutras

N⁰ = Surfactante amfifílico (neutro)

Finalmente Zhao *et al.*, (1998) perfeccionaron un material con características estructurales similares al MCM-41 (Mobil Composition of Matter Number 41) (Kresge *et al.*, 1992) pero con un diámetro de poro de aproximadamente 7 nm y un espesor de muros de 3 nm que les proporciona una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica. Este nuevo material recibió el nombre de SBA-15 cuya área específica puede ir de 600 a 900 m²g⁻¹, sin embargo, es un material poco reactivo.



Otro tipo de materiales mesoporosos son las arcillas, que se encuentran en gran abundancia en la naturaleza, y existen como minerales que tienen la capacidad de adsorber y migrar los nutrientes de la tierra.

2.6 Arcillas

Las arcillas son silicatos de aluminio y magnesio-hidratados que tienen una estructura laminar, se conforman de partículas muy finas inferiores a 2 μm . Los materiales arcillosos son muy abundantes, económicos, que pueden presentar un comportamiento ácido o básico, una buena estabilidad térmica, capacidad adsorbente y propiedades catalíticas. En efecto, las arcillas adsorben, de manera natural, los nutrientes que alimentan a las plantas; pero también contaminantes, como plaguicidas y/o metales (Sampieri *et al.*, 2005). Por ejemplo, con las arcillas, algunos radionúclidos se contuvieron en el suelo durante el accidente de Chernobyl (Lima, 2004).

Las arcillas se pueden dividir en dos grupos importantes: arcillas catiónicas y arcillas aniónicas, de las cuales, las arcillas aniónicas se contemplan para este estudio.

2.6.1 Arcillas aniónicas

Este tipo de arcillas son menos frecuentes en la naturaleza que las arcillas catiónicas, son compuestos iónicos con estructura laminar ordenada, que contienen aniones intercambiables (*i. e.* CO_3^{2-} , NO_3^-) en el espacio interlaminar (Lima, 2004).

Este tipo de arcillas también recibe el nombre de hidróxidos dobles laminares (HDL) o compuestos tipo hidrotalcitas. Estas arcillas son compuestos inorgánicos formados por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente y separadas por especies aniónicas. La fórmula general de este tipo de compuestos es: $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{m-})_{x/m} n\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} y M^{3+} son metales divalentes y trivalentes respectivamente, y A^{m-} es un anión. El valor de “x” representa la fracción molar de cationes del metal trivalente ($x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+} + \text{M}^{2+})$). Generalmente los compuestos tipo hidrotalcita se cristalizan mejor cuando se emplea una relación molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ entre 2 y 3. Aunque se han reportado algunos compuestos con relaciones entre 5 y 10, aunque siempre acompañados de material amorfo (Lima, 2004).



Las arcillas de este tipo se pueden sintetizar a partir de una gran variedad de cationes metálicos y aniones en medio acuoso u orgánico. Sus propiedades están, en gran medida, determinadas por su composición y naturaleza de estos precursores.

El primer HDL conocido que se identificó fue un hidroxido-carbonato de magnesio y aluminio denominado hidrotalcita.

2.6.1.1 Hidrotalcita

La hidrotalcita es la arcilla aniónica más representativa; es una familia de minerales con una fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (Aschenbrenner *et al.*, 2011). Su estructura es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, Figura 2.2, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo (OH^-). Estos octaedros forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita. Para compensar las cargas positivas, los carbonatos CO_3^{2-} compensan las cargas de la región interlaminar en donde también se presentan moléculas de agua (Evans & Slade, 2005). Generalmente el término hidrotalcita se emplea actualmente para referirse a las arcillas aniónicas en general.

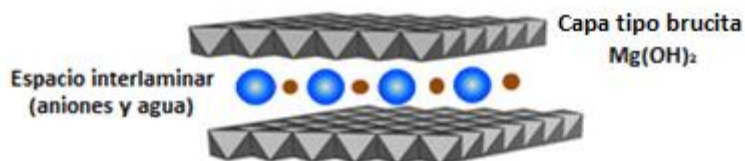


Figura 2.2 Estructura de la hidrotalcita.

Algunos autores han reportado que la simetría hexagonal se obtiene de preferencia cuando la síntesis se lleva a cabo a temperaturas superiores a 26.85 °C.

Si bien existen numerosos hidróxidos dobles laminares disponibles en la naturaleza, a menudo se recurre a sintetizarlos; por ello, son tres los métodos que más se utilizan: precipitación a pH variable, precipitación a pH constante y el método sol-gel (Lima, 2004). El proceso de síntesis determina las propiedades de los compuestos de HT. Durante el proceso de calcinación la estructura en forma de capas colapsa a temperaturas entre 200-400 °C debido a la deshidratación, la deshidroxilación y la descarboxilación. Los óxidos mixtos resultantes son por



lo general soluciones sólidas con una estructura de periclasa, que en presencia de una solución aniónica conduce a la reconstrucción de la hidrotalcita. Este proceso se conoce como "efecto memoria" (Sato *et al.*, 1986). Algunas de las aplicaciones de las hidrotalcitas se enlistan en la Tabla 2-2 (Lima, 2004).

Tabla 2-2 Aplicaciones de las hidrotalcitas.

Aplicación	Comentarios
Absorbente de fosfatos intestinales	
Retención de pesticidas	Del tipo MCPA (herbicida phenoxy)
Preparación de sensores potenciométricos	
Estabilidad térmica, radiación UV	Probado en formulaciones comerciales de PVC
Eliminación de iones cromato	Soluciones acuosas
Adsorción de CO₂	
Control de liberación de drogas en medicamentos	Algunos medicamentos antiácidos como "Talcid" y "Altacit" contienen HT

En la antigüedad, las primeras civilizaciones utilizaban adobe y paja para la construcción de chozas, la unión de estos dos materiales es lo que se conoce como material compósito, el cual produce propiedades características específicas como lo son la resistencia y la dureza.

2.7 Materiales compósitos

Los materiales compósitos se forman cuando dos o más materiales, o fases se utilizan juntas para dar una combinación de propiedades que no se pueden lograr de otra manera. Los materiales compósitos se pueden seleccionar para obtener combinaciones no usuales de rigidez, peso, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Un material nanocompuesto es aquel material en el cual la fase dispersa consiste en partículas a nanoescala distribuidas en una fase matriz. Los materiales nanocompuestos se pueden clasificar en materiales nanocompuestos híbridos, inorgánicos y orgánicos (Askeland & Phulé, 2009).





2.7.1 Compósitos híbridos

Los compósitos híbridos están conformados por una parte orgánica y otra inorgánica, ejemplo de ellos son los Materiales Orgánicos Nanoestructurados o MOFs, por sus siglas en inglés. Existen algunos estudios que predicen, por métodos computacionales que tipos de MOFs podrían ser sintetizados (Rodríguez *et al.*, 2010).

2.7.2 Compósitos inorgánicos

Son el resultado de la combinación de dos o más materiales inorgánicos con propiedades fisicoquímicas diferenciadas. Existen sólo unos pocos estudios acerca del diseño de nuevos materiales compósitos de tipo inorgánico, los cuales se sintetizan para maximizar las propiedades fisicoquímicas tales como son la acidez, la basicidad, la mesoporosidad, la capacidad de sorción, etc.

Un ejemplo de este tipo de materiales es el compósito de zeolita/material mesoporoso, en el cual se busca maximizar las propiedades del material resultante de esta combinación. Se cree que esta unión es de calidad superior, ya que es posible combinar propiedades de los materiales mesoporosos tales como la difusión mejorada, la capacidad de acceso de grandes moléculas y fluidos viscosos, con la notable estabilidad (mecánica, hidrotérmica, térmica y química), la elevada actividad catalítica y la selectividad de las zeolitas (Vernimmen *et al.*, 2011).

La adsorción es un proceso fisicoquímico muy empleado en los procesos de control y la eliminación de contaminantes, sin embargo, la oxidación fotocatalítica es un proceso que actualmente tiene un gran auge en el tratamiento de aguas residuales, este proceso se describe a continuación.

2.8 Fotocatálisis

La fotocatalisis se define como una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Existen diversos tipos de catalizadores empleados en este proceso, si el catalizador empleado es un semiconductor, al proceso se le nombra como el





término de fotocatalisis heterogénea, en la cual se emplean catalizadores como los óxidos de metales de transición (TiO_2 , WO_3 y Fe_2O_3), óxidos mixtos y calcogenuros. Las eficiencias globales de estos fotocatalizadores aún son demasiado bajas para su uso comercial debido a su bajo rendimiento con el espectro solar y a sus altas tasas de recombinación en el par electrón-hueco, Figura 2.3. De manera general, estos materiales tienen separaciones de banda que son demasiado grandes para aplicaciones con luz visible (Fu *et al.*, 2013).

2.8.1 Fotodegradación

La IUPAC define la fotodegradación como la transformación fotoquímica de una molécula en otras, usualmente de menor peso molecular. Son causadas por la absorción de radiación ultravioleta (UV), visible (Vis) o infrarroja (IR). Se puede producir en la atmósfera, en la superficie del suelo y del agua. Asimismo está condicionada por la intensidad de la radiación que le sea aplicada. La fotodegradación permite limpiar del agua y el aire, metales o materiales orgánicos, al romper sus moléculas por efecto de la luz y un catalizador.

2.8.2 TiO_2

De entre los catalizadores utilizados en la fotocatalisis heterogénea, el más empleado es el semiconductor TiO_2 (dióxido de titanio), el cual, al ser irradiado con longitudes de onda por debajo de 380 nm, se genera el par de electrón-hueco debido a la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (Restrepo, 2007).

El dióxido de titanio existe en varias formas cristalinas siendo el rutilo y la anatasa las más importantes de ellas. Es posible pasar de una a otra utilizando diferentes temperaturas de calcinación, así a temperaturas bajas, la principal fase es la anatasa mientras que a temperaturas mayores a 900 K, el rutilo es el principal componente (Gutiérrez, 2011).

2.8.3 Banda prohibida

La banda prohibida o band gap es el nombre que se le da a la diferencia de energía que existe entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción, en donde los electrones pueden saltar de una banda a otra. Para que un electrón pueda saltar de una banda de valencia a una banda de conducción, se requiere de una mínima cantidad de



energía para realizar la transición, esta energía se conoce como brecha energética (Hoffmann *et al.*, 1995), Figura 2.3.

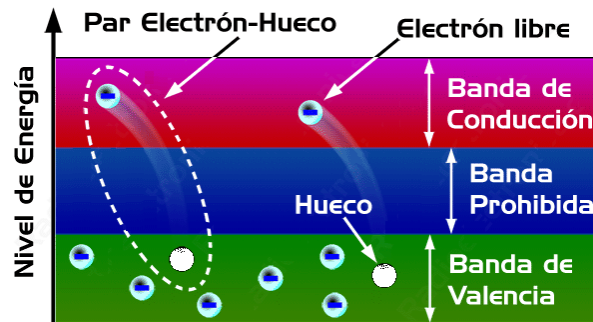


Figura 2.3 Par electrón-hueco entre la banda de valencia y la banda de conducción.

La absorción en la banda prohibida está dada por la Ecuación 1-1 (Tauc *et al.*, 1966):

$$(h\nu - E_g) = (h\nu f(R))^2 \quad [1-1]$$

Donde:

E_g = bandgap o banda prohibida (eV)

ν = Frecuencia de vibración = $\frac{c}{\lambda_0}$ (s^{-1})

h = Constante de Planck = $4.13566733 \times 10^{-15}$ eV · s

λ_0 = Longitud de onda (nm)

c = Constante de la velocidad de la luz = 2.99792458×10^8 $\frac{m}{s}$

En el presente estudio se pretende diseñar un material compósito formado por una arcilla aniónica y el material mesoporoso SBA-15 en relación (25%-75% en peso) por el método de coprecipitación y microondas, el cual intensifique las propiedades fisicoquímicas de ambos materiales y sea capaz de adsorber BTEX-fenol dentro de su estructura y capto-degradar cromatos.

The background is a light blue gradient with abstract, dark blue swirling lines and a faint globe in the center. The text is rendered in a dark blue, serif font with a slight shadow effect.

Capítulo

2

Síntesis y

caracterización



3.1 Introducción

La preparación de compuestos es uno de los aspectos más importantes de la química de materiales. En la industria, la investigación está orientada hacia la síntesis de materiales que sean nuevos y útiles. La caracterización de los atributos peculiares de un material permite distinguirlo de otros materiales. En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de las hidrotalcitas, el material mesoporoso SBA-15 y los compósitos basados en la combinación de estos materiales.

3.2 Síntesis de materiales

Las hidrotalcitas se sintetizan por el método de coprecipitación y microondas, el material SBA-15 se sintetiza por el método de sol-gel y finalmente se calcina. Los materiales compósitos se preparan en post-síntesis a partir del SBA-15 calcinado por el método de coprecipitación y microondas. Finalmente, una porción de los materiales se calinan para modificar sus propiedades morfológicas.

3.2.1 Síntesis de hidrotalcitas

La síntesis de las hidrotalcitas de Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al con una relación molar $M^{2+}:M^{3+}$ de 2:1 se realiza siguiendo el siguiente procedimiento. Se prepara una solución 1.5 M con las sales de los nitratos de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (pureza de 98 %) y de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (pureza de 98 %) y/o $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (pureza 100 %). Asimismo, se prepara otra solución 1.5 M de hidróxido de amonio (a partir de NH_4OH al 29%) que es el agente precipitante. Cada solución se coloca en una bureta, ambas soluciones se agregan lenta y simultáneamente en un vaso de precipitado que contiene 10 mL de agua destilada. El proceso de coprecipitación se mantiene en agitación constante a temperatura ambiente y se controla el flujo de las soluciones de cada una de las buretas, a fin de que el pH se mantenga constante, $pH \approx 8$.

Una vez que se agota la solución de las sales metálicas, la mezcla se irradia con microondas por 10 minutos, a 200 kW y 130 rpm de agitación. El reactor de microondas empleado tiene un recipiente de vidrio de 500 mL y es posible controlar la agitación, temperatura y presión (MIC-I, SEVE). Posterior a la irradiación, el sólido se separa de la solución y se lava con agua



destilada (aproximadamente 800 mL/g), se deja precipitar durante 24 horas en un vaso de precipitado. Se decanta la solución y se lava nuevamente hasta que el pH sea constante. El sólido se recupera por decantación y se seca a 60 °C durante 48 horas en una estufa. Finalmente el sólido resultante se tritura en un mortero hasta obtener un polvo fino.

Mediante este procedimiento se obtuvieron aproximadamente 5 g de cada una de las hidrotalcitas nitradas de Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al. Posteriormente, 1 g de material sintetizado se calcina en un crisol de porcelana dentro de un horno marca JELRUS 18500 Two-Stage Temp-Master L durante 6 horas a 550 °C. La Figura 3.1 muestra el proceso esquemático de la síntesis de una hidrotalcita a pH constante de 8.

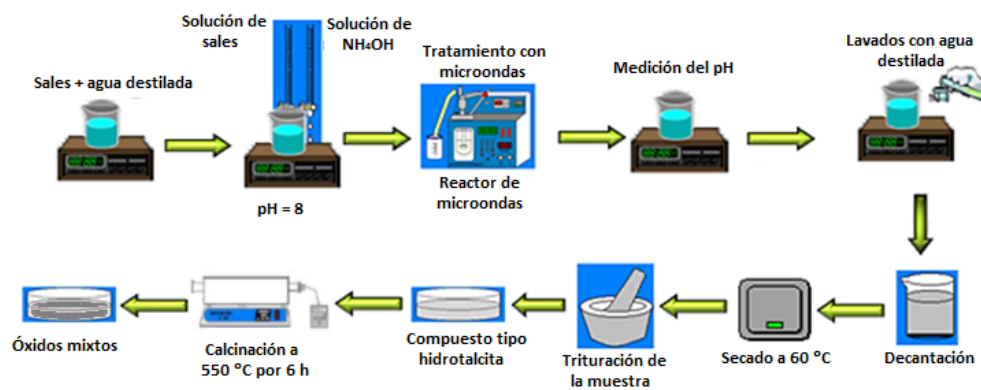


Figura 3.1 Síntesis de la hidrotalcita a pH =8.

3.2.2 Síntesis de SBA-15

El material mesoporoso SBA-15 se sintetiza de acuerdo con la metodología propuesta por Zhao *et al.*, (1998) con base al siguiente procedimiento: Se mezclan 16 g del agente estructurante Pluronic P-123 [masa molar ≈ 5800 , de $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$, (polióxido de etileno)-(polióxido de propileno)-(polióxido de etileno)], con 474 mL de una solución de HCl (2 M, a partir de una solución al 37%) y 26 mL de agua destilada en un frasco de polipropileno de 1 L de capacidad. La mezcla se agita, aproximadamente 2 h, a temperatura ambiente hasta disolver completamente el agente estructurante en la solución de HCl. Posteriormente, se adicionan lentamente 34.4 mL de tetraetil-ortosilicato (TEOS $C_8H_{20}O_4Si$, pureza 98%). La suspensión resultante se deja en agitación media, con ayuda de una parrilla, durante 24 horas a



temperatura ambiente. Después, el frasco con la suspensión se coloca en una estufa a 95 °C durante 72 horas.

El sólido obtenido se enfría, se lava con agua abundante destilada y se deja precipitar durante 24 horas en un vaso de precipitado. Se decanta la solución y se lava nuevamente hasta que el pH sea constante (aproximadamente después tres lavados con agua destilada). El sólido se recupera por decantación y se seca a 60 °C durante 48 horas aproximadamente. Por último, el sólido resultante se tritura en un mortero hasta obtener un polvo fino.

Finalmente la muestra se calcina durante 6 horas para eliminar el agente estructurante. Para ello, se colocan 2 g de muestra en una naveta de cuarzo que se introduce en un horno tubular (ESEVE HT 100), programado de tal forma que aumente la temperatura 1 °C por minuto hasta alcanzar 550 °C, en presencia de flujo de aire. Con este procedimiento se obtuvieron aproximadamente 1 g de SBA-15 calcinado.

3.2.3 Síntesis de los compósitos HT/SBA

La deposición de las hidrotalcitas en el material mesoporoso SBA-15 calcinado se efectúa en post-síntesis y a continuación se describe el procedimiento. Los materiales compósitos se preparan de tal manera que al final de la síntesis se obtenga una concentración de 25 % peso de hidrotalcita (sin calcinar) y 75 % peso de SBA-15 calcinado. En primer lugar, se dispersan 3.75 g de SBA-15 calcinado en un vaso de precipitado con 50 mL de agua destilada bajo agitación constante durante una hora aproximadamente. A la par, se prepara una solución 1.5 M con las sales de los nitratos de Mg (y/o de Zn) y de Al, y una solución 1.5 M de hidróxido de amonio que se emplean en la preparación de las hidrotalcitas. Cada solución se coloca en una bureta y ambas se agregan lentamente al vaso de precipitado que contiene el SBA-15 previamente disperso en agua destilada. En todo el proceso se mantiene una agitación constante y durante la coprecipitación de las sales se controla el flujo de cada una de las buretas con el propósito de que el pH se mantenga constante ($\text{pH} \approx 8$). Una vez que se agota la solución de las sales metálicas, la mezcla se irradia, en el reactor de microondas, por 10 minutos, a 200 kW y 130 rpm.





Evaluación de la capacidad de adsorción de BTEX-fenol y la capto-degradación de cromatos en materiales compósitos de SBA-15 y arcillas aniónicas



El sólido obtenido se somete al mismo proceso de lavado descrito para la síntesis de las hidrotalcitas. Posterior al secado del compósito obtenido (60°C, por 48 horas), el sólido se tritura en un mortero hasta obtener un polvo fino.

Se obtuvieron aproximadamente 5 g del compósito HT/SBA, con concentraciones nominales de 25 % peso de hidrotalcita y 75 % peso al SBA-15. Posteriormente, 1 g de material sintetizado se calcina en un crisol de porcelana dentro de un horno marca JELRUS 18500 Two-Stage Temp-Master L durante 6 horas a 550 °C para obtener óxidos mixtos en el compósito.





3.3 Caracterización

Los materiales compósitos, así como las hidrotalcitas y el SBA-15 se caracterizaron por difracción de rayos X para determinar su cristalinidad y el tipo de estructura. La determinación de los grupos vibracionales se realizó por espectroscopía de infrarrojo y la morfología del material se observó por microscopía electrónica de barrido. El cambio de masa con respecto a la temperatura se obtuvo por el análisis termogravimétrico y el área superficial específica y el tamaño de poro, se obtuvieron mediante la fisorción de N_2 . Cabe destacar que la calcinación de los materiales y el análisis TGA se realizaron en el Laboratorio de Catálisis y Materiales de la ESIQIE-IPN.

3.3.1 Difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X se llevó a cabo mediante el empleo del equipo Brunker D8 Discover con detector tipo LynxEye a ángulos de escaneo de 0.5 a $5^\circ 2\theta$ para ángulos pequeños y de 5 a $70^\circ 2\theta$ para ángulos grandes.

3.3.1.1 Hidrotalcitas

Los difractogramas de rayos X de las hidrotalcitas de Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al, no calcinadas y calcinadas (C), se muestran en la Figura 3.2.A y Figura 3.2.B, respectivamente. Todas las hidrotalcitas presentan los picos característicos, correspondientes a los planos de difracción (003), (006), (015), (018) y el (115). Dichos picos se identificaron de acuerdo al patrón de referencia 00-014-0191 (Anexo B.1) correspondiente a una hidrotalcita Mg-Al carbonatada. En el difractograma de la HT Mg-Al, Figura 3.2.A, se observó además un pico de difracción a $18.3^\circ 2\theta$ que es característico de la gibbsita (P.R. 01-076-1782, Anexo B.2). En efecto, esta hidrotalcita presenta una fase segregada de hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ o gibbsita que cristaliza, durante el proceso de coprecipitación de las sales metálicas, a un pH cercano a la neutralidad ($7 < pH < 8$) (Zhou *et al.*, 2012). En este caso se utilizó un pH de 8 para la síntesis de las hidrotalcitas por lo que se propició la formación de dicha fase.

El difractograma de la HT de Zn-Al también presentó los picos característicos de una hidrotalcita. Se observó asimismo un doble pico del plano (003) y del plano (006) que se



atribuye a la presencia concomitante de iones NO_3^- y de iones de CO_3^{2-} , que presentan diferentes radios iónicos (Cavani *et al.*, 1991), y por lo tanto diferentes distancias interplanares, 0.88 nm y 0.77 nm (Tabla 3-1).

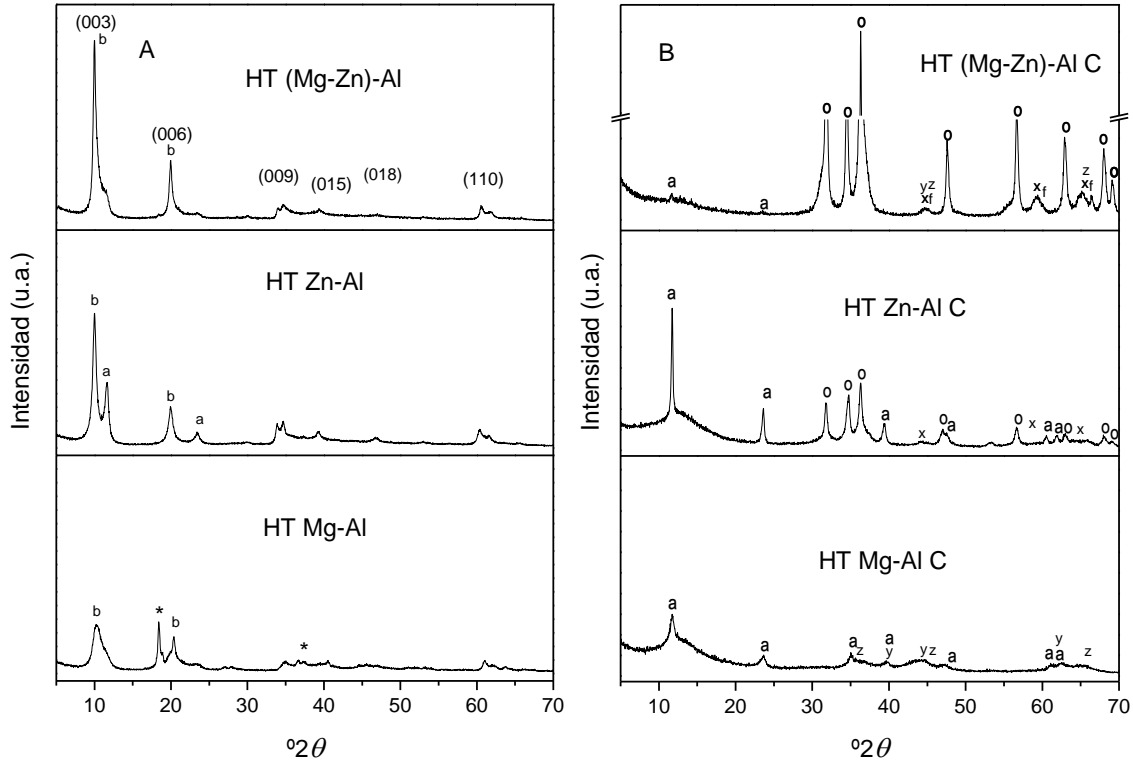


Figura 3.2 Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas: (A) no calcinadas y (B) calcinadas (*gibbsita, °zincita, °hidrotalcita carbonatada, °hidrotalcita nitrada ° ZnAl_2O_4 , ° MgAl_2O_4 , ° MgO y ° $(\text{Zn,Al})\text{Mg}_2\text{O}_4$).

En el caso de la hidrotalcita trimetálica, (Mg-Zn)-Al, se observa principalmente un solo pico de difracción de cada uno de los planos (003) y (006). Esto indica la presencia de iones NO_3^{2-} principalmente. Además no se observa el pico de difracción correspondiente a la gibbsita como se observa en la HT Mg-Al o en la HT Zn-Al. Este resultado sugiere que la síntesis de la HT trimetálica favorece una cristalización más pura que en las hidrotalcitas dimetálicas.

Los difractogramas de las hidrotalcitas calcinadas (550 °C), Mg-Al C y Zn-Al C, Figura 3.2.B, presentan todavía los picos característicos (003) y (006). En la HT (Mg-Zn)-Al C, los picos prácticamente son imperceptibles. Esto sugiere que las hidrotalcitas dimetálicas son más estables térmicamente que la trimetálica. Asimismo, se observa un desfase de los picos



principales con respecto a la hidrotalcitas no calcinadas, esto se debe al incremento de iones de CO_3^{2-} intercalados durante la calcinación y a la pérdida de iones NO_3^{2-} de la muestras.

El difractograma de HT Zn-Al C muestra la presencia de zincita (P.R. 01-076-1782, Anexo B.3), u óxido de zinc que se forma por la pérdida de moléculas de agua durante la calcinación y la segregación del Zn^{2+} . También, se presentan los picos del ZnAl_2O_4 . Asimismo, en la HT Mg-Al C se observan los óxidos mixtos de MgAl_2O_4 y MgO , mientras que en la HT (Mg-Zn)-Al C se observa la zincita, el ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , y $(\text{Zn,Al})\text{Mg}_2\text{O}_4$.

La Tabla 3-1 presenta las distancias interplanares de los picos más representativos de cada hidrotalcita no calcinada empleando una resolución del detector de 1.54 Å y la ecuación de la Ley de Bragg, Ecuación 2-1 (Askeland & Phulé, 2009). Se observa que la HT Mg-Al presenta distancias interplanares más pequeñas con respecto a las demás hidrotalcitas, debido a que las hidrotalcitas de Mg-Al tienen una mayor afinidad a los carbonatos (Sampieri *et al.*, 2007).

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad [2-1]$$

Donde:

λ = Longitud de onda de los rayos X o resolución del detector

n = Número de detectores

θ = Mitad del ángulo el haz difractado y el haz original

d_{hkl} = Distancia interplanar

Tabla 3-1 Distancias interplanares de las hidrotalcitas.

Plano de difracción	d (nm)		
	HT Mg-Al	HT Zn-Al	HT (Mg-Zn)-Al
(003)	0.86	0.88	0.89
(003)'		0.77	
(006)	0.44	0.45	0.44
(006)'	0.48	0.38	
(009)	0.26	0.26	0.26
(015)	0.22	0.23	0.23
(018)	0.20	0.19	0.19
(110)	0.15	0.15	0.15



3.3.1.2 SBA-15

La Figura 3.3.A y la Figura 3.3.B muestran los difractogramas del SBA-15, para ángulos pequeños y ángulos grandes, respectivamente. En la Figura 3.3.A se observa el pico característico del plano de difracción del SBA-15 (100), así como los picos de los planos (110) y (200), estos tres picos corresponden con la estructura hexagonal, cuyo parámetro de red $d_{(100)} = 9.2$ nm para el plano (100) (Ponomarenko *et al.*, 2010), para los planos (110) y (200) los parámetros de red son de 5.45 nm y 4.5 nm respectivamente. Mientras que para ángulos grandes, Figura 3.3.B, se aprecia un único pico muy ancho que se asocia con la sílice (SiO_2) amorfa (Pabón *et al.*, 2013).

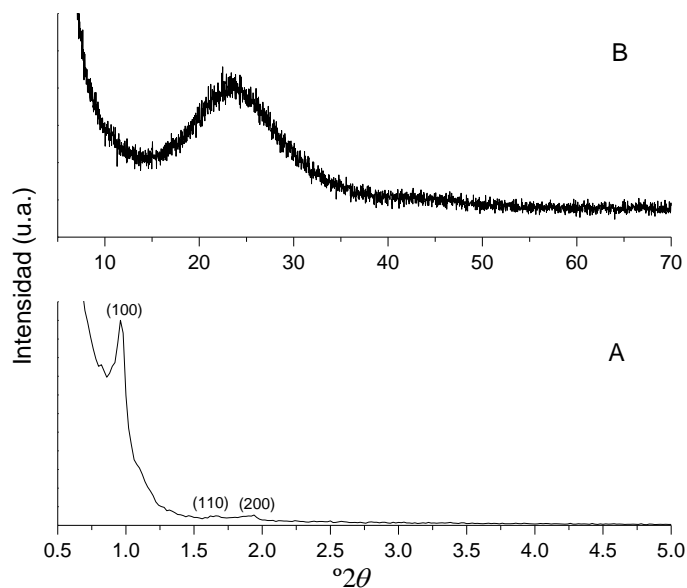


Figura 3.3 Difractogramas de rayos X de SBA-15: (A) ángulos pequeños y (B) ángulos grandes.

3.3.1.3 Compósitos de HT/SBA

La Figura 3.4.A y la Figura 3.4.B muestran los difractogramas de los compósitos basados en SBA-15 e hidrotalcitas, para ángulos pequeños y ángulos grandes, respectivamente. En la Figura 3.4.A se observa los picos de difracción característicos del SBA-15, asociados a los planos de difracción (100), (110) y (200), demostrando así, que el proceso de síntesis de la HT en el SBA-15, no modifica la estructura inicial del material mesoporoso. Los compósitos de HT Zn-Al/SBA y HT Mg-Al/SBA presentan la mayor y menor intensidad pico del plano de difracción (100) respectivamente, y por ende, el compuesto HT (Mg-Zn)-Al/SBA presenta una intensidad

intermedia atribuida a la presencia de los metales divalentes de la hidrotalcita. Asimismo, a ángulos grandes, Figura 3.4.B, se aprecia el pico característico de la sílice amorfa. Aunque, se logra apreciar picos muy poco intensos que están relacionados con cristalinidad de las hidrotalcitas. Sin embargo, el pico característico del plano de difracción (003) de las hidrotalcitas no se observa. Estas apreciaciones, pueden deberse a que las hidrotalcitas cristalizan en las paredes de los poros del SBA-15 formando una pequeña película de unas pocas láminas de tipo brucita y que no se detectan por difracción de rayos X (Ponomarenko, *et al.*, 2010). Es decir, ocurriría una delaminación de la estructura de las hidrotalcitas. Asimismo, las láminas de las hidrotalcitas presentarían una alta dispersión en la superficie de los poros del SBA-15 (Parlett *et al.*, 2013). Cabe destacar que los materiales compósitos están constituidos nominalmente por 25 % en peso de hidrotalcita.

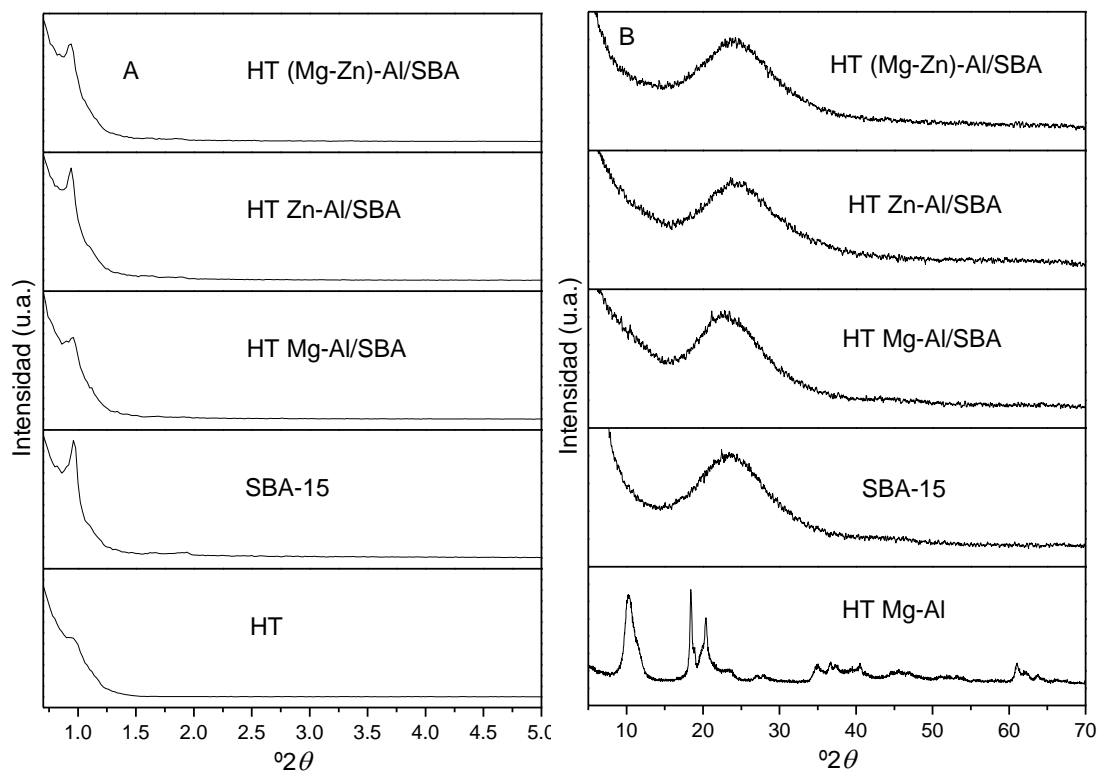


Figura 3.4 Difractogramas de rayos X de compósitos HT/SBA no calcinados: (A) ángulos pequeños y (B) ángulos grandes.

En la Figura 3.5 se muestran los difractogramas de los materiales compósitos calcinados (C). A ángulos grandes, Figura 3.5.A, se observa el único pico ancho característico del SiO₂, asimismo, no se muestran los picos característicos de las hidrotalcitas calcinadas (óxidos mixtos) debido

a su alta dispersión en la superficie del SBA-15. En ángulos pequeños, Figura 3.5.B, se observa que los compósitos calcinados de HT Zn-Al/SBA C y HT Mg-Al/SBA C presentan intensidades del pico del plano de difracción (100), intermedias y bajas con respecto a la intensidad que presenta el compósito de HT (Mg-Zn)-Al/SBA C. Cabe resaltar que los picos obtenidos en los materiales calcinados, presentan una mayor definición e intensidad del pico característico del plano de difracción (100) en ángulos pequeños.

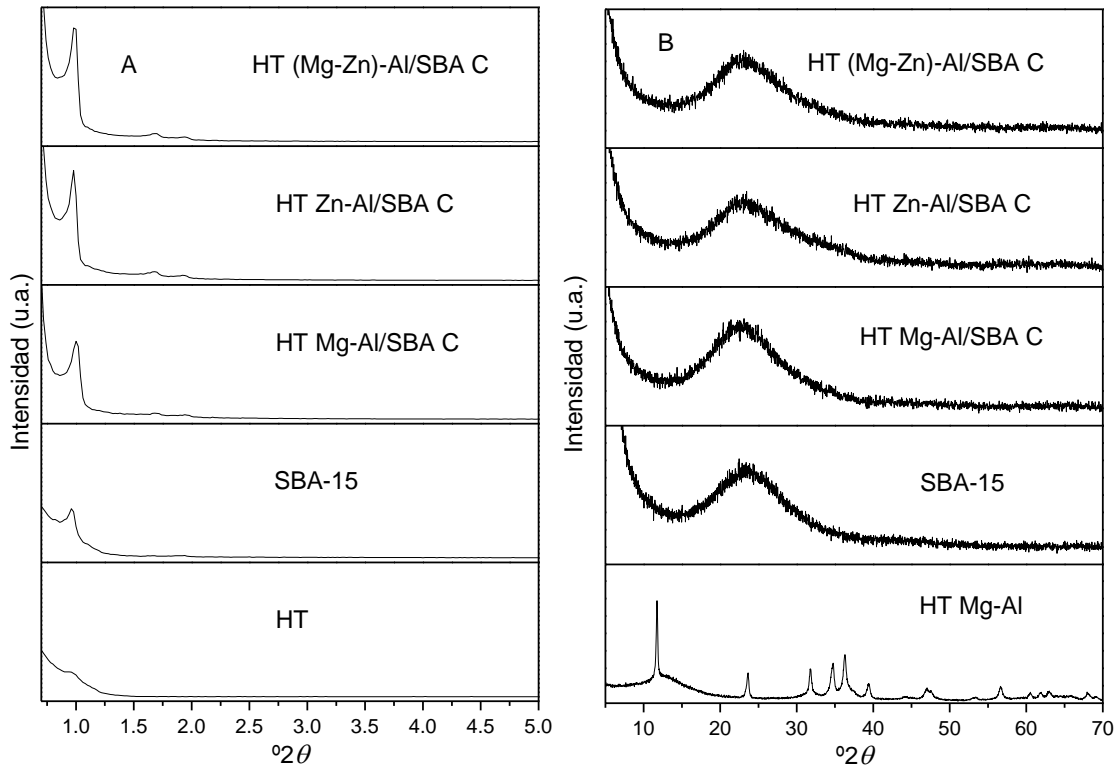


Figura 3.5 Difractogramas de rayos X de compósitos HT/SBA calcinados: (A) ángulos pequeños y (B) ángulos grandes.

La Tabla 3-2 muestra las distancias interplanares de los materiales compósitos no calcinados en ángulos pequeños, así como del SBA-15. Se observa que los materiales compósitos y el SBA-15 presentan distancias interplanares cercanas, lo que comprueba que se conserva la estructura del SBA-15.

Tabla 3-2 Distancias interplanares de los materiales compósitos y del SBA-15 a ángulos pequeños.

Plano de difracción	d (nm)			
	HT Mg-AL/SBA	HT Zn-AL/SBA	HT (Mg-Zn)-AL/SBA	SBA-15
(100)	9.19	9.39	9.39	9.19
(110)	5.25	5.66	5.38	5.45
(200)	4.65	4.65	4.80	4.55

3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo

La caracterización por espectroscopía de infrarrojo se llevó a cabo para los materiales sintetizados mediante el empleo del espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum One FTIR serie 74070 con un accesorio de muestreo ATR por sus siglas en inglés, en un rango que comprende de los 4,000 a los 650 cm^{-1} .

3.3.2.1 Hidrotalcitas

Los espectros de infrarrojo (IR) de las hidrotalcitas, Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al, no calcinadas y calcinadas se muestran en la Figura 3.6.A y B respectivamente.

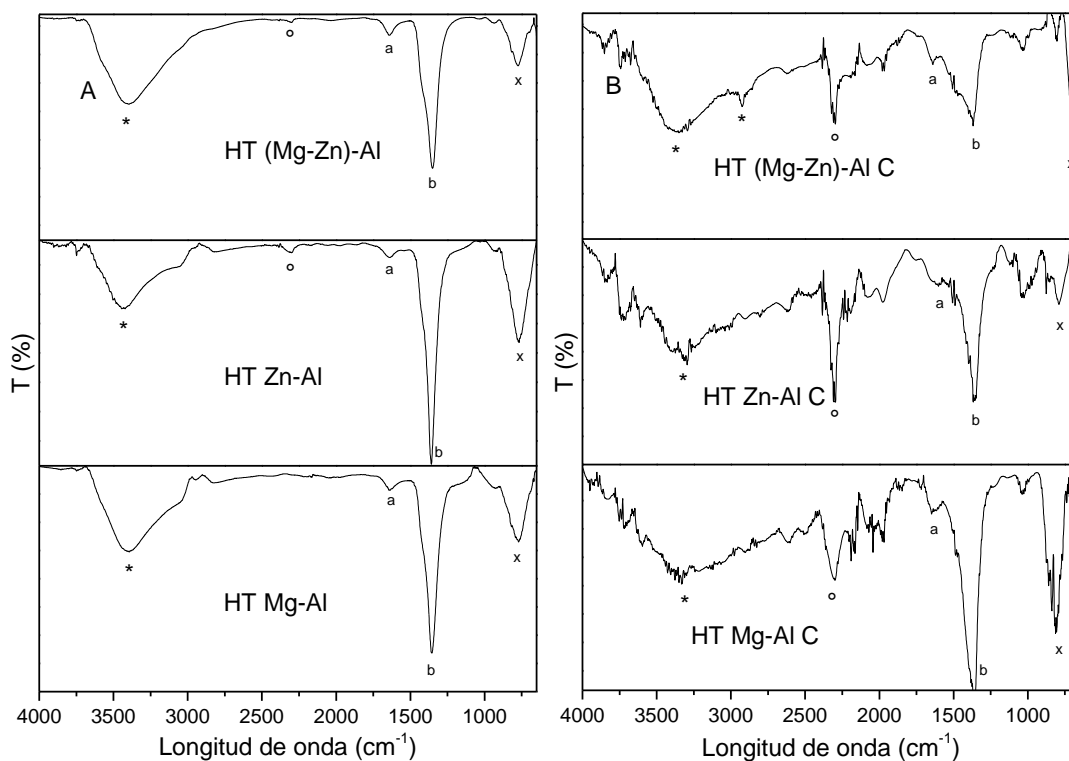


Figura 3.6 Espectros de infrarrojo de hidrotalcitas: (A) no calcinadas y (B) calcinadas (*OH y/o NH_4^+ , $^{\circ}\text{CO}_2$, $^{\circ}\text{H}_2\text{O}$, $^{\circ}\text{NO}_3^-$ y/o CO_3^{2-} y $^{\circ}\text{Mg}^{2+}$ y/o Zn^{2+} y/o Al^{3+}).

En las hidrotalcitas no calcinadas, Figura 3.6.A, se observan las vibraciones correspondientes al grupo $^{\circ}\text{OH}$ a 3400 cm^{-1} , que se deben principalmente a los grupos hidroxilo de los de las capas de las hidrotalcitas, también a moléculas de agua interlaminar y a un estiramiento de $^{\circ}\text{OH}$ y NH_4^+ . Las vibraciones a 1630 cm^{-1} se adjudican al agua contenida en la capas de las hidrotalcitas (dos Reis *et al.*, 2004). Las vibraciones visualizadas a 2300 cm^{-1} se atribuyen al CO_2

presente en la cuarto donde se realizó el análisis, mientras que las vibraciones ubicadas a 1360 cm^{-1} se asocian a los aniones de nitrato (NO_3^-) y/o carbonatos (CO_3^{2-}) interlaminares. Las vibraciones obtenidas entre 600 y 800 cm^{-1} se atribuyen a la presencia de los cationes metálicos de Mg^{2+} , Zn^{2+} y/o Al^{3+} (Wei *et al.*, 2005).

En la Figura 3.6.B, las vibraciones obtenidas a 2300 cm^{-1} se incrementan debido a la incorporación de CO_2 durante el proceso de calcinación. Asimismo, las vibraciones que se observan a 1360 cm^{-1} se atribuyen a los aniones de nitrato (NO_3^-) y/o carbonatos (CO_3^{2-}) interlaminares.

3.3.2.2 SBA-15

La Figura 3.7 muestra el espectro de IR obtenido del SBA-15. En este espectro se observa una vibración a 1070 cm^{-1} , que se asocia a los enlaces O-Si-O y Si-O (Zhang *et al.*, 2011), mientras que la vibración observada a 800 cm^{-1} representa una frecuencia de estiramiento simétrico del Si-O-Si y las vibraciones a 1640 y 960 cm^{-1} corresponden a una frecuencia de estiramiento de Si-O-H (Qi *et al.*, 2008). Finalmente, las vibraciones visualizadas a 2300 cm^{-1} se atribuyen al CO_2 presente durante el análisis, también pudiera deberse a que la muestra no se encuentra totalmente seca.

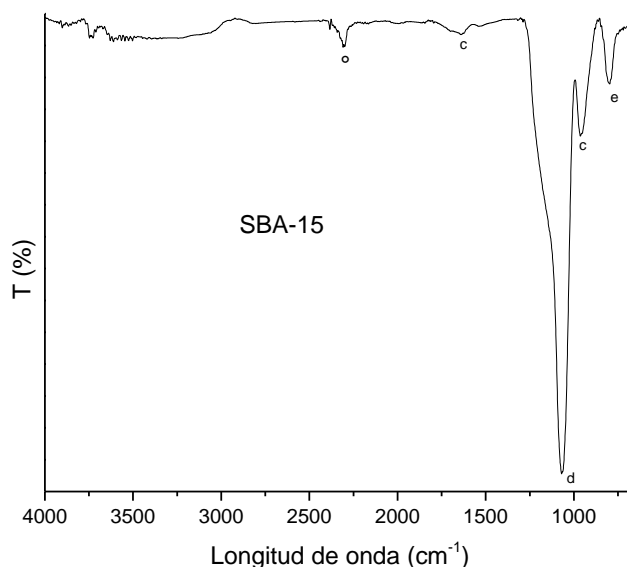


Figura 3.7 Espectro de infrarrojo del SBA-15 (^oSi-O-H, ^oCO₂, ^dO-Si-O y/o Si-O y ^eSi-O-Si).

3.3.2.3 Compósitos de HT/SBA

La Figura 3.8.A y la Figura 3.8.B muestran el espectro de IR obtenido de los compósitos de HT/SBA, no calcinados y una ampliación de la escala de los mismos, respectivamente.

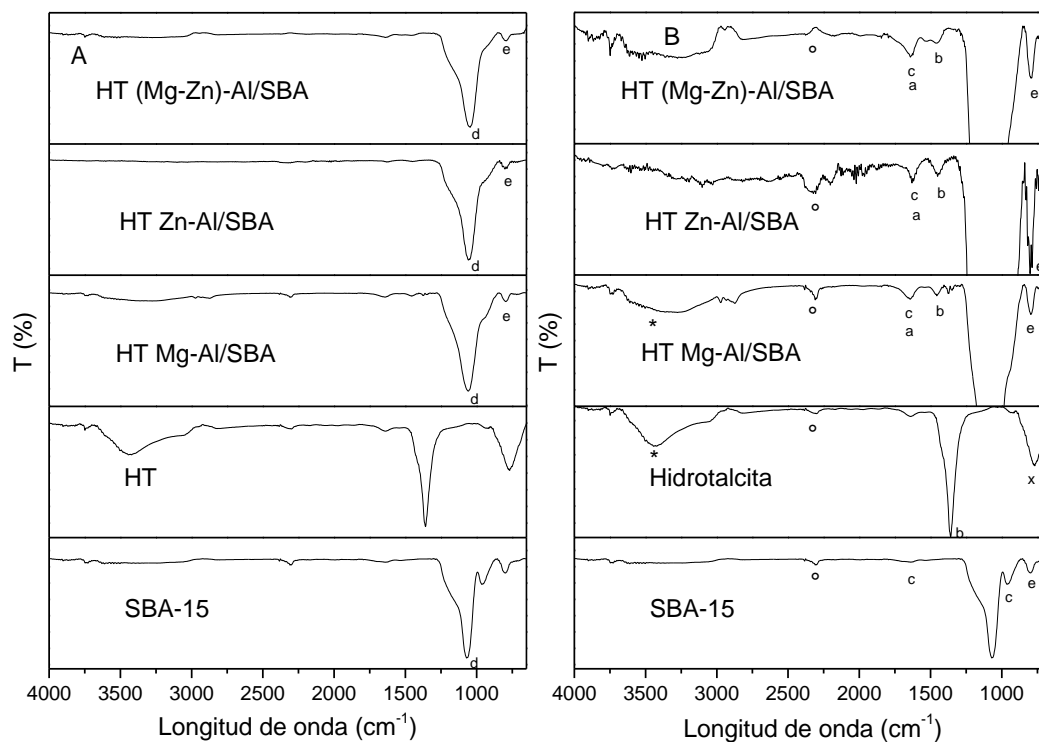


Figura 3.8 Espectro de infrarrojo de los compósitos de HT/SBA no calcinados: (A) IR sin magnificar y (B) IR magnificado (*-OH y/o NH_4^+ , °CO₂, °H₂O, °NO₃⁻ y/o CO₃²⁻, °Mg²⁺ y/o Zn²⁺ y/o Al³⁺, °Si-O-H, °CO₂, °O-Si-O y/o Si-O y °Si-O-Si).

En esta figura se observan vibraciones a los 1070 cm^{-1} la cual se asocia a los enlaces O-Si-O y a la Si-O (Zhang, *et al.*, 2011), la vibración observada a 800 cm^{-1} representa una frecuencia de estiramiento simétrico del Si-O-Si, en esta vibración también corresponde a los cationes metálicos de Mg^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} (Wei, *et al.*, 2005). Como los grupos vibracionales que caracterizan a los compuestos tipo hidrotalcita no se logran apreciar en la Figura 3.8.A, se hizo una ampliación en la escala de los espectros de IR, Figura 3.8.B, en la cual se muestran las vibraciones de los grupos característicos de las hidrotalcitas lo que comprueba la existencia de este material dentro de la matriz del SBA-15.

En la Figura 3.9.A se muestran los espectros de IR, y una ampliación de la escala, Figura 3.9.B, de los materiales compósitos calcinados. Los espectros de IR, Figura 3.9.A, muestran un

aumento en las vibraciones a 2300 cm^{-1} , que pertenecen al CO_2 . Asimismo, se observan las vibraciones a 1360 cm^{-1} que se atribuyen a los aniones de carbonato (CO_3^{2-}) generados durante la calcinación. También se visualizan las vibraciones de los grupos presentes en la hidrotalcita y en el SBA-15.

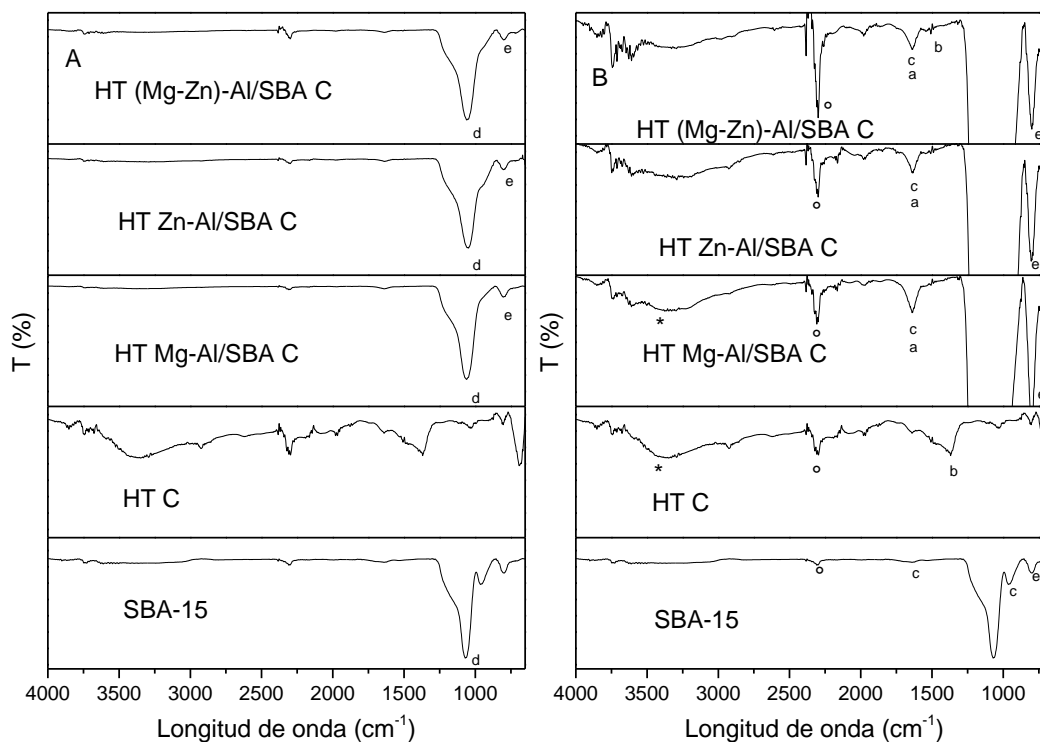


Figura 3.9 Espectro de infrarrojo de los compósitos de HT/SBA calcinados: (A) IR sin magnificar y (B) IR magnificado (*OH y/o NH_4^+ , $^\circ\text{CO}_2$, $^\circ\text{H}_2\text{O}$, $^\circ\text{NO}_3^-$ y/o CO_3^{2-} , $^x\text{Mg}^{2+}$ y/o Zn^{2+} y/o Al^{3+} , $^c\text{Si-O-H}$, $^\circ\text{CO}_2$, $^d\text{O-Si-O}$ y/o Si-O y $^e\text{Si-O-Si}$).

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización por microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo para los materiales base y los materiales compósitos, mediante el empleo del equipo JEOL JSM-6610LV con un detector de dispersión de energía de rayos X (EDS), empleando aumentos de 5000x, 10000x, 15000x y 50000x.

3.3.3.1 Hidrotalcitas

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) de las hidrotalcitas de Mg-Al, Zn-Al y de (Mg-Zn)-Al, se muestran en la Figura 3.10, Figura 3.11 y la Figura 3.12, respectivamente,

en ellas se puede observar la morfología de los compuestos tipo hidrotalcita sintetizados. Todas las HTs tienen gran cohesión y dimensiones variables de partículas que van desde $1\ \mu\text{m}$ hasta $5\ \mu\text{m}$. Se observan además hojuelas irregulares y apiladas, que es típico de la estructura de las hidrotalcitas (Cocheci *et al.*, 2010).

Los análisis de EDS, Figura 3.13, presentan intensidades de los elementos característicos de cada hidrotalcita. En las HTs dimetálicas se observan intensidades de los elementos precursores, Mg y/o Zn, y del Al, asimismo, en la HT trimetálica se observan las intensidades de los tres elementos que la constituyen, sin embargo, en todas las hidrotalcitas aparece la intensidad del carbón, que se debe a la cinta utilizada en el portamuestra empleado durante el análisis. La composición química de las HTs se presenta en el Anexo C.1. Cabe señalar que este análisis no es cuantitativo en su totalidad y sólo es de manera superficial, es decir, es un análisis ilustrativo, por lo que los datos no son muy confiables.

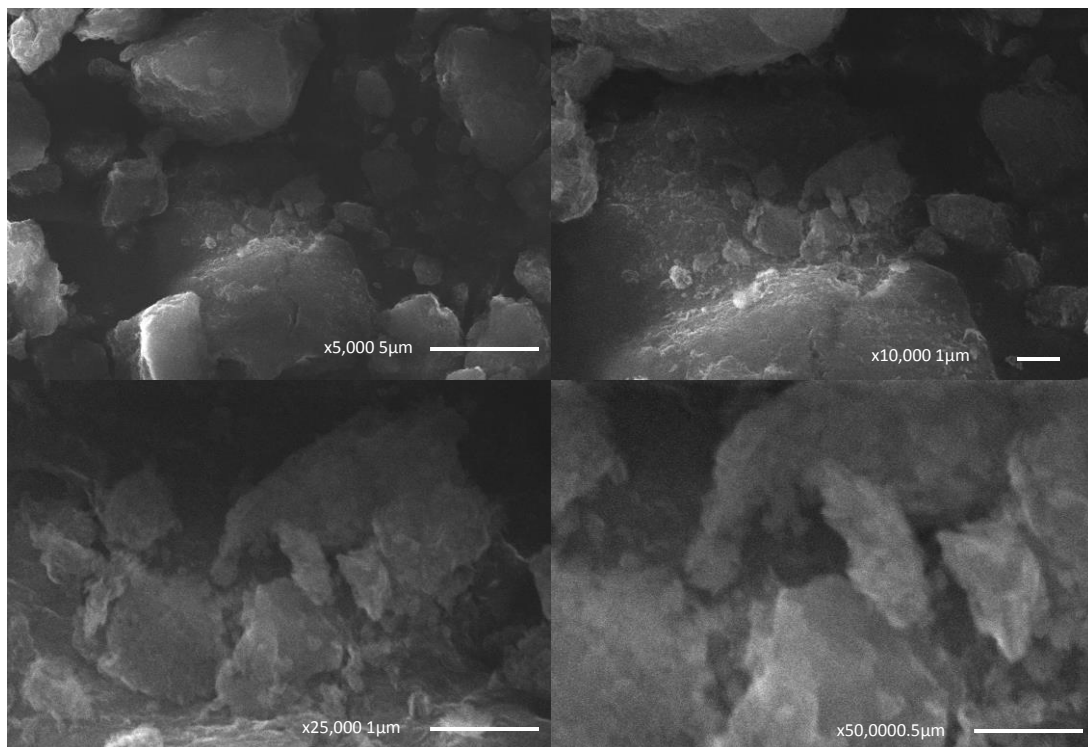


Figura 3.10 Imágenes de MEB de la HT Mg-Al.

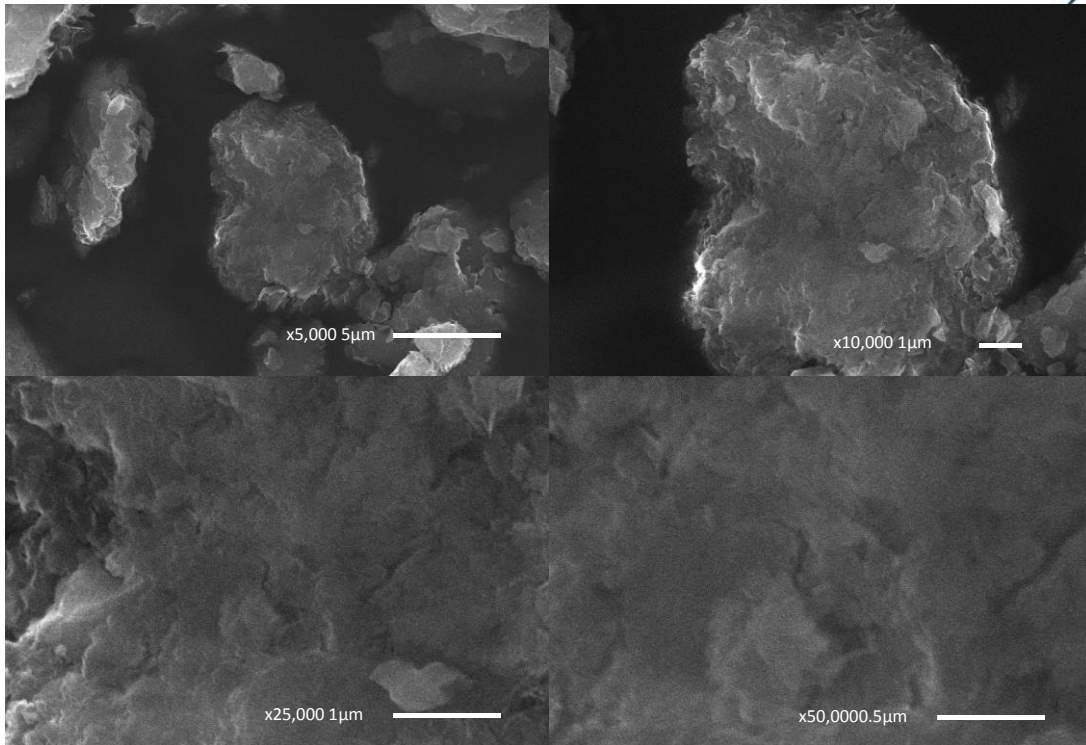


Figura 3.11 Imágenes de MEB de la HT Zn-Al.

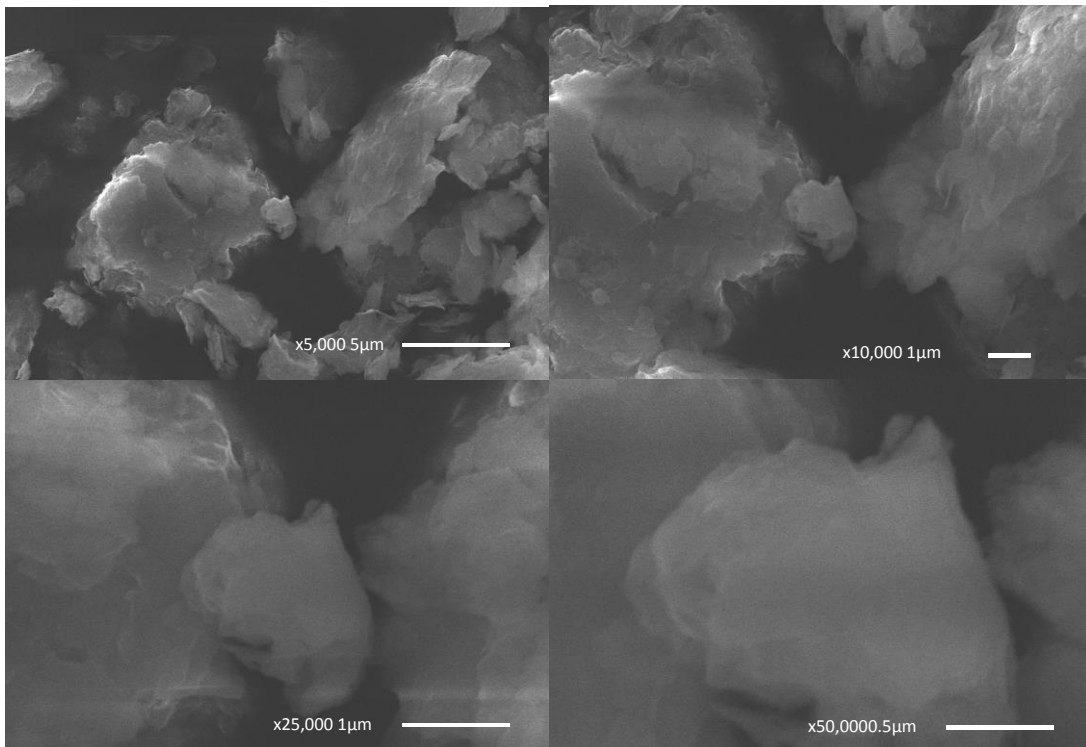


Figura 3.12 Imágenes de MEB de la HT (Mg-Zn)-Al.

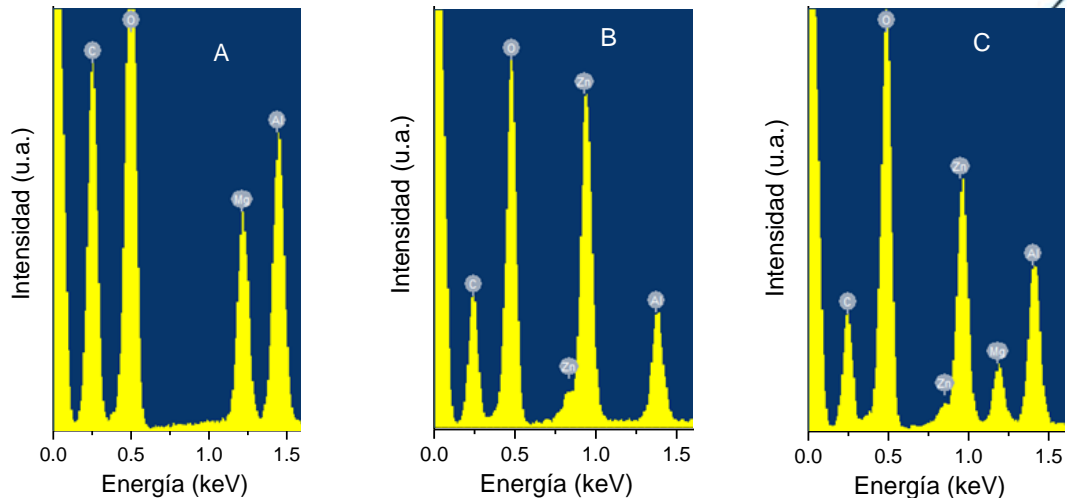


Figura 3.13 Espectros de EDS de las hidrotalcitas: (A) HT Mg-Al, (B) HT Zn-Al y (C) HT (Mg-Zn)-Al.

3.3.3.2 SBA-15

La Figura 3.14 muestra las micrografías del SBA-15. En ella se observan cadenas de aglomerados de diferentes tamaños (1–10 μm), las cuales son características del SBA-15.

El análisis de EDS, Figura 3.15, muestra que el material es a base de Si y O, la composición química obtenida por EDS se muestra en el Anexo C.1.

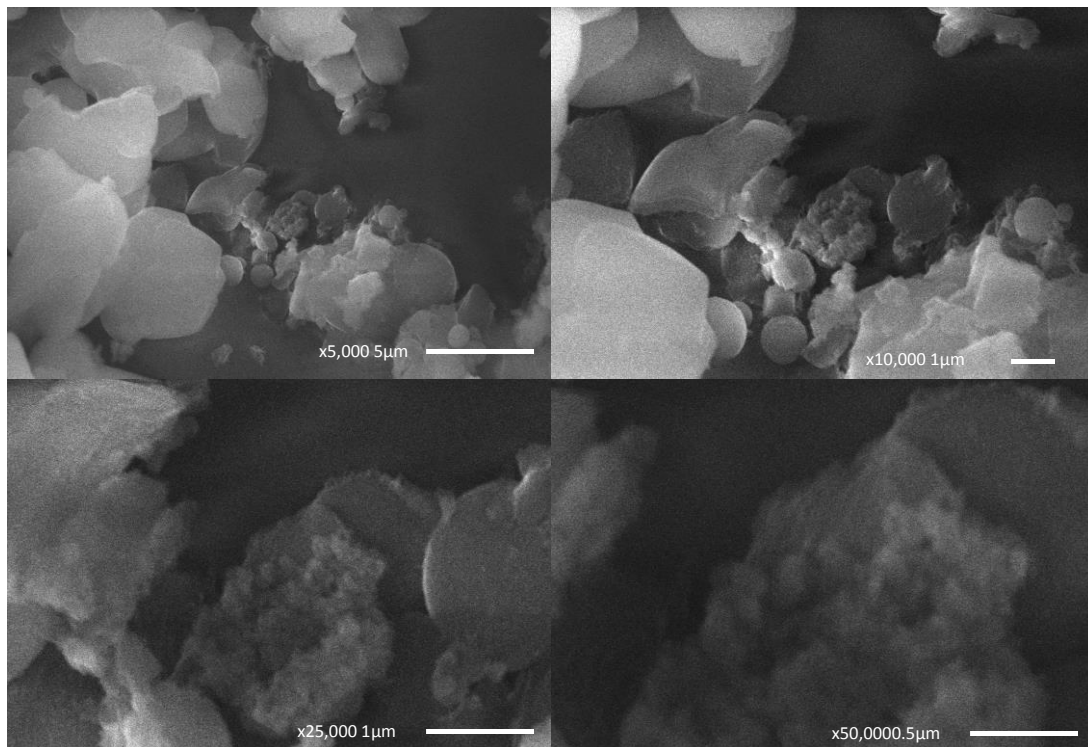


Figura 3.14 Micrografías del SBA-15.

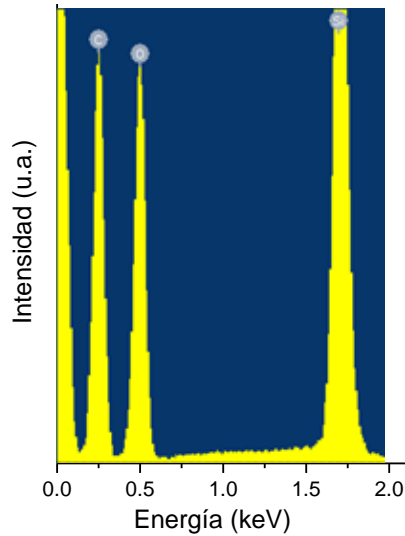


Figura 3.15 Espectro de EDS del SBA-15.

3.3.3.3 Compósitos de HT/SBA

Las micrografías de los compósitos obtenidos a partir de HT Mg-Al/SBA, HT Zn-Al/SBA y HT (Mg-Zn)-Al/SBA se muestran en la Figura 3.16, Figura 3.17 y la Figura 3.18 respectivamente. Es posible identificar cadenas de aglomerados, pero no es fácil de identificar las partículas de hidrotalcitas en el compósito, lo que indica que estas partículas están bien dispersas en la matriz del SBA-15 o son muy pequeñas (Zhang, *et al.*, 2011).

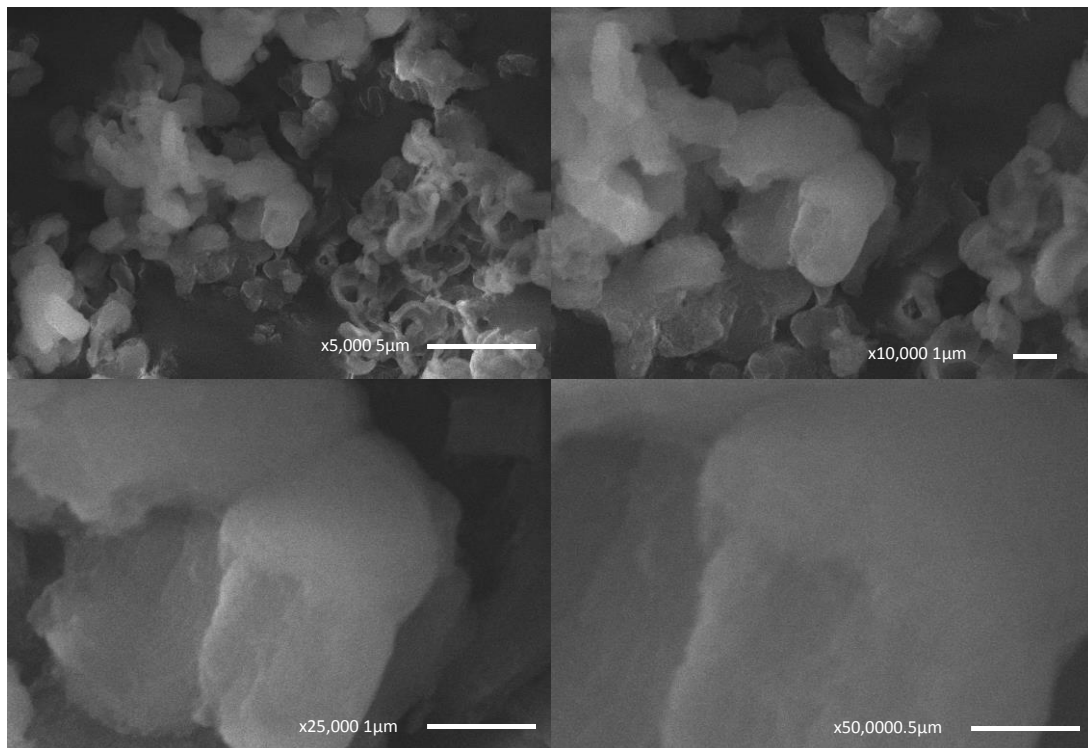


Figura 3.16 Micrografías del compósito HT Mg-Al/SBA.

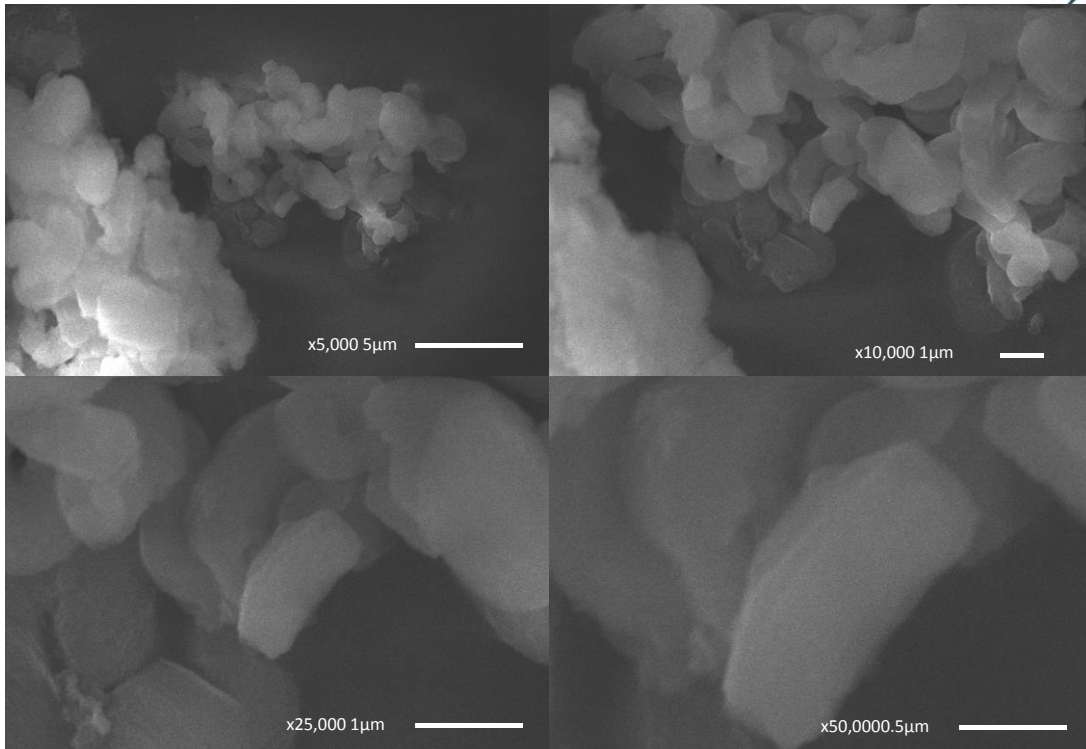


Figura 3.17 Micrografías del compuesto HT Zn-Al/SBA.

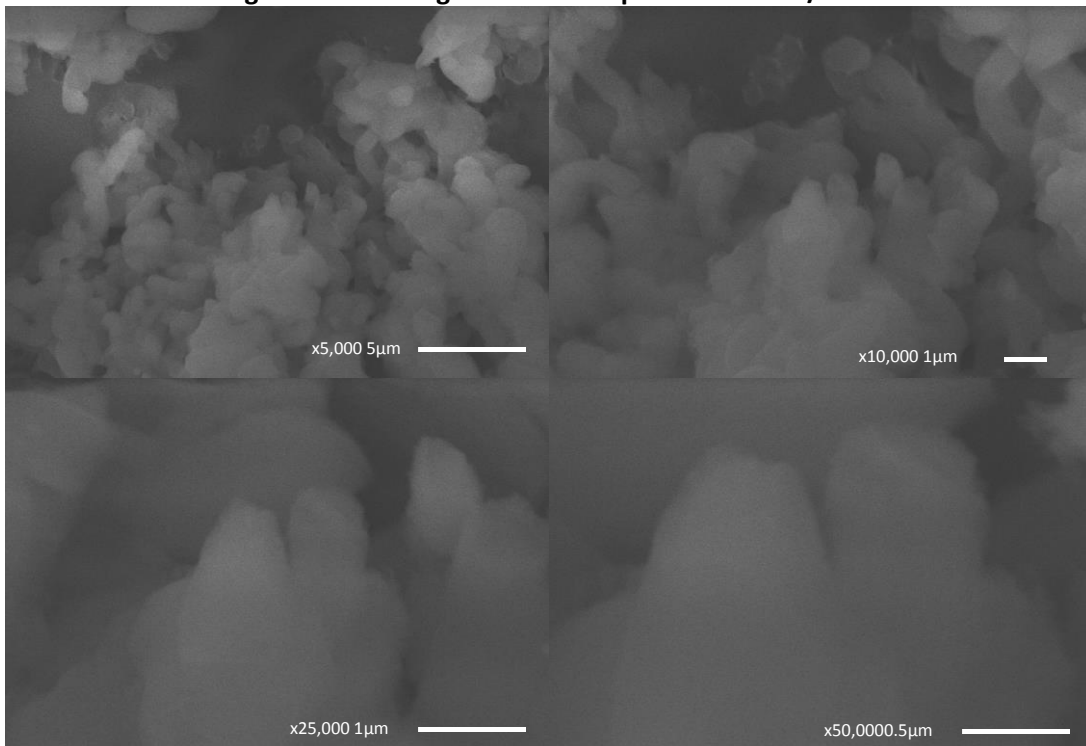


Figura 3.18 Micrografías del compuesto HT (Mg-Zn)-Al/SBA.

En los análisis EDS, Figura 3.19, se observan las bandas de los elementos que constituyen a los compósitos, es decir, los compósitos poseen los elementos de los materiales precursores, Mg, Al y Zn.

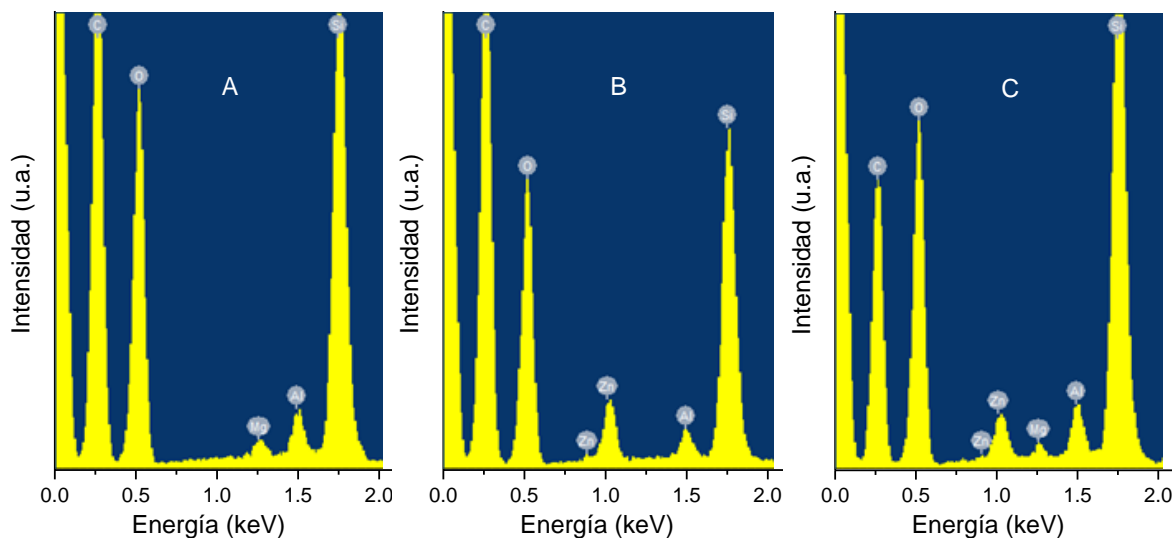


Figura 3.19 Espectros de EDS de los compósitos: (A) HT Mg-Al/SBA, (B) HT Zn-Al/SBA y (C) HT (Mg-Zn)-Al/SBA.

Estos análisis siguen el mismo comportamiento que los análisis EDS de las hidrotalcitas sintetizadas, es decir, las intensidades de los espectros de Mg, Zn y Al son proporcionales a los obtenidos en las hidrotalcitas. La composición química de los compósitos se muestra en el Anexo C.1.

3.3.4 Análisis termogravimétrico

La caracterización por termogravimetría se realizó para los materiales tipo hidrotalcita y los materiales compósitos con el equipo TGA 51 TA Instruments Thermogravimetric Analyzer, que opera en atmósfera inerte de N₂. Las muestras se calcinaron a una velocidad de 1 °C/min, desde 25°C hasta 600 °C.

3.3.4.1 Hidrotalcitas, SBA-15 y compósitos de HT/SBA

En la Figura 3.20 se muestran los perfiles de pérdida de peso de las hidrotalcitas sintetizadas, el SBA-15 y los compósitos de HT Mg-Al/SBA, HT Zn-Al/SBA y HT (Mg-Zn)-Al/SBA.

Las tres hidrotalcitas sintetizadas presentan dos etapas de pérdida de peso, en la primera etapa ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) la pérdida de peso es de aproximadamente 40 % correspondiendo con la etapa de deshidratación de la muestra. En la segunda etapa ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) se presenta una pérdida de peso mínima en las muestras, asociada con la eliminación de agua, deshidroxilación de las capas laminares similares a la brucita, así también a la descomposición por la compensación de los aniones carbonato en el espacio interlaminar (Pérez & Abelló, 2006). Las dos etapas de descomposición se verifican con la segunda derivada del perfil TGA, Anexo C.2, la descomposición más importante se lleva a cabo a los $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, otra segunda etapa de descomposición se lleva a cabo en $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

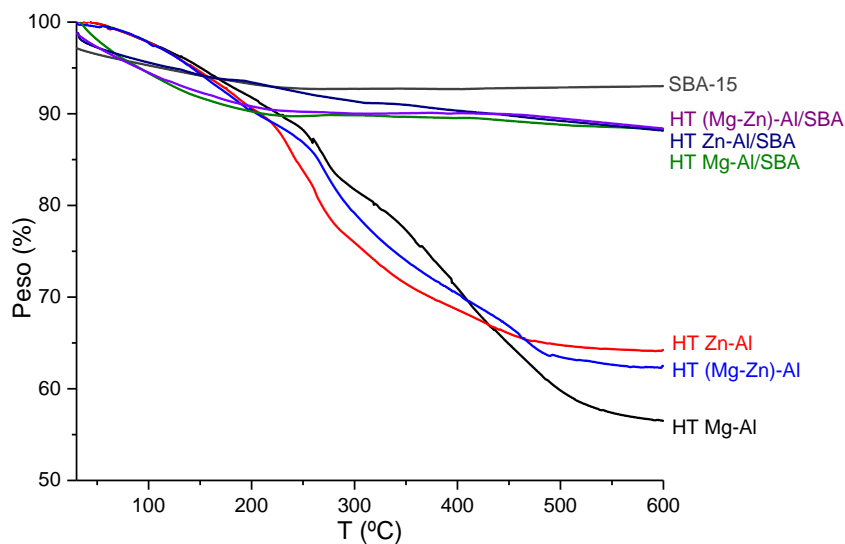


Figura 3.20 Análisis TGA de los materiales sintetizados.

El perfil del SBA-15 muestra que no hay pérdida de peso significativa. El perfil muestra dos etapas, la primera ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) se observa una pérdida de peso del aproximadamente del 6 % atribuida a la pérdida de agua adsorbida por la muestra (Azizi *et al.*, 2013). En el intervalo de temperatura de $200\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se presenta una pérdida de peso de debido a la descomposición de los grupos orgánicos. Una pérdida de peso aproximadamente al 1% se lleva a cabo debido a la co-condensación de los grupos silanoles (Bahrami *et al.*, 2014). Estas etapas, se comprueban con la deriva de la pérdida de peso con respecto a la temperatura, Anexo C.2.

Los perfiles de los compósitos presentan 2 etapas principales, la primera etapa ($< 250\text{ }^{\circ}\text{C}$), presenta una pérdida de peso significativa (aproximadamente del 10 %), que es atribuida



principalmente a la deshidratación de los compuestos, en la segunda etapa (<200 °C), la pérdida de peso corresponde a la deshidroxilación de la estructura de la hidrotalcita en la estructura y a la descomposición de los grupos orgánicos del SBA-15. El compósito con la HT trimetálica presenta una menor pérdida de peso en la segunda etapa, mientras que la pérdida de peso en los demás compósitos es constante. Estas etapas se visualizan en el DTGA, Anexo C.2.

3.3.5 Fisisorción de N₂

El análisis para la determinación del área superficial específica y distribución del tamaño de poro de las hidrotalcitas, el SBA-15 y los materiales compósitos, se realizó en un equipo Micromeritics ASAP 2460 de área superficial y porosimetría acelerada con un accesorio FlowPrep 060. Para dicho análisis se pesan 0.2 g del material tipo hidrotalcita o 0.05 g de material compósito y SBA-15, se realiza un pretratamiento para desgasificar el material a 80 °C durante 2 h, y a 150 °C durante 12 h. Finalmente, el material se evalúa con las siguientes condiciones: rangos de presión relativa de P/P_0 entre 0.0005 y 0.99, una presión de desgasificación 5 mmHg. El área específica superficial se calculó mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del diámetro de poro se determinó por el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) aplicado la isoterma de desorción de nitrógeno. El área y el volumen total de poro se obtuvieron por el método t-Plot empleando la ecuación de Harkins y Jura.

3.3.5.1 Hidrotalcitas de Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al, SBA-15 y compósitos HT/SBA, no calcinados y calcinados

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución del diámetro de poro de los materiales no calcinados se muestran en la Figura 3.21.A y la Figura 3.21.B, respectivamente.

Las isotermas obtenidas del SBA-15 y de los materiales compósitos corresponden a una isoterma tipo IV, que se caracteriza por la presencia de una histéresis H1, este comportamiento se asocia a la condensación capilar que ocurre en los mesoporos del SBA-15. La histéresis



formada por los materiales compósitos y el SBA-15 se asemeja a una histéresis de tipo H1 la cual se atribuye a distribución de tamaño de poro definida.

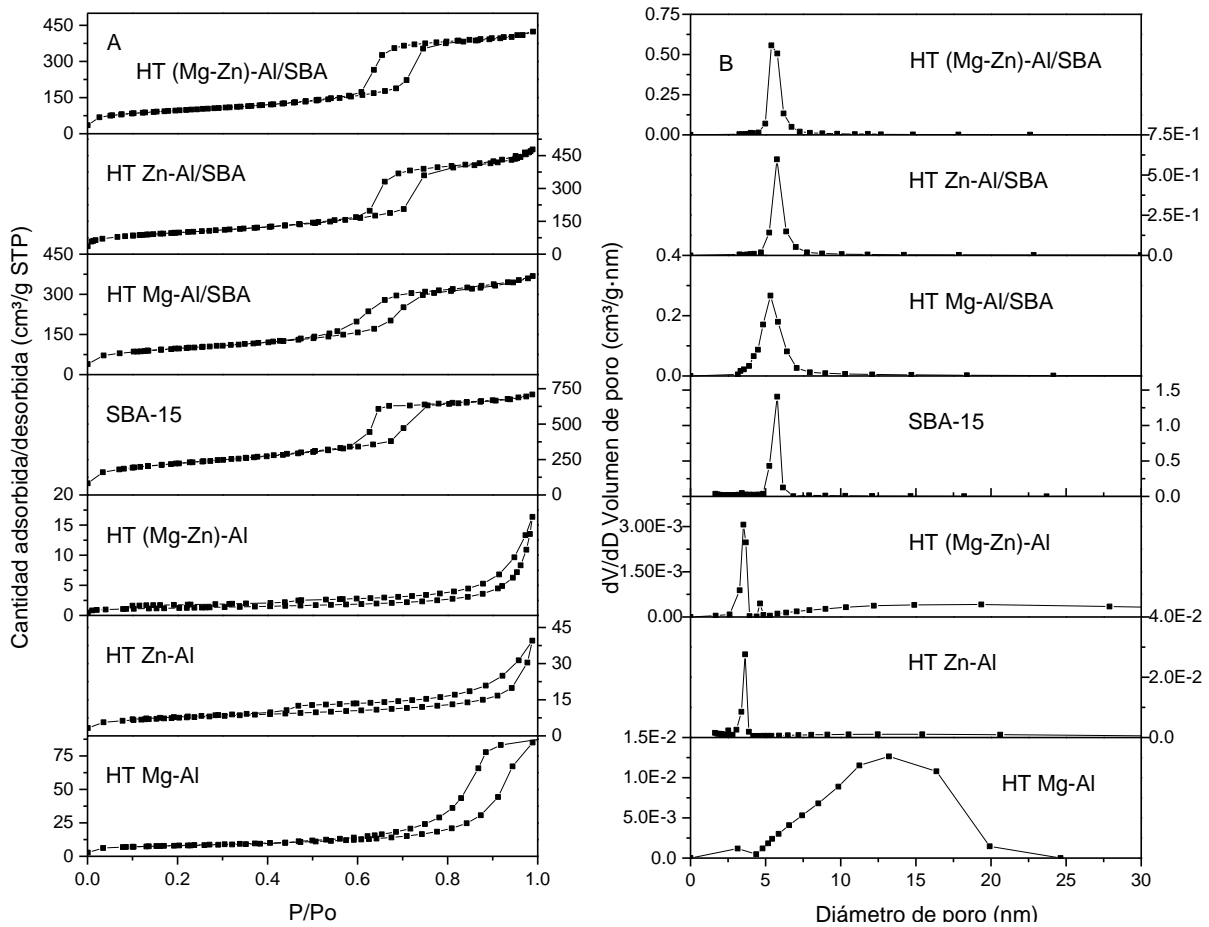


Figura 3.21 (A) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y (B) diámetro de poro de los materiales no calcinados.

La isoterma obtenida del SBA-15 corresponde con la reportada por Zhao *et al.*, (1998), asimismo la histéresis corresponde al tipo de adsorción que presentan los materiales mesoporosos con estructura hexagonal 2D (Li *et al.*, 2004). Las isothermas de las hidrotalcitas de Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al corresponden a una isoterma tipo II, estas isothermas son características de las arcillas (Prinetto *et al.*, 2000). Asimismo, las histéresis que presentan las hidrotalcitas de Mg-Al y Zn-Al son de tipo H3, característica de una porosidad heterogénea de orden mesoporoso (Bergadà *et al.*, 2007).

Los materiales compósitos y el SBA-15 presentan diámetros de poro entre 3.5 y 7.5 nm, asimismo se observa que el diámetro disminuye en los materiales compósitos. Las hidrotalcitas



presentan diámetros de poro entre 2.5 y 5 nm, sin embargo, la HT Mg-Al presenta diámetros de poro muy variables entre 4 y 20 nm.

La Tabla 3-3 muestra las características texturales de los materiales.

Tabla 3-3 Características texturales de los materiales no calcinados.

Característica	Unidad	HT Mg-Al	HT Zn-Al	HT (Mg-Zn)-Al	SBA-15	HT Mg-Al/SBA	HT Zn-Al/SBA	HT (Mg-Zn)-Al/SBA
S_{BET}	m ² /g	27	26	4	772	337	346	336
A_{mic}		6	4	1	152	62	41	58
A_{meso}		16	17	2	502	176	107	208
A_{ext}		22	22	3	118	99	198	70
V_{tot}	cm ³ /g	0.14	0.06	0.02	1.05	0.56	0.75	0.66
V_{mic}		0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	0.02	0.03
V_{meso}		0.13	0.06	0.02	0.98	0.53	0.73	0.63
ϕ_{por}	nm	13.2	3.6	3.5	5.8	5.3	5.8	5.4
d_{100}		-	-	-	9.2	9.2	9.4	9.4
EM		-	-	-	4.8	5.3	5.1	5.5

S_{BET} = Área superficial específica = $A_{mic} + A_{meso} + A_{ext}$, A_{mic} = Área microporosa, A_{meso} = Área mesoporosa, A_{ext} = Área externa, V_{tot} = Volumen total, V_{mic} = Volumen microporoso, V_{meso} = Volumen mesoporoso, ϕ_{por} = Diámetro máximo de poro, EM = Espesor de muro = $[(2d_{100}/(3^{0.5})) - \phi_{por}]$.

El área superficial BET obtenida de las hidrotalcitas concuerda con las áreas reportadas por otros autores (Carpentier *et al.*, 2002; Michalik *et al.*, 2008; Sampieri, *et al.*, 2007), para el caso de la HT Mg-Al, el área superficial específica es mayor que el área de la HT Zn-Al y de la HT (Mg-Zn)-Al. Asimismo se observa que las áreas superficiales de las hidrotalcitas dimetálicas son mayores al área de la hidrotalcita trimetálica, esto puede deberse a que las hidrotalcitas dimetálicas presentan impurezas como son la gibbsita y carbonatos, por lo que se constata lo dicho anteriormente, que la combinación de metales de Mg²⁺ y Zn²⁺ favorece la síntesis de una hidrotalcita más pura a pH = 8.

El SBA-15 presenta un área superficial de 772 m²/g, la cual entra dentro del rango de área reportado por Zhao *et al.*, (1998) y Yue *et al.*, (2006), mientras que los materiales compósitos presentan áreas superficiales específicas inferiores a la del SBA-15, pero mucho mayores a las de las hidrotalcitas. Esto se debe a que las hidrotalcitas se depositaron dentro de los canales



del SBA-15 (Pashkova *et al.*, 2009), asimismo, el efecto que tiene el pH de síntesis y la microondas sobre el material puede propiciar la pérdida parcial del SBA-15.

El volumen total de los poros del SBA-15 es mayor al volumen de los compósitos, de ≈ 1 a $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente, esto se debe a que las HTs se depositaron en las paredes de la estructura del SBA-15, que también se corrobora por el aumento del espesor de muro (EM). Por otra parte, las hidrotalcitas presentan volúmenes pequeños ($\approx 0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$), sin embargo, la HT Mg-Al presenta un volumen muy grande en comparación con las demás hidrotalcitas.

Las isothermas de adsorción y la distribución del tamaño de poro de los materiales calcinados se muestran en las Figura 3.22.A y Figura 3.22.B respectivamente, así como las características texturales de los materiales, Tabla 3-4.

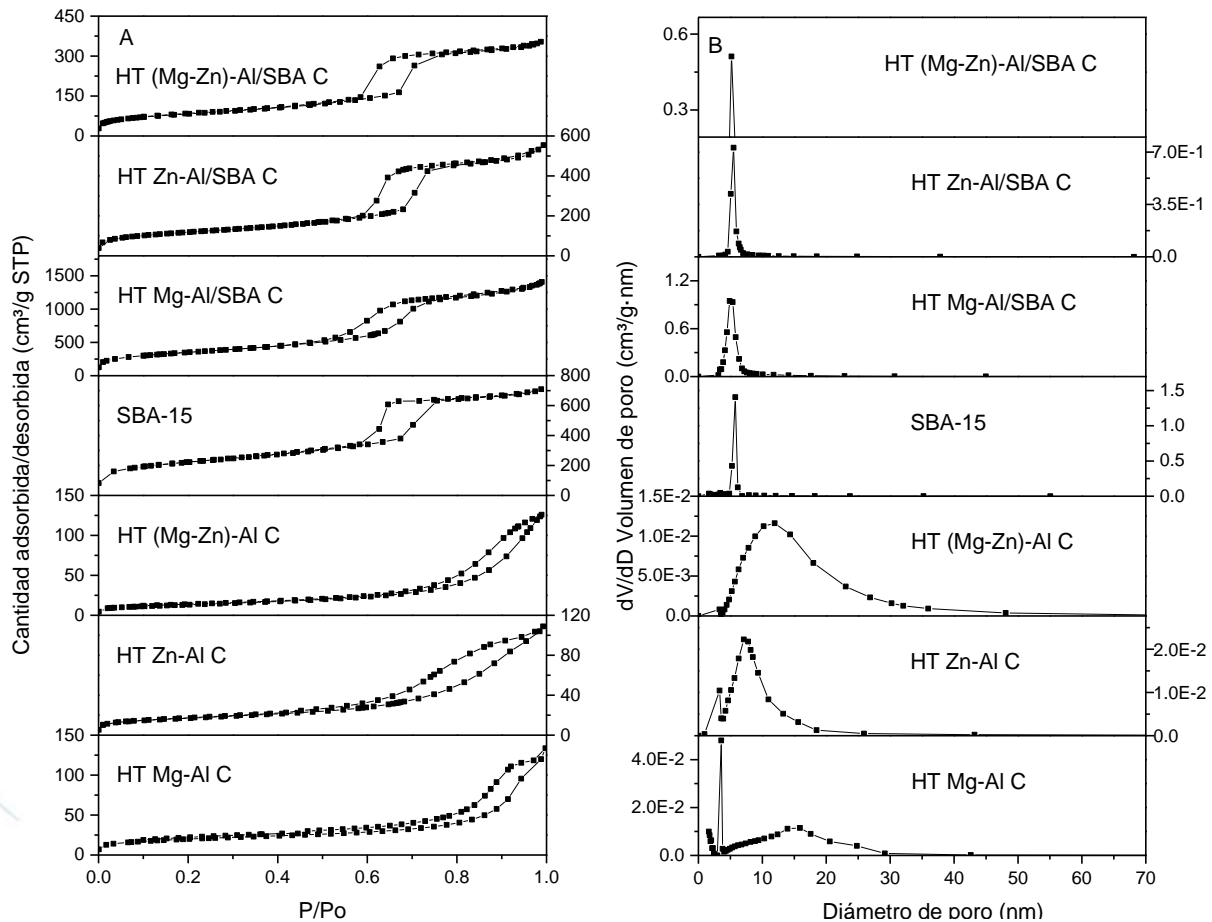


Figura 3.22 (A) Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y (B) diámetro de poro de los materiales calcinados.

Las isothermas de los materiales calcinados, Figura 3.22, son semejantes a los materiales no calcinados, es decir, las isothermas de los compósitos calcinados corresponde a una isoterma tipo IV con una histéresis H1, mientras que las isothermas de las HTs calcinadas corresponden a una isoterma tipo II con histéresis H3, sin embargo, la cantidad de nitrógeno que se adsorbe por todos los materiales se ve incrementada, es decir, al calcinar los materiales la capacidad de adsorción de N₂ mejora. Por otra parte el diámetro de poro de los materiales compósitos disminuye a un rango entre 4.5 y 6 nm. Asimismo, las hidrotalcitas presentan diámetros variables, la HT Mg-Al C presenta diámetros de poro en el rango de 3 a 30 nm, destacando la mayor concentración de diámetros a 3.5 y 5 nm. La HT Zn-Al C presenta diámetros de poro de 3 – 20 nm, mientras que la HT (Mg-Zn)-Al C presenta diámetros que van de 3 a 40 nm.

La Tabla 3-4 muestra las características texturales de los materiales.

Tabla 3-4 Características texturales de los materiales calcinados.

Característica	Unidad	HT Mg-Al C	HT Zn-Al C	HT (Mg-Zn)-Al C	SBA-15	HT Mg-Al/SBA C	HT Zn-Al/SBA C	HT (Mg-Zn)-Al/SBA C
S _{BET}	m ² /g	70	58	47	772	459	420	296
A _{mic}		12	6	4	152	22	50	8
A _{meso}		47	46	40	502	288	242	214
A _{ext}		59	52	44	118	148	128	74
V _{tot}	cm ³ /g	0.18	0.17	0.20	1.05	0.81	0.85	0.56
V _{mic}		0.01	0.00	0.00	0.07	0.01	0.02	0.00
V _{meso}		0.18	0.17	0.19	0.98	0.80	0.83	0.55
Ø _{por}		3.6	7.1	11.9	5.8	4.9	5.5	5.2
d ₁₀₀	nm	-	-	-	9.2	8.8	9.0	9.0
EM		-	-	-	4.8	5.3	4.9	5.2

S_{BET} = Área superficial específica = A_{mic} + A_{meso} + A_{ext}, A_{mic} = Área microporosa, A_{meso} = Área mesoporosa, A_{ext} = Área externa, V_{tot} = Volumen total, V_{mic} = Volumen microporoso, V_{meso} = Volumen mesoporoso, Ø_{por} = Diámetro máximo de poro, EM = Espesor de muro = [(2d₁₀₀/(3^{0.5})) - Ø_{por}] C = Calcinado.

El área superficial específica de los materiales calcinados, Tabla 3-4, muestra que, tanto para las hidrotalcitas como los materiales compósitos, aumenta en gran proporción, este aumento se debe a que al calcinar los materiales, la estructura de la hidrotalcita colapsa formando óxidos mixtos, los cuales presentan áreas superficiales específicas mayores (Sampieri *et al.*, 2011). Asimismo, se observa que el área superficial específica del compuesto de HT (Mg-Zn)-



Al/SBA C presenta un área de $296 \text{ m}^2/\text{g}$ siendo menor a las encontradas para los demás compósitos.

El volumen total de los poros de las hidrotalcitas aumenta considerablemente, al ser calcinadas y es muy parecido para las tres hidrotalcitas ($\approx 0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$). Asimismo, los materiales compósitos aumentan su volumen, del que sobresale el compósito de HT Zn-Al/SBA C que presenta un volumen de $\approx 0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$.

3.4 Conclusión

Se lograron sintetizar hidrotalcitas nitradas de Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al a $\text{pH} = 8$ por el método de coprecipitación e irradiación de microondas, el SBA-15 por el método sol-gel y los materiales compósitos se sintetizaron en post-síntesis formados por hidrotalcitas nitradas (25 % en peso) soportadas en el SBA-15.

Los difractogramas de las hidrotalcitas muestran los picos característicos de estos materiales, la HT Mg-Al presenta una impureza denominada gibbsita la cual ocurre por el pH de síntesis empleado. La HT Zn-Al presenta una mezcla de iones NO_3^- y de iones de CO_3^{2-} . La HT (Mg-Zn)-Al no presenta impurezas, esto se atribuye a la mezcla de metales divalentes (Mg^{2+} y Zn^{2+}) lo que favorece una síntesis más pura. Los difractogramas de las hidrotalcitas calcinadas muestran los picos característicos de las hidrotalcitas carbonatadas, lo que demuestra su estabilidad térmica. La HT Mg-Al C presenta picos con bajas intensidades, por otra parte la HT Zn-Al C y la HT (Mg-Zn)-Al C presentan además, los picos característicos de la zincita. El SBA-15 presenta el difractograma característico de una sílice amorfa. Los materiales compósitos presentan difractogramas similares a los del SBA-15, asimismo los difractogramas de los materiales compósitos calcinados no presentan variación con respecto a los difractogramas de los compósitos sin calcinar.

Las hidrotalcitas presentan vibraciones características similares, correspondientes a los grupos $^- \text{OH}$, H_2O , NO_3^- y de los metales en su estructura. Los espectros de IR de las hidrotalcitas calcinadas muestran un incremento en las vibraciones correspondientes al CO_2 . En el IR del SBA-15 se muestran las vibraciones propias del SiO_2 . Los materiales compósitos poseen las vibraciones características de sus materiales precursores. El compósito HT Mg-Al/SBA es el que





presenta las vibraciones más definidas, siendo posible visualizar las vibraciones de la hidrotalcita que esta posee. Los compósitos calcinados presentan las vibraciones correspondientes a las hidrotalcitas calcinadas.

Las micrograffías de las hidrotalcitas muestran la gran cohesión y dimensiones variables de sus partículas. El SBA-15 muestra cadenas de aglomerados. Los compósitos presentan características morfológicas similares al SBA-15. Sin embargo, no se observan la presencia de partículas grandes de las hidrotalcitas correspondientes. Esto se debe a la alta dispersión que presentan las capas de brucita en la superficie y/o mesoporos del SBA-15. Además, por EDS se detectó la presencia de los cationes de las hidrotalcitas, Mg, Al y/o Zn.

De acuerdo al análisis termogravimétrico, las hidrotalcitas presentan dos etapas de descomposición perdiendo el 40 % de peso al calcinarse a 600 °C. El SBA-15, al igual que los compósitos muestra dos etapas de descomposición, en las cuales pierden el 10 % de peso aproximadamente.

El análisis de FN_2 muestra que el área superficial específica BET de los compósitos es inferior a la del SBA-15 y mayor a la de las hidrotalcitas, esta misma tendencia se observa en los materiales calcinados. La HT Mg-Al es la que presenta mayor diámetro de poro, incluso mayor que el SBA-15 y los materiales compósitos. Las hidrotalcitas calcinadas presentan diámetros de poro mayores a los del SBA-15 y a los materiales compósitos, con excepción de la HT Mg-Al C que tiene una disminución en el diámetro.



Capítulo

3

Adsorción de

BTCEX-fenol



4.1 Introducción

En este capítulo se describe la evaluación de la adsorción de los contaminantes BTEX-fenol en fase líquida en los materiales, realizado en el Laboratorio de Catálisis y Materiales de la ESIQIE-IPN. Se preparó una solución patrón equimásica de la mezcla BTEX-fenol. Con esta solución se prepararon diluciones y se cuantificaron para construir una curva de calibración con ayuda de un equipo de espectroscopía UV-Vis. La adsorción de BTEX-fenol se llevó a cabo en los materiales con ayuda de un equipo de agitación orbital. Finalmente la adsorción se evalúa en el equipo de espectroscopía UV-Vis y se cuantifica. A continuación se describe más ampliamente estos procedimientos.

4.2 Solución patrón de BTEX-fenol

En investigaciones previas, se ha evaluado la solubilidad de los BTEX-fenol en agua de manera separada y en mezcla (Guerra, 2010). De manera independiente los contaminantes presentan una baja solubilidad en agua, no obstante, de manera conjunta, se obtiene buena solubilidad. Esto se debe a que el fenol aumenta la solubilidad de estos contaminantes ya que dentro de su estructura se encuentra un grupo hidroxilo ($-OH$) unido al anillo aromático, lo que propicia la formación de puentes de hidrógeno, aumentando así, la solubilidad (Gutiérrez, 2011). En base a esto y debido a que estos compuestos orgánicos se encuentran de manera conjunta en las aguas residuales se decidió trabajar la mezcla BTEX-fenol.

Para preparar la solución patrón de la mezcla de los cinco compuestos, BTEX-fenol, es necesario conocer la pureza de los reactivos y realizar la conversión de unidades de masa a volumen con el empleo de la densidad, ya que el fenol es un sólido. Las relaciones equimásicas de la mezcla BTEX-fenol se calculan a partir de la Ecuación 3-1.

En la Tabla 4-1 se muestran las densidades de los BTEX-fenol, estas densidades son inferiores a la del agua (1 g/mL), mientras que la densidad del fenol es ligeramente superior (1.07 g/mL). Asimismo, se puede notar que las fracciones molares son muy cercanas, por lo que el cálculo también se podría considerar como equimolar.





$$ppm \text{ de la mezcla} = \frac{W}{V} = n_t \frac{M \cdot W}{V} \quad [3-1]$$

Dónde:

ppm de la mezcla = Partes por millón de la mezcla de BTEX – fenol

W = Masa de total de la mezcla (mg)

V = Volumen de la solución acuosa de la mezcla (L)

n_t = Número de moles totales de la mezcla (gmol)

M = Masa molecular promedio de la mezcla ($\frac{g}{gmol}$)

Tabla 4-1 Relación equimásica de la mezcla BTEX-fenol.

Compuesto	M	Pureza	Densidad	Fracción molar	Masa a pesar	Volumen a medir
	g/gmol	%	g/mL	Mol	g	mL
Benceno	78.11	99.90	0.8786	0.0026	0.2002	0.23
Etilbenceno	106.16	99.80	0.8665	0.0019	0.2004	0.23
Tolueno	92.14	99.80	0.8669	0.0022	0.2004	0.23
Xilenos	106.16	99.90	0.8650	0.0019	0.2002	0.23
Fenol	94.11	99.95	1.0700	0.0021	0.2001	0.19

Con las cantidades determinadas de los compuestos, Tabla 4-1, se prepara la solución patrón. Primero se disuelven 0.2001 g de fenol en 50 mL de agua destilada, posteriormente, se agregan lentamente 0.23 mL de benceno. La solución resultante se agita durante 1 min y enseguida se agregan 0.23 mL de tolueno, 0.23 mL de etilbenceno y 0.23 mL de xilenos de la misma manera que el benceno. La mezcla disuelta se coloca en un matraz volumétrico y se afora a 1 L, la solución resultante contiene 998.501 ppm de la mezcla, es decir aproximadamente 1000 ppm que es el dato reportado en este trabajo. La solución se trasiega a un frasco ámbar para evitar la fotodegradación y se almacena a 3 °C.

En trabajos anteriores (Guerra, 2010) se han realizado curvas de calibración de los compuestos orgánicos por separado, sin embargo, debido a su baja solubilidad en agua, se realizó la curva de calibración para de la mezcla de estos aromáticos.





4.3 Curva de calibración

La curva de calibración se realiza a partir de la preparación de estándares, Tabla 3.2, que se obtuvieron de la solución patrón, cuyas concentraciones se determinaron con la Ecuación 3-2, para un rango de 5 a 100 ppm en intervalos de 10 ppm.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad [3-2]$$

Dónde:

C = Concentración (ppm)

Tabla 4-2 Diluciones para la preparación de los estándares de la curva de calibración.

Volumen utilizado	Concentración obtenida
mL	ppm
1	100
0.9	90
0.8	80
0.7	70
0.6	60
0.5	50
0.4	40
0.3	30
0.2	20
0.1	10
0.05	5

Los estándares se preparan en frascos cuya capacidad es de 14 mL, en ellos se vierte el volumen necesario de solución patrón, Tabla 4-2, para cada concentración y posteriormente se afora a 10 mL con agua desionizada. Finalmente, se procede a medir la absorbancia de cada estándar a una $\lambda = 269.7681$ nm (Gutiérrez, 2011) en un equipo de espectrofotometría UV-Vis marca GBC modelo CINTRA 20, cuyas condiciones de trabajo se presentan en la Tabla 4-3.

Los datos que se obtienen con el espectrofotómetro UV-Vis, Figura 4.1, se ajustan con ayuda del método de regresión lineal, y se obtiene el coeficiente cuadrado de correlación de Pearson, el cual es mayor a 0.9990. En efecto, se puede observar una evidente linealidad de la absorbancia en función de la concentración, lo que indica que las soluciones estándar



utilizadas, fueron preparadas correctamente. Estos datos concuerdan con los reportados en trabajos anteriores (Guerra, 2010). La curva de calibración obtenida permite evaluar la cantidad de material retenido por adsorción en los materiales sintetizados.

Tabla 4-3 Condiciones de operación del espectrofotómetro UV-Vis.

Parámetro	Especificación
Operación	Escaneo de longitud de onda
Fotometría	Absorbancia
Intervalo de escaneo	230 nm – 300 nm
Velocidad de escaneo	140 nm
Intervalos	1 nm
Anchura de rendija	1 nm

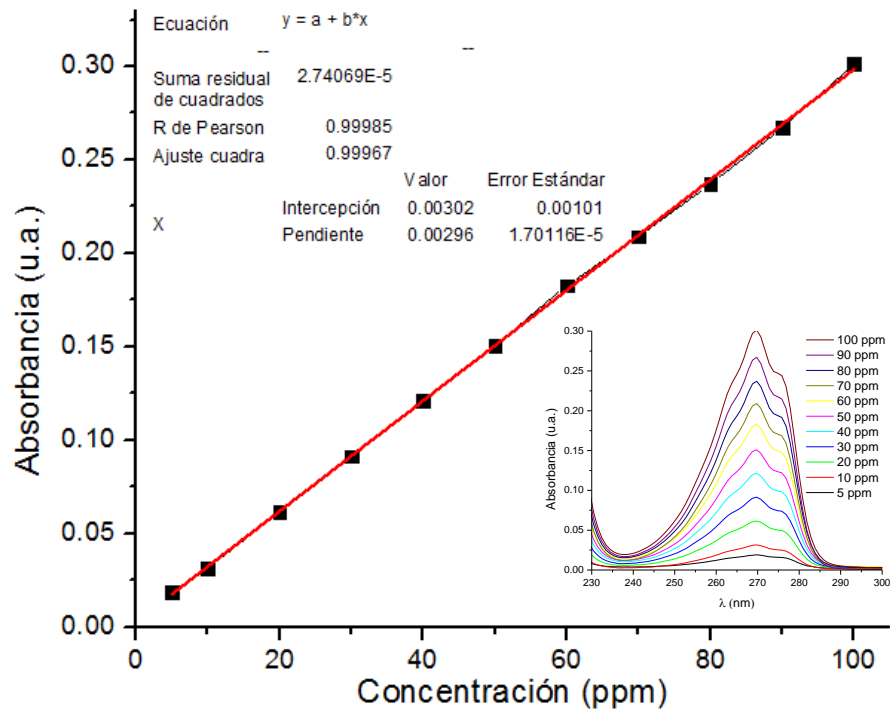


Figura 4.1 Curva de calibración a concentraciones de 5 - 10 ppm.

4.4 Estudio de la adsorción de BTEX-fenol en materiales no calcinados

El proceso de adsorción en estos materiales se realiza con 10 frascos numerados del 1 al 10, cuya capacidad es de 14 mL. Se colocan 0.01 g de material en cada uno de los frascos



numerados de 2 al 10. Los materiales evaluados son: HT Mg-Al, HT Zn-Al y HT (Mg-Zn)-Al, SBA-15, HT Mg-Al/SBA, HT Zn-Al/SBA o HT (Mg-Zn)-Al/SBA. Cada frasco (del 1 al 10) se aforan a 10 mL de la solución estándar de BTEX-fenol de 50 ppm. Los frascos se agitan con ayuda de un agitador orbital (Sea Star Digital Orbital Shaker) a 300 rpm de tal manera que el contacto entre el material y la solución sea mayor durante el análisis. Durante todo el proceso se mide el tiempo de contacto. El proceso se divide en dos etapas, tiempos cortos y tiempos largos de adsorción. Para tiempos cortos, el frasco No. 1 corresponde al tiempo cero y es la solución de referencia, mientras que para los frascos del 2 al 10 corresponden a los tiempos 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180 y 240 min, respectivamente. Para tiempos largos se tomaron 3 frascos que no fueron sujetos de agitación y se mantuvieron en reposo durante 1440, 2880 y 7200 min (1 día, 2 días y 5 días, respectivamente) en contacto con la solución de 50 ppm de BTEX-fenol. De cada frasco se toma una alícuota de 5 mL aproximadamente, con ayuda de una jeringa acoplada a un filtro de cápsula (0.2 μm), en el tiempo de adsorción al que corresponde y posteriormente se analiza en el espectrofotómetro UV-Vis.

En la Figura 4.2, se muestran los perfiles de adsorción para mezcla BTEX-fenol a una concentración de 50 ppm a tiempos cortos, empleando las muestras: HT Mg-Al, HT (Mg-Zn)-Al, HT Mg-Al/SBA, HT Zn-Al/SBA e HT (Mg-Zn)-Al/SBA. La HT Zn-Al presentó un comportamiento inestable durante esta etapa de evaluación, por lo que su curva no se muestra en esta figura.

Al comparar el SBA-15 con los compósitos que contienen en su estructura HT, se puede observar que los compósitos que contiene Zn^{2+} , superan en cuanto a la cantidad de material retenido al SBA-15; por lo que existe un efecto coadyuvante a la sorción de la mezcla BTEX-fenol, al formarse el compósito HT/SBA. En efecto, la adsorción a tiempos cortos, Figura 4.2, muestra que el compósito de HT Zn-Al/SBA (aprox. 5 ppm) resultó ser el más adecuado para la adsorción de la mezcla BTEX-fenol. En contraste, se comprueba que los compuestos tipo hidrotalcita retuvieron menor cantidad de BTEX-fenol que los compósitos correspondientes. Además, en los primeros 90 min de adsorción, se observó una ligera inestabilidad, que puede relacionarse al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción entre la superficie del material y las propias moléculas de BTEX-fenol. De acuerdo con los espectros de UV (Anexo



D.1), se puede constatar que no existe una posible degradación de los BTEX-fenol debido a la presencia de los materiales.

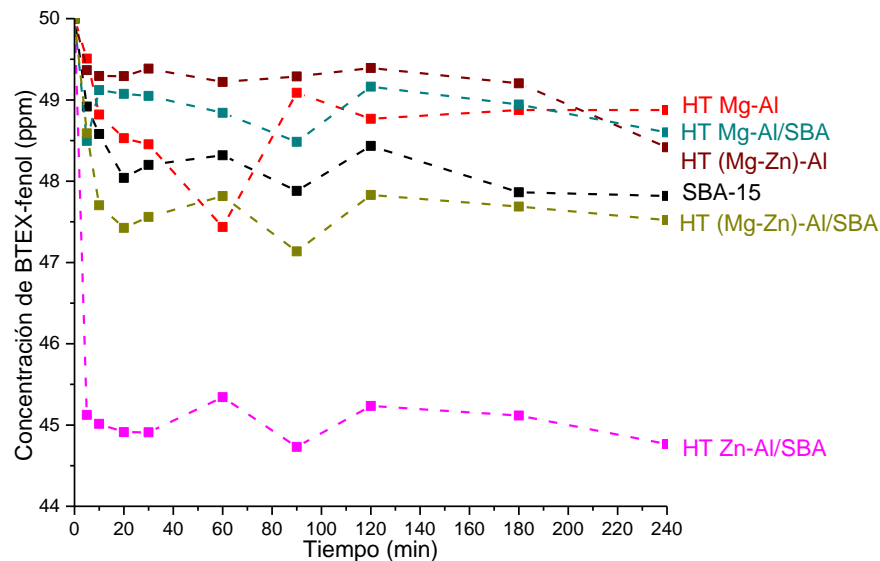


Figura 4.2 Curvas de adsorción de los materiales no calcinados en tiempos cortos.

Dentro de la amplia gama de materiales que existen para la adsorción de BTEX-fenol encontramos a las zeolitas que son materiales microporosos (diámetro de poro inferior a 2 nm) (Sing *et al.*, 2008) con distribuciones de poro estrechas debido a su alta cristalinidad. En la naturaleza, las zeolitas se pueden encontrar en determinados tipos de rocas sedimentarias. Una de las zeolitas más abundante es la clinoptilolita que presenta un alto contenido en Si (Romero, 2010). En este estudio se compara la adsorción de BTEX-fenol con la arcilla clinoptilolita, proveniente de Tehuacán, Pue., su composición química es $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ con relación molar Si/Al = 5 y presenta capacidad e intercambio iónico de 2.46 meq g^{-1} con un área específica BET de $11.74 \text{ m}^2/\text{g}$ (Romero, 2010). Así, en la Figura 4.3 se muestra la capacidad de adsorción de esta zeolita y se compara con compuesto HT Zn-Al/SBA a tiempos cortos de adsorción (hasta 240 min).

La clinoptilolita presenta menor retención en la adsorción de la mezcla BTEX-fenol que el compuesto HT Zn-Al/SBA, esto se debe a que la zeolita posee propiedades texturales inferiores (área superficial específica, porosidad, tipo de poro, distribución radial de poro, volumen de poro) que el compuesto sintetizado.

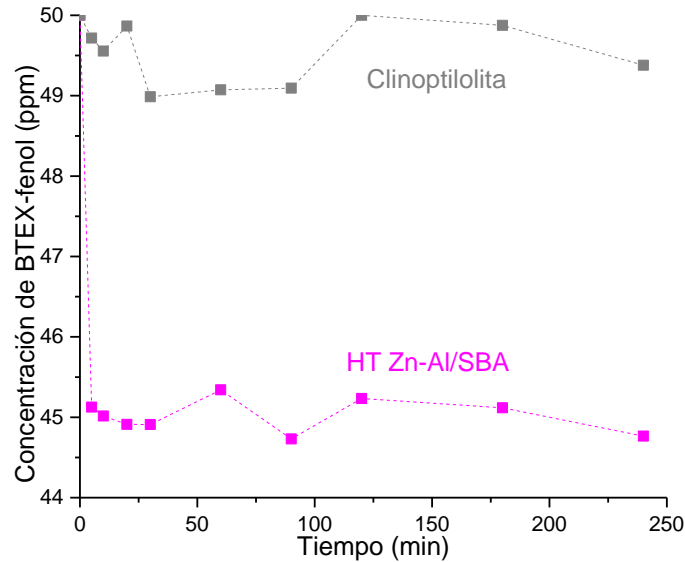


Figura 4.3 Comparación de la HT Zn-Al/SBA con la clinoptilolita en tiempos cortos.

En conclusión, a tiempos cortos, todas las muestras presentan diferentes capacidades de adsorción de los BTEX-fenol y se destaca lo siguiente. Los materiales que contiene Zn^{2+} en su estructura presentan mayores capacidades de adsorción, mientras que los materiales que contiene Mg^{2+} propician una menor adsorción.

No obstante, al evaluar los materiales en tiempos largos (hasta 7000 min ó 5 días), Figura 4.4, se observa que el compósito de HT Mg-Al/SBA presenta la mejor capacidad de adsorción (25 ppm en un tiempo aproximado de 5 días), por otra parte el compósito de HT Zn-Al/SBA no presenta cambios significativos en la adsorción de los BTEX-fenol con respecto a los tiempos cortos. Asimismo, las hidrotalcitas de Zn-Al y de Mg-Al no favorecen la adsorción, ya que el área específica es muy pequeña ($\approx 30 \text{ m}^2/\text{g}$) y los sitios de adsorción no están accesibles. Además, la hidrotalcita trimetálica no presenta grandes cambios en la adsorción de la mezcla, a diferencia del compósito constituido por esta hidrotalcita, ya que en dicho compósito se incrementa la capacidad de adsorción de los BTEX-fenol (10 ppm aproximadamente). Es decir, a tiempos de contacto largos el Mg^{2+} favorece la adsorción, esto se debe a que el Mg presenta propiedades básicas mayores a las de las del Zn (Sampieri *et al.*, 2007), lo que favorece la adsorción de los contaminantes, así la HT le confiere una mayor reactividad química al SBA-15.

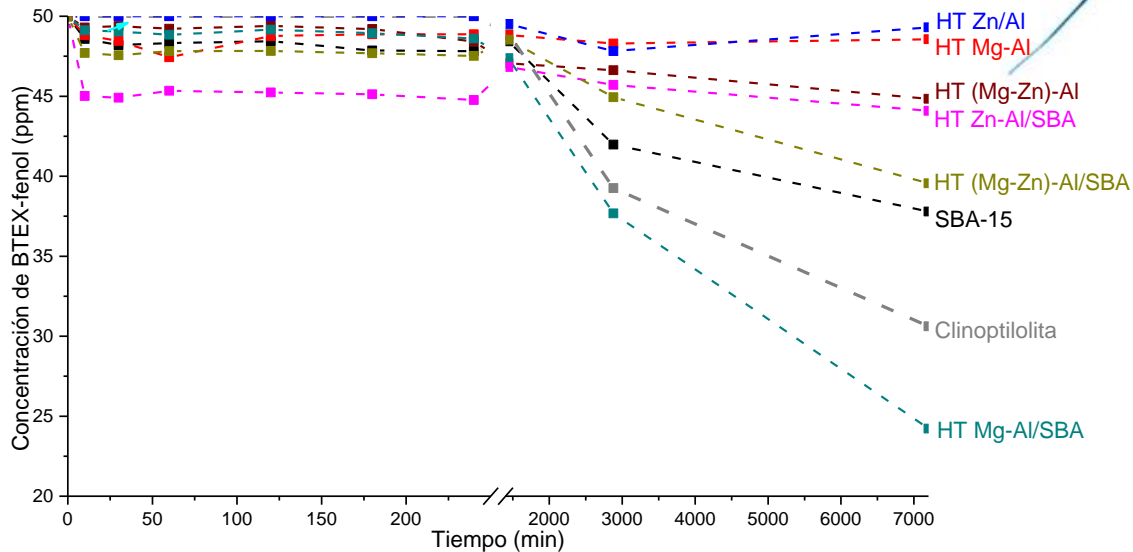


Figura 4.4 Curvas de adsorción de los materiales no calcinados en tiempos largos.

En trabajos previos (Ocelli *et al.*, 2003) se ha encontrado que al calcar los compuestos tipo hidrotalcita, se incrementa la capacidad de adsorción de los mismos, por lo que, se realizaron pruebas de adsorción de BTEX-fenol en los materiales previamente calcinados a 550°C.

4.5 Estudio de la adsorción de BTEX-fenol en materiales calcinados

El estudio de adsorción se realiza de la misma manera que en el caso de las muestras no calcinadas.

Los espectros de UV (Anexo D.2), demuestran que no existe una posible degradación de los BTEX-fenol debido a la presencia de los materiales por lo que se procede a analizar los datos.

Las curvas de adsorción de los materiales calcinados en tiempos cortos se muestran en la Figura 4.5. Se observa que las hidrotalcitas calcinadas presentan un tiempo de estabilización de aproximadamente 3 h, que es mayor al tiempo de estabilización observado en los materiales no calcinados. Asimismo, se observa que el material que resulta con mayor capacidad de adsorción es la HT Mg-Al C (aprox. 5 ppm) y el que no adsorbe es el compuesto HT (Mg-Zn)-Al/SBA C. Ahora bien, los demás materiales presentan capacidades de adsorción similares pero muy bajas (aprox. 1.5 ppm). Por lo tanto, a diferencia de lo reportado, (Ocelli, *et al.*, 2003), los materiales calcinados no propician una mayor adsorción de BTEX-fenol, es

decir, no es necesario calentar previamente los materiales para aumentar la capacidad de adsorción.

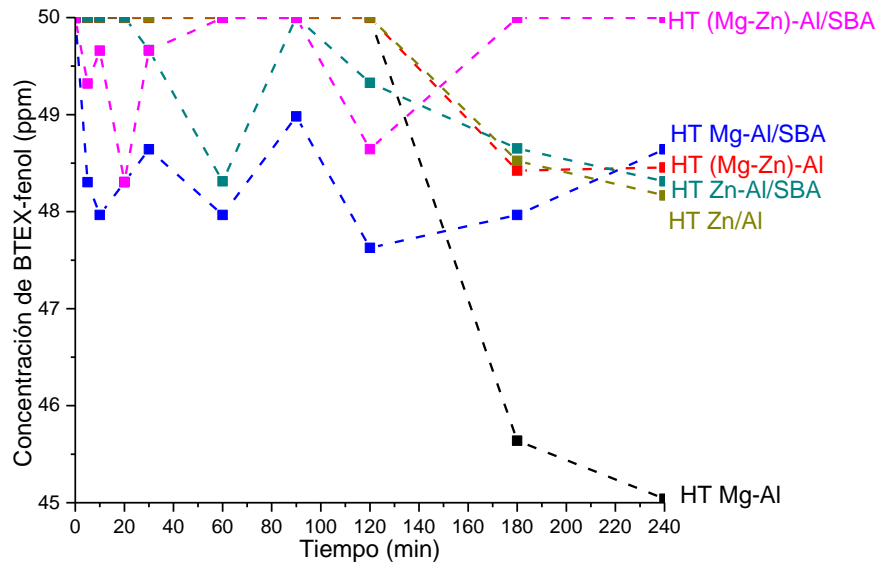


Figura 4.5 Curvas de adsorción de los materiales calcinados en tiempos cortos.

Al realizar las pruebas en tiempos largos, Figura 4.6, se observa también una inestabilidad en la cantidad adsorbida. Sin embargo, los materiales que mejor adsorben la mezcla de contaminantes BTEX-fenol, son los materiales tipo hidrotalcita, siendo el más representativo la HT Mg-Al C. En este caso la calcinación si mejora las propiedades de adsorción, pero la cantidad adsorbida no es muy significativa.

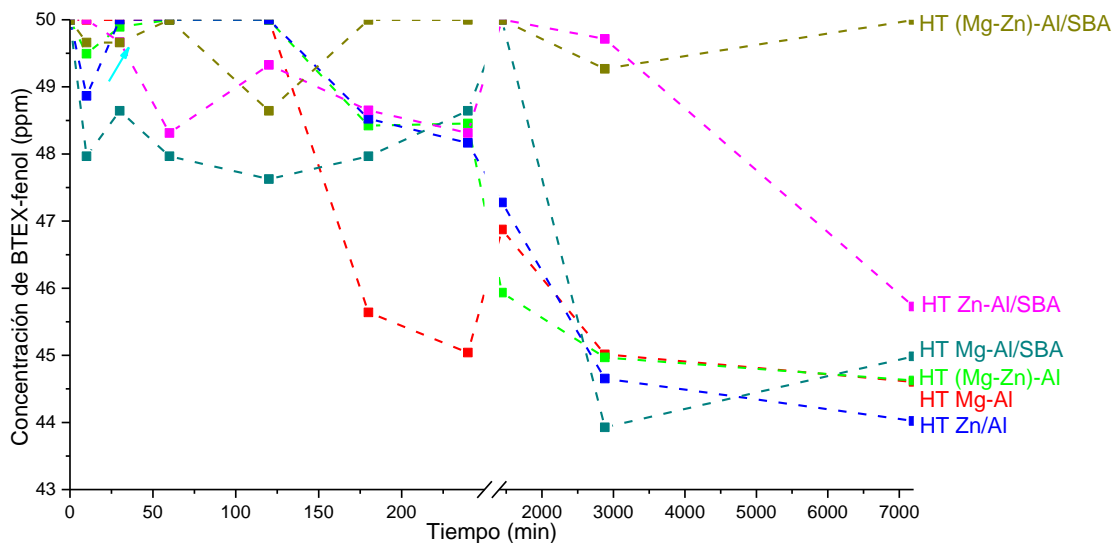


Figura 4.6 Curvas de adsorción de los materiales calcinados en tiempos largos.



Los óxidos mixtos generados durante la calcinación de hidrotalcitas pueden presentar el efecto memoria, que consiste en rehidratar el óxido mixto con una solución que contenga aniones para poder reconstruir la estructura laminar de la hidrotalcita (Sato, *et al.*, 1986), es decir, se requieren de un pH básico para efectuar dicho proceso. A continuación se presentan los resultados obtenidos al modificar el pH en la adsorción de BTEX-fenol.

4.6 Adsorción de la mezcla BTEX-fenol a pH básico en presencia de ultrasonido

Para esta etapa se emplean 0.2 g de material calcinado (HT Mg-Al C, HT Zn-Al C, HT (Mg-Zn)-Al C, HT Mg-Al/SBA C, HT Zn-Al/SBA C o HT (Mg-Zn)-Al/SBA C) que se colocan en un frasco de 20 mL. A su vez, se prepara una solución estándar de 50 ppm a partir de la solución patrón de BTEX-fenol, y una solución 1 M de NaOH. Se agregan 20 mL de la solución estándar de BTEX-fenol al frasco y se mide el pH. Con la solución de NaOH se ajusta el pH a un rango entre 9 a 10 (0.05 mL). La solución resultante se somete a un baño ultrasónico marca Branson B5510DTH Ultrasonic Cleaner por 10 minutos con una frecuencia de 40 kHz. Al terminar el baño ultrasónico la solución se deja reposar. Por último, se toman alícuotas de 5 mL dividiendo a tiempos cortos y a tiempos largos. Para tiempos cortos la primera alícuota se obtiene de la solución estándar, que corresponde al tiempo 0 min, la segunda alícuota al finalizar el baño ultrasónico, siendo ésta el tiempo 10 min, mientras la solución permanece en reposo, se dejan pasar 10 minutos y se toma la tercera alícuota (tiempo 20 min). Para tiempos largos se toman tres alícuotas, 4, 5, y 6 a 1440, 2880 y 7200 min. Por último se realiza su respectiva medición en el espectrofotómetro UV-Vis.

Los datos que se obtienen del espectrofotómetro UV-Vis se cuantifican con ayuda de la curva de calibración y se grafica la concentración cuantificada en ppm contra el tiempo en minutos, estos resultados se muestran en la Figura 4.7.

Cabe señalar que los espectros de UV obtenidos de la solución de contaminante, presentaron formas diferentes a las observadas en la muestra de referencia, Anexo D.3. Esto puede significar que ocurrió una degradación de BTEX-fenol debida a la acción del baño ultrasónico y a la presencia del NaOH, a pesar de dicho fenómeno, los resultados se analizaron de la misma manera que en las pruebas anteriores. Es decir, se estima la cantidad adsorbida mediante el



análisis de los espectros de UV como en los casos anteriores. Asimismo, en el Anexo C.3 se muestra la caracterización por DRX e Ir de los materiales después de ser evaluados, es decir, después de capto-degradar la solución de BTEX-fenol.

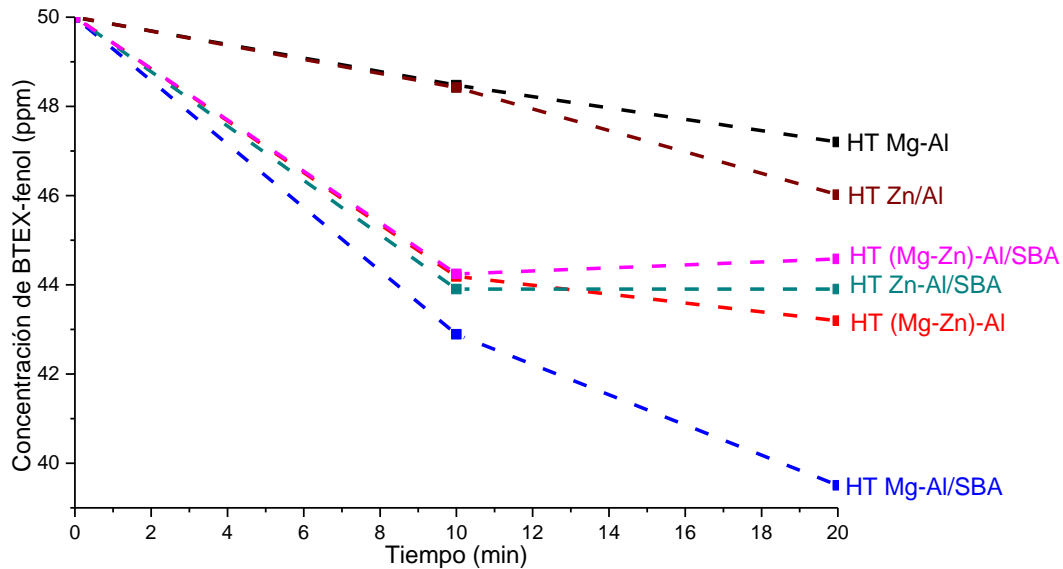


Figura 4.7 Curvas de adsorción de los materiales con efecto del pH y ultrasonido en tiempos cortos.

Las “curvas de adsorción”, de las hidrotalcitas de Mg-Al C y Zn-Al C, presentan capacidades de adsorción bajas, 3 ppm aproximadamente de la mezcla BTEX-fenol, la hidrotalcita ternaria y los compósitos de HT Zn-Al/SBA C y HT (Mg-Zn)-Al/SBA C adsorben 6 ppm aproximadamente, mientras que el compósito de HT Mg-Al/SBA C adsorbe 10 ppm aproximadamente. Es evidente que la capacidad de adsorción aumenta en gran proporción con respecto a la observada en los materiales calcinados. En efecto, el compósito HT Mg-Al/SBA C presenta la mayor capacidad de adsorción para la mezcla BTEX-fenol y la HT Mg-Al C presenta la menor capacidad de adsorción. Esto se debe a que las propiedades texturales de la hidrotalcita se ven favorecidas con la presencia de SBA-15. Asimismo, la hidrotalcita que presenta mejores propiedades de adsorción es la trimetálica, *ca.* 7 ppm. Justamente la combinación de metales favorece el proceso de adsorción a pHs básicos.

Finalmente, estos materiales se probaron en tiempos de adsorción más largos (Figura 4.8). En las curvas de adsorción, se observa que la hidrotalcita trimetálica adsorbe de manera significativa la mezcla BTEX-fenol (aproximadamente 16 ppm), comprobando lo dicho

anteriormente, la combinación de metales favorece el proceso de adsorción. Asimismo, en el caso de las hidrotalcitas de Mg-Al C y de Zn-Al C, presentan una capacidad de adsorción de 14 y 10 ppm respectivamente, de la mezcla BTEX-fenol. Los materiales compósitos de HT Mg-Al/SBA C y de HT Zn-Al/SBA C se adsorben 11 y 12 ppm de la mezcla.

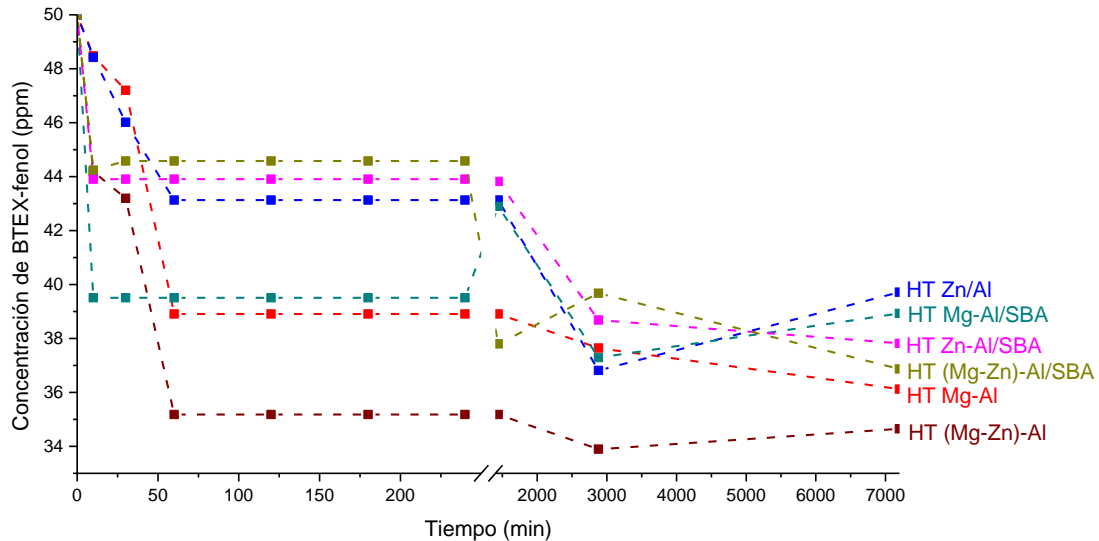


Figura 4.8 Curvas de adsorción de los materiales con efecto del pH y ultrasonido en tiempos largos.

Se deduce que la combinación de los tres metales tanto en la hidrotalcita como en el compósito favorece la adsorción de la mezcla BTEX-fenol. Sin embargo, la presencia de SBA-15 en los compósito no incrementa la capacidad de adsorción en comparación con las hidrotalcitas puras, esto se debe a que posiblemente las hidrotalcitas calcinadas intervengan como catalizadores en la degradación de la mezcla BTEX-fenol vía radicales libres (Gutiérrez, 2011), mientras que los compósitos, al tener 75 % de SBA-15, presentan baja reactividad química, por lo que no se favorece la adsorción/degradación de la mezcla de contaminantes.

4.7 Conclusión

En la Tabla 3.4 se presenta la capacidad de adsorción de los materiales por los 3 métodos descritos anteriormente, MNC = Materiales no calcinados, MC = Materiales calcinados y MEPU = Materiales con efecto del pH y ultrasonido.

En estos estudios se puede concluir lo siguiente:

Tabla 4-4 Capacidades de adsorción de BTEX-fenol en los materiales.

Material	Adsorción (%)					
	Tiempos Cortos			Tiempos Largos		
	MNC	MC	MEPU	MNC	MC	MEPU
HT Mg-Al	2.2	10.0	5.6	2.8	10.8	27.8
HT Zn-Al	0.0	3.6	8.0	1.4	12.0	20.6
HT (Mg-Zn)-Al	3.2	3.0	13.6	10.4	10.8	30.6
SBA-15	4.2	-	-	24.4	-	-
HT Mg-Al/SBA	2.8	2.8	21.0	51.6	10.0	22.2
HT Zn-Al/SBA	10.4	3.4	12.2	11.8	8.6	24.4
HT (Mg-Zn)-Al/SBA	5.0	0.0	10.8	20.8	0.0	26.2
Clinoptilolita	1.2	-	-	38.8	-	-

- El material no calcinado con mayor capacidad de adsorción en tiempos cortos es el compósito HT Zn-Al/SBA, en tiempos más largos es el compósito de HT Mg-Al/SBA, esto se debe a que el Mg presenta propiedades básicas mayores a las de las del Zn.
- La calcinación de los materiales no favorece el proceso de adsorción en los materiales compósitos, sin embargo, las hidrotalcitas mejoran sus capacidades de adsorción, debido al aumento del área superficial específica BET y a una mayor interacción de BTEX-fenol con los cationes de Mg^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} .
- La presencia de NaOH favorece el proceso de adsorción de los materiales calcinados, el material con mayor capacidad de adsorción en tiempos cortos es el compósito HT Mg-Al/SBA, en tiempos más largos es la hidrotalcita de HT (Mg-Zn)-Al, esto se debe a que posiblemente las hidrotalcitas calcinadas intervengan como catalizadores en la degradación de la mezcla BTEX-fenol.
- La presencia de NaOH y la acción de las ondas ultrasónicas promueven la degradación de los BTEX-fenol vía radicales libres.
- El mejor material para la adsorción de BTEX-fenol es el compósito no calcinado de HT Mg-Al/SBA, debido a las propiedades básicas que presenta.

Capítulo

4

Capto -

degradación de

cromatos



5.1 Introducción

Uno de los procesos comúnmente empleados en la limpieza del agua contaminada por metales tóxicos, es la fotodegradación, ya que permite romper las moléculas nocivas mediante el empleo de catalizadores y la luz en que se forman radicales libres $\cdot\text{OH}$. En este capítulo se describe la aplicación de los materiales como capto-degradadores de cromatos realizado en el Laboratorio de Catálisis y Materiales de la ESIQIE-IPN. Cabe destacar que los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron en el Laboratorio Central IFUAP.

5.2 Banda prohibida

La banda prohibida (band gap) de los materiales, se obtuvo mediante el análisis de los espectros de reflectancia difusa de los materiales calcinados y no calcinados, Anexo E, que se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian's Cary 5000 UV-Vis-NIR con un accesorio de reflectancia difusa (DRS) y un porta muestras de sólidos. Los datos obtenidos del espectro tienen unidades de % R por lo que es necesario dividirlos entre 100. Por medio de la Ecuación 4-1 se obtiene la función de Kubelka-Munk. Posteriormente, estos valores se sustituyen en el término $(\frac{K}{S} f(R))^2$ de la Ecuación 1-1. Por último, los valores obtenidos se grafican en función de $h\nu$, Anexo E. En esta grafica se traza una tangente en el punto de inflexión de la curva y el valor de $h\nu$, en el punto donde intercepta la línea tangente con el eje de las abscisas se lee el valor de la banda prohibida.

$$K = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Dónde:

K = Función de Kubelka – Munk (u. a.)

R = Reflectancia (u. a.)

La Tabla 5-1 muestra los valores obtenidos de la banda prohibida. Estos valores se encuentran en un rango que va de 6.3 a 3.2 eV. El TiO_2 presenta un valor de 3.4 eV, el cual es muy cercano a los valores reportados (Li *et al.*, 2010), asimismo, las hidrotalcitas de Zn-Al C y (Mg-Zn)-Al C presentan valores cercanos al del TiO_2 , es decir, son viables para utilizarse como catalizadores en los procesos de degradación, esto se debe a que los óxidos mixtos presentan mayor actividad catalítica que las hidrotalcitas (Di Cosimo *et al.*, 1998). Sin embargo, los materiales





compósitos presentan altos valores de band gap, esto se debe a que el SBA-15 es un material muy estable químicamente, por lo que no es factible su uso como catalizador.

Tabla 5-1 Valores de la banda prohibida (band gap) obtenidos gráficamente.

Material	Banda prohibida (eV)
HT (Mg-Zn)-Al/SBA	6.27
HT (Mg-Zn)-Al/SBA C	6.23
HT Zn-Al/SBA	6.19
SBA-15	5.95
HT Zn-Al/SBA C	5.91
HT Mg-Al/SBA	5.52
HT Mg-Al C	5.25
HT Mg-Al	5.08
HT Zn-Al	5.08
HT (Mg-Zn)-Al	5.08
TiO ₂	3.48
HT Zn-Al C	3.28
HT (Mg-Zn)-Al C	3.22
HT Mg-Al/SBA C	3.21

5.3 Capto-degradación de cromatos

5.3.1 Solución de cromatos

La solución de cromato se prepara disolviendo 0.5 g de K₂CrO₄ en 50 mL de agua destilada, la solución se transvasa a un matraz volumétrico y se afora a 500 mL, obteniéndose así una solución a 1000 ppm.

5.3.2 Curva de calibración

Se preparan estándares cuya concentración se encuentra en el rango de 10 a 100 ppm con intervalos de 10 en 10 ppm a partir de la solución patrón y con ayuda de la Ecuación 3-2.

Los estándares se preparan en frascos cuya capacidad es de 14 mL, en los cuales se vierte la cantidad necesaria de solución patrón para cada concentración y posteriormente se afora a 10 mL con agua destilada. Finalmente, se procede a medir la absorbancia de cada estándar a una $\lambda = 370.6551$ nm en un equipo de espectrofotometría UV-Vis marca GBC modelo CINTRA 20,



cuyas condiciones de trabajo se muestran en la Tabla 5-2. Cabe señalar que la absorbancia medida en el espectrofotómetro corresponde al Cr (VI).

Los datos que se obtienen con el espectrofotómetro UV-Vis se ajustan con ayuda del método de regresión lineal, y se obtiene el coeficiente cuadrado de correlación de Pearson, que es mayor a 0.990.

Tabla 5-2 Condiciones de operación del espectrofotómetro UV-Vis.

Parámetro	Especificación
Operación	Escaneo de longitud de onda
Fotometría	Absorbancia
Intervalo de escaneo	190 nm – 500 nm
Velocidad de escaneo	300 nm
Intervalos	0.933 nm
Anchura de rendija	1 nm

La curva de calibración y el ajuste realizados se muestran en la Figura 5.1.

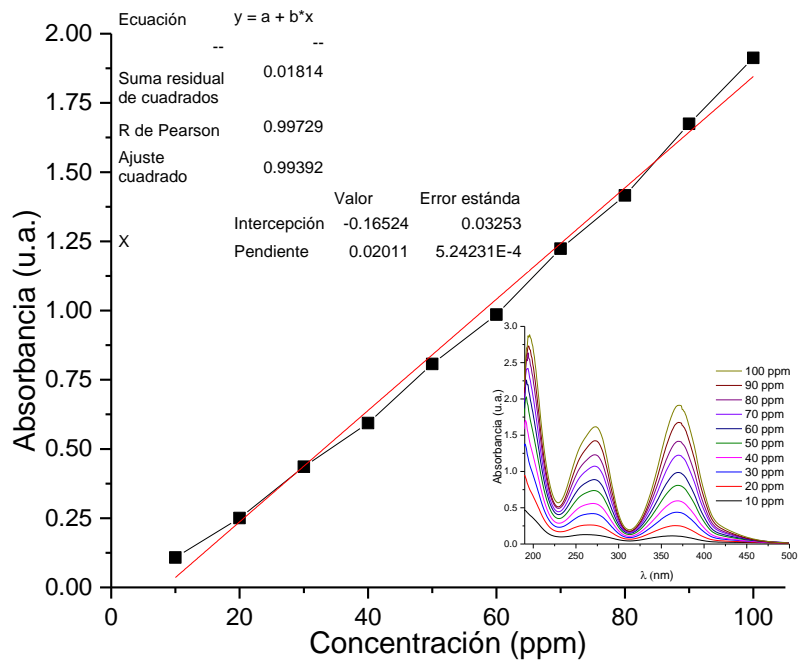


Figura 5.1 Curva de calibración de Cr (VI) a 100 ppm.

Se observa la linealidad del ajuste lineal realizado, lo que sugiere que los estándares medidos, fueron preparados correctamente.



La curva de calibración obtenida permite evaluar la cantidad de material degradado por acción de los materiales sintetizados.

5.3.3 Capto-degradación de cromatos

El proceso de capto-degradación de cromatos en los materiales tipo hidrotalcita se realiza en un reactor de vidrio. En el reactor se colocan 0.05 g de material a evaluar (HT Mg-Al, HT Zn-Al y HT (Mg-Zn)-Al). Se prepara una solución estándar de 50 ppm a partir de la solución patrón de Cr. Se agregan 50 mL de la solución de estándar de K_2CrO_4 al reactor y antes de llevar a cabo la adsorción se toma una alícuota como muestra de referencia. La mezcla hidrotalcita-cromato se desgasifica en un equipo marca Branson B5510DTH Ultrasonic Cleaner durante 10 minutos para eliminar el aire (N_2 , O_2 y CO_2) absorbido en el agua. La mezcla se pone en agitación moderada en un cuarto oscuro durante 60 minutos (adsorción de Cr (VI)) para evitar su degradación por efecto de la luz. Se toman alícuotas al finalizar la desgasificación y después de la adsorción de Cr (VI), esta última alícuota corresponde al tiempo cero ($t=0$) de degradación. Las alícuotas se analizan por espectroscopía UV-Vis.

Posterior a la adsorción, se inician el proceso de degradación. La mezcla se irradia con luz ultravioleta (NICHIA UV LED modelo NSPU510CS, 20 mW/cm² para LED-UV, $\lambda= 375nm$) y se mantiene con una agitación media en un cuarto oscuro. Durante todo el proceso se mide el tiempo de contacto y se toman alícuotas a 10, 20 30, 60, 90 120, 180, 240 minutos. Las muestras obtenidas se evalúan por espectroscopía UV-Vis.

Los datos que se obtienen del espectrofotómetro se cuantifican con ayuda de la curva de calibración y se grafica la concentración en ppm contra el tiempo en minutos.

La curva de adsorción de Cr (VI) se muestra en la Figura 5.2. La curva muestra que el TiO_2 presenta una inestabilidad durante todo el proceso, presentando una adsorción y/o degradación de 10 ppm aproximadamente. Asimismo, se observa que las hidrotalcitas adsorben el Cr (VI) casi en su totalidad. Durante los primeros 10 minutos, es decir, durante el periodo de desgasificación, las hidrotalcitas presentan una adsorción de 45-50 ppm aproximadamente, concordando con lo reportado por otros autores (Zarazua, 2014).



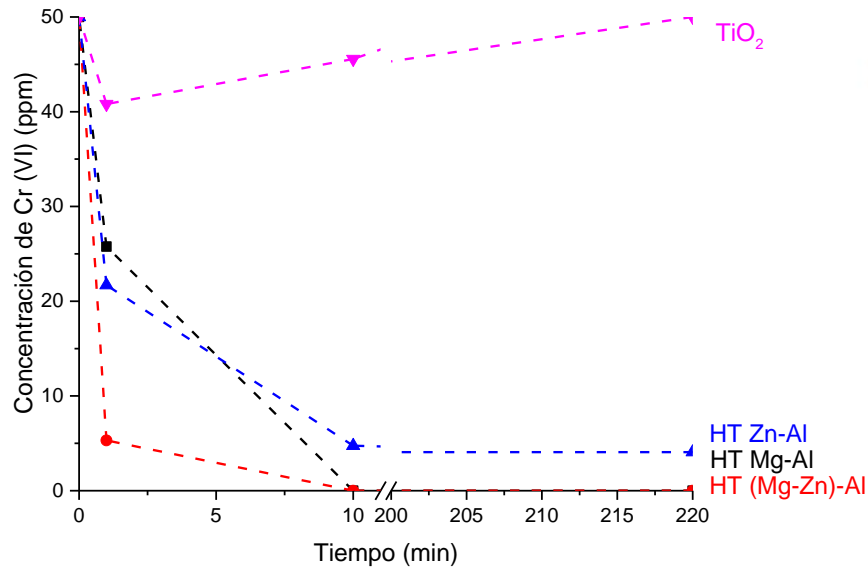


Figura 5.2 Curva de adsorción de Cr (VI) del TiO₂ y las hidrotalcitas.

Posterior al proceso de adsorción, a partir de los 70 min, se lleva a cabo el proceso fotocatalítico, en el cual, las hidrotalcitas degradan la parte restante de cromatos contenido en la solución. Sin embargo, en los espectros UV-Vis de cada etapa del proceso, Anexo F, se observa un corrimiento del espectro principal, es decir, se traslada ≈ 1 nm con respecto al espectro de referencia, lo que sugiere que a partir de la adición del material, los cromatos comienzan a ser degradados.

Por otra parte se probaron la HT Zn-Al y HT (Mg-Zn)-Al calcinadas junto con el compuesto de HT Zn-Al/SBA, Figura 5.3, donde se observa que el material compuesto no presenta adsorción-degradación, mientras que la HT (Mg-Zn)-Al calcinada presenta una adsorción inicial de 15 ppm en la desgasificación (tiempo de 1 – 10 min), sin embargo, a partir de los 70 min se presenta una desorción casi total del Cr (VI), asimismo la HT Zn-Al calcinada no presenta adsorción al inicio del proceso, no obstante durante la etapa de degradación se presenta una adsorción de 35 ppm.

En el Anexo F se presentan los espectros UV-Vis de los materiales evaluados, donde se comprueba que existe una posible degradación de cromatos, ya que los espectros obtenidos al adicionar los materiales, son diferentes al espectro de referencia (K_2CrO_4 en solución

acuosa). Cabe señalar que estos materiales presentan el mismo comportamiento de adsorción observado en las pruebas de adsorción de BTEX-fenol para los materiales calcinados.

En base a esto se deduce que las hidrotalcitas dimetálicas que contiene Mg^{2+} en su estructura, favorecen el proceso de adsorción de cromatos mientras que en las hidrotalcitas que contienen Zn^{2+} el proceso de se ve desfavorecido, esto se debe a que la basicidad de las hidrotalcitas nitradas de Zn, es menor a la basicidad de las hidrotalcitas de Mg.

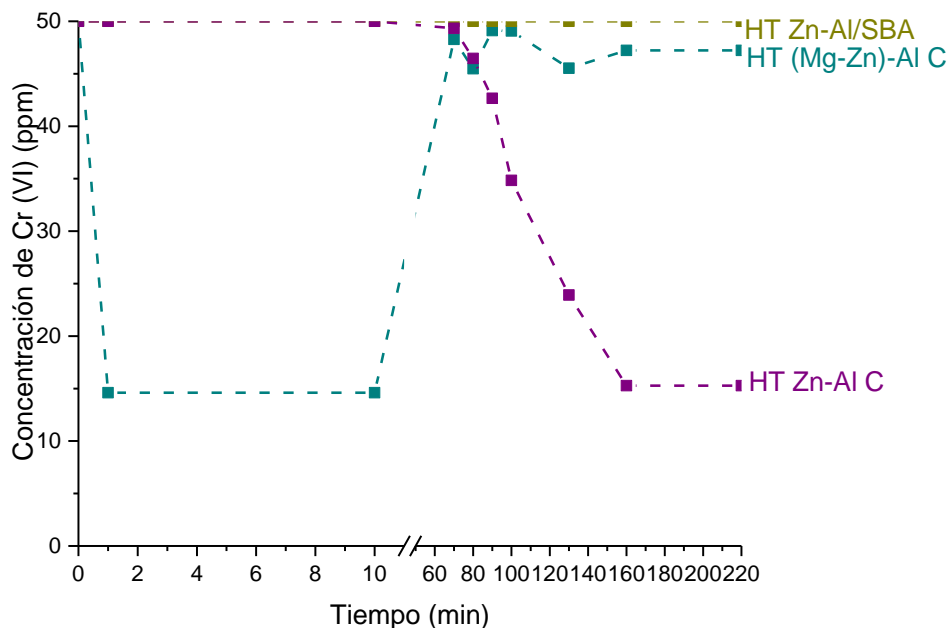


Figura 5.3 Curvas de adsorción de Cr (VI) para algunos materiales.

Para conocer la cantidad de cromato degradado por los materiales, se efectúa el proceso de desorción el cual se describe a continuación.

5.3.4 Desorción de cromatos

Las hidrotalcitas que se estudiaron anteriormente se recuperan por decantación y se lavaron con agua destilada, y se dejaron precipitar durante 2 horas. La solución se decantó nuevamente y se lavó por segunda vez. En seguida, se decantó la solución y se agregaron 100 mL agua destilada, se agitó y se dejó reposar durante 24 horas. Durante todo el proceso se midió el tiempo de contacto (0, 1 y 24 h) y se tomaron alícuotas que se analizaron enseguida por espectroscopía UV-Vis. Los datos que se obtuvieron del espectrofotómetro se

cuantificaron con ayuda de la curva de calibración y se graficaron, Figura 5.4. Cabe señalar que para el proceso de desorción no se consideró la HT Zn-Al C, la HT (Mg-Zn)-Al C ni el compuesto HT Zn-Al/SBA debido a la baja respuesta en la etapa de capto-degradación.

En esta figura se muestra que la hidrotalcita Mg-Al presenta una desorción inicial de 43 ppm, lo que sugiere que se degradó un 14 %, de cromato, asimismo durante el este proceso se observa que existe un proceso de adsorción. Las hidrotalcitas de Zn-Al y (Mg-Zn)-Al presentan valores de desorción de 8 ppm inicialmente, y al final de la prueba la HT Zn-Al desorbe hasta 14 ppm, es decir, degrada 76 % del cromato adsorbido. La HT (Mg-Zn)-Al desorbe 8 ppm aproximadamente, degradando el 85 % de cromato. En base a esto el mejor material para la capto-degradación de cromatos en agua es la HT (Mg-Zn)-Al.

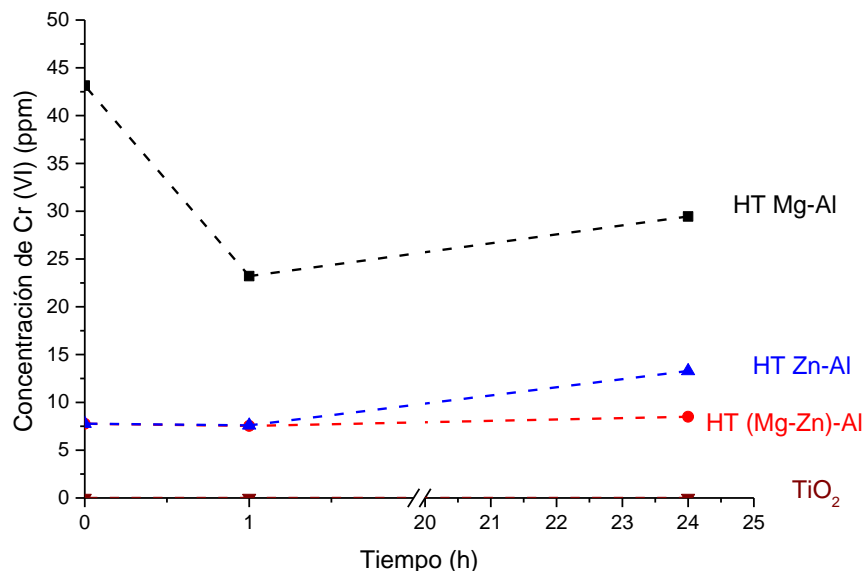


Figura 5.4 Curva de desorción de Cr (VI).

5.4 Conclusión

En la Figura 5.5 se muestra la capacidad de adsorción y la degradación de cromatos en los materiales.

De este estudio se puede concluir lo siguiente:

- La HT Zn-Al C, la HT (Mg-Zn)-Al C y la HT Mg-Al/SBA C presentan las mejores propiedades fotocatalíticas de acuerdo con el valor de la banda prohibida, que es muy cercano al del TiO_2 .
- Las hidrotalcitas basadas en Mg adsorben el Cr (VI) casi en su totalidad. Sin embargo los materiales compósitos no presentan capacidades de adsorción de Cr (VI). El Zn no favorece la adsorción debido a la baja basicidad que tiene con respecto al Mg, sin embargo, este efecto ocurre de manera contraria en la degradación, que es favorable con las hidrotalcitas de Zn.
- Los materiales calcinados no favorecen el proceso de adsorción de cromatos, esto se debe a que su basicidad es inferior a las de los materiales sin calcinar.

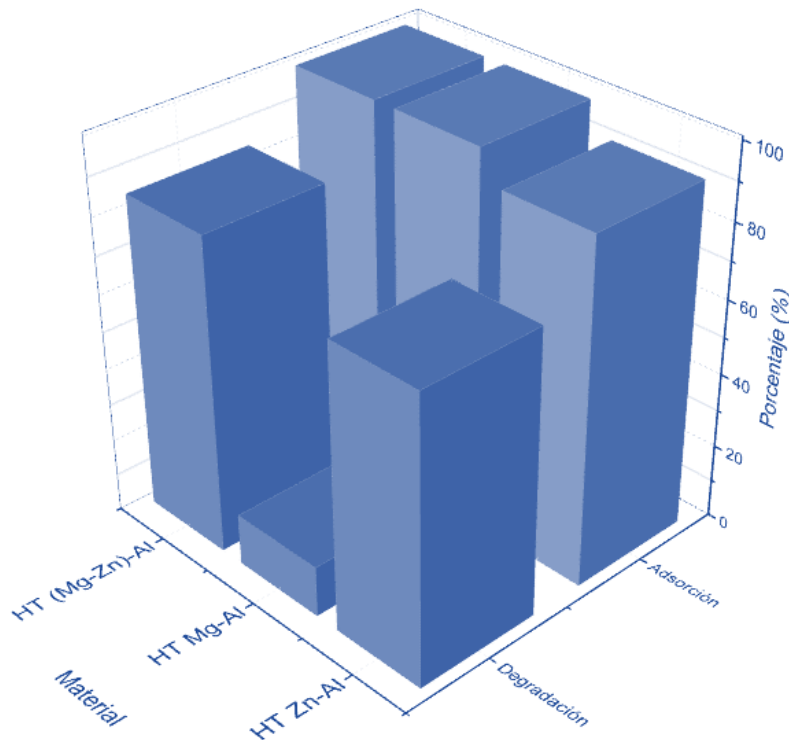


Figura 5.5 Capto-degradación de cromatos en los materiales.

- La combinación de metales (Mg y Zn) en la hidrotalcita incrementa las capacidades de capto-degradación de cromatos.
- Las hidrotalcitas no calcinadas son viables para capto-degradar cromatos en pequeñas concentraciones, siendo la más representativa la HT (Mg-Zn)-Al.



Conclusiones

Se lograron sintetizar los materiales compósitos basados en hidrotalcitas y SBA-15 a pH = 8 por el método de coprecipitación e irradiación de microondas en postsíntesis. Cabe destacar que el pH de síntesis fue de 8 para evitar la formación del óxido de zinc en los compósitos con Zn^{2+} . Los materiales compósitos sintetizados están constituidos nominalmente por 25 % en peso de hidrotalcita y 75 % en peso de SBA-15.

Los difractogramas de rayos X de los materiales compósitos son similares al del SBA-15, asimismo presentaron pequeños rasgos del difractograma de la HT debidos a la delaminación del compuesto tipo hidrotalcita presentando una alta dispersión en la superficie del SBA-15.

Los materiales compósitos poseen las vibraciones características de sus materiales precursores que se observaron en el espectrograma de IR. En el compósito HT Mg-Al/SBA se observaron las vibraciones más definidas, es decir fue posible visualizar las vibraciones de la HT.

En las imágenes de MEB se observó que los materiales compósitos presentaron características morfológicas similares al SBA-15. Sin embargo, no se observó la presencia de partículas grandes similares a las de las hidrotalcitas. Esto se debe a la alta dispersión que presentan las capas tipo brucita en de Mg-Al, Zn-Al y (Mg-Zn)-Al en la superficie y/o mesoporos del SBA-15. Además, por EDS se detectó la presencia de los cationes de las hidrotalcitas, Mg, Al y/o Zn.

Los compósitos perdieron aproximadamente el 10 % en peso al ser calcinados hasta una temperatura de 600 °C. A esta temperatura se pierde el agua superficial, el agua estructural, la mayoría de los aniones interlaminares y se formaron los óxidos mixtos de $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$, y $(Zn,Al)Mg_2O_4$ en la superficie del SBA-15.

El área superficial específica BET obtenida de los compósitos fue inferior a la del SBA-15 y mayor a la de las hidrotalcitas que se debió a que las hidrotalcitas se depositaron dentro de los canales del SBA-15.

El compósito de HT Zn-Al/SBA es el más adecuado para la adsorción de BTEX-fenol en tiempos cortos de contacto (hasta 4 horas), mientras que el compósito HT Mg-Al/SBA presenta una mejor capacidad de adsorción a tiempos de contacto más largos (hasta 5 días). Al evaluar los





materiales calcinados, se encontró que la adsorción disminuye con respecto a los materiales no calcinados. La influencia del pH y el uso de ultrasonido durante el proceso de adsorción incrementan la retención de los contaminantes (BTEX-fenol) en comparación con los materiales calcinados.

El material más adecuado para la capto-degradación de cromatos es la HT (Mg-Zn)-Al. Asimismo al calcinar las hidrotalcitas el proceso de capto-degradación disminuye. Este mismo comportamiento se presenta con los materiales compósitos.

Las aplicaciones de estos materiales mesoporosos son diversas y muy variadas, las presentadas en este estudio son sólo dos aplicaciones de la inmensa variedad en las que se pueden emplear, como lo son catalizadores ácido-base, materiales adsorbentes de contaminantes, liberadores de sustancias, etc.





Referencias

- Abumaizar, R. J., Kocher, W., & Smith, E. H. (1998). Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media. *Journal of Hazardous Materials*, 60(2), 111-126. DOI: 10.1016/S0304-3894(97)00046-0
- Alshehri, S. M., Naushad, M., Ahamad, T., Alothman, Z. A., & Aldalbahi, A. (2014). Synthesis, characterization of curcumin based ecofriendly antimicrobial bio-adsorbent for the removal of phenol from aqueous medium. *Chemical Engineering Journal*, 254(0), 181-189. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.100
- Aschenbrenner, O., McGuire, P., Alsamaq, S., Wang, J., Supasitmongkol, S., Al D. B., Wood, J. (2011). Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1711-1721. DOI: <http://10.1016/j.cherd.2010.09.019>
- Askeland, D. R., & Phulé, P. P. (2009). *Ciencia en ingeniería de los materiales*. México: CENGAGE Learning.
- ATSDR, Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, (2010). Xileno (Xylene) Retrieved 07/06, 2013, de http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts71.html
- Azizi, S. N., Ghasemi, S., & Chiani, E. (2013). Nickel/mesoporous silica (SBA-15) modified electrode: an effective porous material for electrooxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, 88(0), 463-472. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.032
- Bahrami, Z., Badieli, A., & Atyabi, F. (2014). Surface functionalization of SBA-15 nanorods for anticancer drug delivery. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(7), 1296-1303. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.11.007
- Banković, P., Milutinović-Nikolić, A., Mojović, Z., Rosić, A., Čupić, Ž., Lončarević, D., & Jovanović, D. (2009). Toluene degradation in water using alfe-pillared clay catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 30(1), 14-18. DOI: 10.1016/S1872-2067(08)60086-8
- Bergadà, O., Vicente, I., Salagre, P., Cesteros, Y., Medina, F., & Sueiras, J. E. (2007). Microwave effect during aging on the porosity and basic properties of hydrotalcites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(3), 363-373. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.11.033
- Bijan, B., Hamidreza, P., Alimorad, R., & Mohammad, M. A. (2012). Ethylbenzene removal by carbon nanotubes from aqueous solution. *Journal of Environmental and Public Health*, 2012(1), 8. DOI: 10.1155/2012/817187
- Biz, S., & Ocelli, M. L. (1998). Synthesis and characterization of mesostructured materials. *Catalysis Reviews*, 40(3), 329-407. DOI: 10.1080/01614949808007111
- Carmelo, H., Carrott, M. M. L. R., Patrícia, A. R., & Peter, J. M. C. (2011). Volatile organic compound adsorption on a nonporous silica surface: how do different probe molecules sense the same surface?. *Langmuir*, 27(24), 14940-14946.





- Carpentier, J., Lamonier, J. F., Siffert, S., Zhilinskaya, E. A., & Aboukaïs, A. (2002). Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene. *Applied Catalysis A: General*, 234(1–2), 91-101. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00201-6
- Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2), 173-301. DOI: 0920-5861(91)80068-K
- Cocheci, L., Barvinschi, P., Pode, R., E., P., & E.M., S. (2010). Structural characterization of some Mg/Zn-Al type hydrotalcites prepared for chromate sorption de wastewater. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara*, 55(1), 40-45.
- Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Xu, M., Iglesia, E., & Apesteguía, C. R. (1998). Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *Journal of Catalysis*, 178(2), 499-510. DOI: 10.1006/jcat.1998.2161
- dos Reis, M. J., Silvério, F., Tronto, J., & Valim, J. B. (2004). Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2–3), 487-492. DOI: 10.1016/j.jpics.2003.09.020
- Dou, B., Hu, Q., Li, J., Qiao, S., & Hao, Z. (2011). Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1615-1624. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.051
- Dudek, B., Kuśtrowski, P., Białas, A., Natkański, P., Piwowarska, Z., Chmielarz, L., Michalik, M. (2012). Influence of textural and structural properties of MgAl and MgZnAl containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2–3), 929-936. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.12.037
- El Naas, M. H., Acio, J. A., & El Telib, A. E. (2014). Aerobic biodegradation of BTEX: Progresses and Prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1104-1122. DOI: 10.1016/j.jece.2014.04.009
- Evans, D., y Slade, R., (2005). Structural Aspects of layered double hydroxides. *Layered Double Hydroxides, Structure and Bonding*(119), 1-87. DOI: 10.1007/430_005
- Fu, Q., Li, J. L., He, T., & Yang, G. W. (2013). Band-engineered CaTiO₃ nanowires for visible light photocatalysis. *Journal of Applied Physics*, 113(10), -. DOI: DOI:10.1063/1.4794196
- Gennaro, P., Bruzzese, N., Anderlini, D., Aiossa, M., Papacchini, M., Campanella, L., & Bestetti, G. (2011). Development of microbial engineered whole-cell systems for environmental benzene determination. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(3), 542-549. DOI: h10.1016/j.ecoenv.2010.08.006
- Guerra, V. M. (2010). *Degradación de BTEX-fenol mediante irradiación ultrasónica en el agua potable del Distrito Federal*. Ingeniería Química Industrial, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.





- Gooch, J. (2007). *Toluene (tuluol)*: Springer New York.
- Gutiérrez, C. A. N. (2011). *Degradación fotocatalítica de BTEX-fenol mediante TiO₂ obtenido de la calcinación de compuestos tipo hidrotalcita*. Ingeniería Química Industrial, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.
- Haber, J. (1991). Commission on colloid and surface chemistry manual on catalyst. *Pure Appl. Chem*, 63(9), 1227-1246. DOI: 10.1351/pac199163091227
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96. DOI: 10.1021/cr00033a004
- IPCS. (2014). INCHEM, 2014, de www.inchem.org
- Judith, V. J., Kennedy, L. J., Sekaran, G., Bayhan, M., & William, M. A. (2008). Preparation and VOC gas sensing properties of Sr(II)-added copper aluminate spinel composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2), 604-612. DOI: 10.1016/j.snb.2008.06.012
- Khan, F. I., & Ghoshal, A. K. (2000). Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13(6), 527-545. DOI: 10.1016/S0950-4230(00)00007-3
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. [10.1038/359710a0]. *Nature*, 359(6397), 710-712.
- Li, Y., Piret, F., Léonard, T., & Su, B.-L. (2010). Rutile TiO₂ inverse opal with photonic bandgap in the UV-visible range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(1), 43-48. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.04.005
- Li, Y., Zhang, W., Zhang, L., Yang, Q., Wei, Z., Feng, Z., & Li, C. (2004). Direct synthesis of Al-SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(28), 9739-9744. DOI: 10.1021/jp049824j
- Lima, E. (2004, Febrero 2004). Los hidróxidos dobles laminares, materiales con memoria. *Materiales Avanzados*, 1, 26.
- Machado, T., Lansarin, M., & Matte, N. (2014). Reduction of hexavalent chromium: photocatalysis and photochemistry and their application in wastewater remediation. *Water Sci Technol*, 70(1), 55-61.
- Martín, N., Noreña, L., & Sastre, E. (2006). Materiales mesoporosos. *Materiales Avanzados*, 7, 7-14.
- Mayer, L. (1987). *Métodos de la industria química: en esquemas de flujo en colores* (Vol. 2). España.





- Michalik, A., Serwicka, E. M., Bahranowski, K., Gawet, A., Tokarz, M., & Nilsson, J. (2008). Mg,Al-hydroxalcalite-like compounds as traps for contaminants of paper furnishes. *Applied Clay Science*, 39(1–2), 86-97. DOI: 10.1016/j.clay.2007.04.012
- Miriam, J., Garzón, G., Soto, A. M., Usma, G. J. I., & Gutiérrez, F. O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52 - 73.
- Occelli, M. L., Olivier, J. P., Auroux, A., Kalwei, M., & Eckert, H. (2003). Basicity and porosity of a calcined hydroxalcalite-type material from nitrogen porosimetry and adsorption microcalorimetry methods. *Chemistry of Materials*, 15(22), 4231-4238. DOI: 10.1021/cm030105b
- Pabón, G. E., Borja, O. S. M., Ordóñez, L. J., & Ramírez, V. A., (2013). Síntesis y caracterización de óxidos mixtos de sílice-titania preparados por método sol-gel y tratamiento hidrotérmico. *Revista EIA*, 19(1), 123-132.
- Parlett, C. M. A., Keshwalla, P., Wainwright, S. G., Bruce, D. W., Hondow, N. S., Wilson, K., & Lee, A. F. (2013). Hierarchically ordered nanoporous pd/sba-15 catalyst for the aerobic selective oxidation of sterically challenging allylic alcohols. *ACS Catalysis*, 3(9), 2122-2129. DOI: 10.1021/cs400371a
- Pashkova, V., Włoch, E., Mikołajczyk, A., Łaniecki, M., Sulikowski, B., & Derewiński, M. (2009). Composite SBA-15/MFI type materials: preparation, characterization and catalytic performance. *Catal Lett*, 128(1-2), 64-71. DOI: 10.1007/s10562-008-9713-0
- Pérez, R. J., & Abelló, S. (2006). Thermal decomposition of hydroxalcalite-like compounds studied by a novel tapered element oscillating microbalance (TEOM): comparison with TGA and DTA. *Thermochimica Acta*, 444(1), 75-82. DOI: 10.1016/j.tca.2006.02.031
- Perry, R. H., & Green, D. W. (2010). *Manual del ingeniero químico* (Septima Ed ed. Vol. III). España: McGraw-Hill.
- Polarz, S., & Smarsly, B. (2002). Nanoporous materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2(6), 581-612. DOI: 10.1166/jnn.2002.151
- Ponomarenko, I. V., Glaznev, I. S., Gubar, A. V., Aristov, Y. I., & Kirik, S. D. (2010). Synthesis and water sorption properties of a new composite “CaCl₂ confined into SBA-15 pores”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 129(1–2), 243-250. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.09.023
- Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., & Tichit, D. (2000). Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39(1–2), 229-247. DOI: 10.1016/S1387-1811(00)00197-9
- Qi, Q., Zhang, T., Zheng, X., & Wan, L. (2008). Preparation and humidity sensing properties of Fe-doped mesoporous silica SBA-15. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135(1), 255-261. DOI: 10.1016/j.snb.2008.08.036





- Restrepo, I. (2007). *Avances en investigación y saneamiento para el cumplimiento de las metas del milenio* (Primera Edición). Colombia: Universidad del Valle.
- Rodriguez, A. L. M., Ruiz, S. A. R., Lewis, D. W., Gomez, A., Mialane, P., Marrot, J., Mellot D. C. (2010). Zeolitic polyoxometalates metal organic frameworks (Z-POMOF) with imidazole ligands and Keggin ions as building blocks; computational evaluation of hypothetical polymorphs and a synthesis approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(30), 8632-8639. DOI: 10.1039/c004234j
- Romero, M. L., Hernández, E. M. A., Barahona, A. C. R., Matínez, G. M. A., Portillo, R. R., & Rojas, G. F.(2010). Propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita tratada con fertilizantes a usar como aditivo en el cultivo de pleurotus ostreatus. *Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C.*, 3(28), 247-254.
- Sampieri, A., Fetter, G., Bosch, P., & Bulbulian, S. (2005). Cobalt sorption in silica-pillared clays. *Langmuir*, 22(1), 385-388. DOI: 10.1021/la051549k
- Sampieri, A., Fetter, G., Pfeiffer, H., & Bosch, P. (2007). Carbonate phobic (Zn,Mn)-Al hydrotalcite-like compounds. *Solid State Sciences*, 9(5), 394-403. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.014
- Sampieri, A., Fetter, G., Villafuerte C. M. E., Tejeda C. A., & Bosch, P. (2011). Twofold role of calcined hydrotalcites in the degradation of methyl parathion pesticide. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 99-103. DOI: 10.3762/bjnano.2.11
- Sato, T., Kato, K., Endo, T., & Shimada, M. (1986). Preparation and chemical properties of magnesium aluminium oxide solid solutions. *Reactivity of Solids*, 2(3), 253-260. DOI: 10.1016/0168-7336(86)80088-2
- Schiff, K. C., Reish, D. J., Anderson, J. W., & Bay, S. M. (1992). A comparative evaluation of produced water toxicity. in *j. ray & f. r. engelhardt, Produced Water* (Vol. 46, pp. 199-207): Springer US.
- Shi, J.-l., Hua, Z.-l., & Zhang, L.X. (2004). Nanocomposites from ordered mesoporous materials. *Journal of Materials Chemistry*, 14(5), 795-806.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (2008). Reporting physisorption data for gas/solid. Systems *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*.
- Smith, H. (1967). The hydrocarbon constituents of petroleum and some possible lipid precursors. *J Am Oil Chem Soc*, 44(12), 680-690. DOI: 10.1007/bf02679634
- Stucky, G. D., Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Margolese, D., Kumar, D., Chmelka, B. F. (1994). Molecular and atomic arrays in nano- and mesoporous materials synthesis. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 240(1), 187-200. DOI: 10.1080/10587259408029730





- Su J. P., Young B. K., & Sang D. Y. (2008). Vapor adsorption of volatile organic compounds using organically modified clay. *Separation Science & Technology*, 43(5), 1174-1190. DOI: 10.1080/01496390801910138
- Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637. DOI: 10.1002/pssb.19660150224
- Van Quy, N., Hung, T. M., Thong, T. Q., Tuan, L. A., Huy, T. Q., & Hoa, N. D. (2013). Novel synthesis of highly ordered mesoporous Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites for a room temperature VOC sensor. *Current Applied Physics*, 13(8), 1581-1588. DOI: 10.1016/j.cap.2013.06.002
- Vernimmen, J., Meynen, V., & Cool, P. (2011). Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2, 785-801. DOI: 10.3762/bjnano.2.87
- Vlachokostas, C., Michailidou, A. V., Spyridi, D., & Moussiopoulos, N. (2013). Bridging the gap between traffic generated health stressors in urban areas: predicting xylene levels in EU cities. *Environmental Pollution*, 180(0), 251-258. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.05.035
- Wei H. T., Yang T. C. K., Yaw N. C., Li K. C., & Tsair W. C. (2004). Effect of moisture on the adsorption of volatile organic compounds by zeolite 13X. *Journal of Environmental Engineering*, 130(10), 1210-1216. DOI: 10.1061/(asce)0733-9372(2004)130:10(1210)
- Wei, M., Wang, J., He, J., Evans, D. G., & Duan, X. (2005). In situ FT-IR, in situ HT-XRD and TPDE study of thermal decomposition of sulfated β -cyclodextrin intercalated in layered double hydroxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 78(1), 53-61. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.09.016
- Yue, M. B., Chun, Y., Cao, Y., Dong, X., & Zhu, J. H. (2006). CO₂ Capture by as-prepared sba-15 with an occluded organic template. *Advanced Functional Materials*, 16(13), 1717-1722. DOI: 10.1002/adfm.200600427
- Zarazua, A. Y. (2014). *Síntesis y caracterización de compuestos tipo hidrotalcit CuZnGa y su evaluación fotocatalítica en la degradación de naftaleno y cromatos*. Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Politécnico Nacional, México D.F.
- Zhan, S., Yang, Y., Gao, X., Yu, H., Yang, S., Zhu, D., & Li, Y. (2014). Rapid degradation of toxic toluene using novel mesoporous SiO₂ doped TiO₂ nanofibers. *Catalysis Today*, 225(0), 10-17. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.018>
- Zhang, F.-A., Song, C., & Yu, C.-L. (2011). Effects of preparation methods on the property of PMMA/SBA-15 mesoporous silica composites. *J Polym Res*, 18(6), 1757-1764. DOI: 10.1007/s10965-011-9582-x
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350), 548-552. DOI: 10.1126/science.279.5350.548





Evaluación de la capacidad de adsorción de BTEX-fenol y la capto-degradación de cromatos
en materiales compósitos de SBA-15 y arcillas aniónicas



Zhou, J. Z., Feng, L., Zhao, J., Liu, J., Liu, Q., Zhang, J., & Qian, G. (2012). Efficient and controllable phosphate removal on hydrocalumite by multi-step treatment based on pH-dependent precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 185–186(0), 219-225. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.086



The background of the page is a light blue gradient with a complex, abstract pattern of dark blue lines and dots. The lines are thin and curved, resembling a network or a stylized floral pattern. Some lines are thicker and more prominent, while others are very faint. Small dots of varying sizes are scattered throughout the design, some appearing as solid blue circles and others as faint outlines. The overall effect is a sense of movement and interconnectedness.

Anexos



A. Propiedades físicas de los contaminantes

A.1 Benceno

BENZENE		ICSC:	0015
Cyclohexatriene Benzol		Peer-Review Status: 05.06.2003 Validated	
CAS #: 71-43-2	RTECS #:	Formula: C ₆ H ₆	
CY1400000		Molecular mass: 78.1	
UN #: 1114			
EC #: 601-020-00-8			
EINECS #: 200-753-7			

PHYSICAL PROPERTIES	ENVIRONMENTAL DATA
Boiling point: 80°C Melting point: 6°C Relative density (water = 1): 0.88 Solubility in water, g/100ml at 25°C: 0.18 Vapour pressure, kPa at 20°C: 10 Relative vapour density (air = 1): 2.7 Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air = 1): 1.2 Flash point: -11°C c.c. Auto-ignition temperature: 498°C Explosive limits, vol% in air: 1.2-8.0 Octanol/water partition coefficient as log Pow: 2.13	The substance is very toxic to aquatic organisms.





A.2 Tolueno

TOLUENE		ICSC: 0078
		Peer-Review Status: 10.10.2002 Validated
Methylbenzene Toluol Phenylmethane		
CAS #: 108-88-3	RTECS #:	Formula: C ₆ H ₅ CH ₃ / C ₇ H ₈
XS5250000		Molecular mass: 92.1
UN #: 1294		
EC #: 601-021-00-3		
EINECS #: 203-625-9		

PHYSICAL PROPERTIES	ENVIRONMENTAL DATA
Boiling point: 111°C Melting point: -95°C Relative density (water = 1): 0.87 Solubility in water: none Vapour pressure, kPa at 25°C: 3.8 Relative vapour density (air = 1): 3.1 Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air = 1): 1.01 Flash point: 4°C c.c. Auto-ignition temperature: 480°C Explosive limits, vol% in air: 1.1-7.1 Octanol/water partition coefficient as log Pow: 2.69	The substance is toxic to aquatic organisms.





A.3 Etilbenceno

ETHYLBENZENE		ICSC: 0268
		Peer-Review Status: 23.11.2007 Validated
Ethylbenzol Phenylethane EB		
CAS #: 100-41-4 RTECS #: DA0700000 UN #: 1175 EC #: 601-023-00-4 EINECS #: 202-849-4	Formula: $C_8H_{10}/C_6H_5C_2H_5$ Molecular mass: 106.2	

PHYSICAL PROPERTIES	ENVIRONMENTAL DATA
Boiling point: 136°C Melting point: -95°C Relative density (water = 1): 0.9 Solubility in water, g/100ml at 20°C: 0.015 Vapour pressure, kPa at 20°C: 0.9 Relative vapour density (air = 1): 3.7 Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air = 1): 1.02 Flash point: 18°C c.c. Auto-ignition temperature: 432°C Explosive limits, vol% in air: 1.0-6.7 Octanol/water partition coefficient as log Pow: 3.1 Viscosity: 0.6 mm ² /s at 25°C	The substance is toxic to aquatic organisms. It is strongly advised not to let the chemical enter into the environment.





A.4 Xilenos

o-XYLENE		ICSC: 0084
		Peer-Review Status: 03.08.2002 Validated
ortho-Xylene 1,2-Dimethylbenzene o-Xylol		
CAS #: 95-47-6 RTECS #: ZE2450000 UN #: 1307 EC #: 601-022-00-9 EINECS #: 202-422-2	Formula: $C_6H_4(CH_3)_2$ / C_8H_{10} Molecular mass: 106.2	

PHYSICAL PROPERTIES	ENVIRONMENTAL DATA
Boiling point: 144°C Melting point: -25°C Relative density (water = 1): 0.88 Solubility in water: none Vapour pressure, kPa at 20°C: 0.7 Relative vapour density (air = 1): 3.7 Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air = 1): 1.02 Flash point: 32°C c.c. Auto-ignition temperature: 463°C Explosive limits, vol% in air: 0.9-6.7 Octanol/water partition coefficient as log Pow: 3.12	The substance is toxic to aquatic organisms.

m-XYLENE		ICSC: 0085
		Peer-Review Status: 03.08.2002 Validated
meta-Xylene 1,3-Dimethylbenzene m-Xylol		
CAS #: 108-38-3 RTECS #: ZE2275000 UN #: 130732 23. EC #: 601-022-00-9 EINECS #: 203-576-3	Formula: $C_6H_4(CH_3)_2$ / C_8H_{10} Molecular mass: 106.2	

PHYSICAL PROPERTIES	ENVIRONMENTAL DATA
Boiling point: 139°C Melting point: -48°C Relative density (water = 1): 0.86 Solubility in water: none Vapour pressure, kPa at 20°C: 0.8 Relative vapour density (air = 1): 3.7 Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air	The substance is toxic to aquatic organisms.





Evaluación de la capacidad de adsorción de BTEX-fenol y la capto-degradación de cromatos en materiales compósitos de SBA-15 y arcillas aniónicas



= 1): 1.02
Flash point: 27°C c.c.
Auto-ignition temperature: 527°C
Explosive limits, vol% in air: 1.1-7.0
Octanol/water partition coefficient as log Pow: 3.20

p-XYLENE

ICSC: 0086

Peer-Review Status: 03.08.2002 Validated

para-Xylene
1,4-Dimethylbenzene
p-Xylol
paraxylene

CAS #: 106-42-3 RTECS #: Formula: $C_6H_4(CH_3)_2 / C_8H_{10}$
ZE2625000 Molecular mass: 106.2
UN #: 1307
EC #: 601-022-00-9
EINECS #: 203-396-5

PHYSICAL PROPERTIES

Boiling point: 138°C
Melting point: 13°C
Relative density (water = 1): 0.86
Solubility in water: none
Vapour pressure, kPa at 20°C: 0.9
Relative vapour density (air = 1): 3.7
Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air = 1): 1.02
Flash point: 27°C c.c.
Auto-ignition temperature: 528°C
Explosive limits, vol% in air: 1.1-7.0
Octanol/water partition coefficient as log Pow: 3.15

ENVIRONMENTAL DATA

The substance is toxic to aquatic organisms.





A.5 Fenol

PHENOL		ICSC: 0070
		Peer-Review Status: 15.10.2001 Validated
Carbolic acid Phenic acid Hydroxybenzene		
CAS #: 108-95-2 RTECS #: SJ3325000 UN #: 1671 EC #: 604-001-00-2 EINECS #: 203-632-7	Formula: C ₆ H ₆ O / C ₆ H ₅ OH Molecular mass: 94.1	

PHYSICAL PROPERTIES	ENVIRONMENTAL DATA
Boiling point: 182°C Melting point: 43°C Density: 1.06 g/cm ³ Solubility in water: moderate Vapour pressure, Pa at 20°C: 47 Relative vapour density (air = 1): 3.2 Relative density of the vapour/air-mixture at 20°C (air = 1): 1.001 Flash point: 79°C c.c. Auto-ignition temperature: 715°C Explosive limits, vol% in air: 1.36-10 Octanol/water partition coefficient as log Pow: 1.46	The substance is toxic to aquatic organisms.





A.6 Cromo

CHROMIUM (powder)		ICSC: 0029 Peer-Review Status: 27.10.2004 Validated
Chrome		
CAS #: 7440-47-3 GB4200000 EINECS #: 231-157-5	RTECS #: Formula: Cr Atomic mass: 52.0	
PHYSICAL PROPERTIES	ENVIRONMENTAL DATA	
Boiling point: 2642°C Melting point: 1900°C Density: 7.15 g/cm ³ Solubility in water: none		



B. Patrones de referencia

B.1 Hidrotalcita

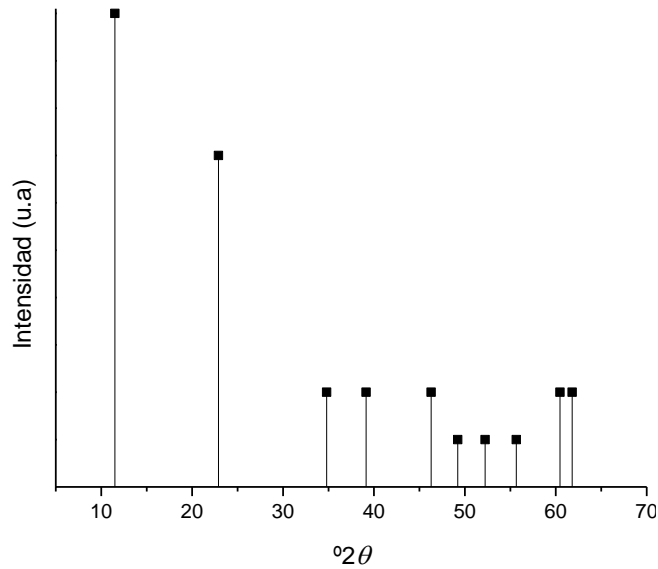


Figura B.1 Patrón de referencia 00-014-0191 correspondiente a la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

B.2 Gibbsita

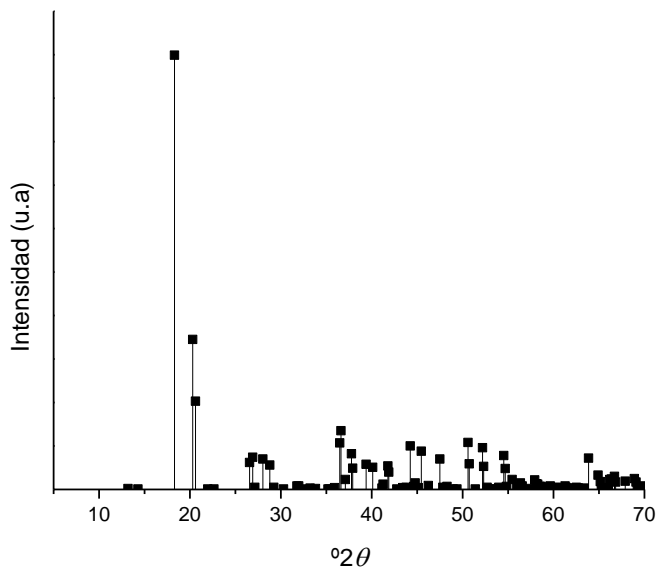


Figura B.2 Patrón de referencia 01-076-1762 correspondiente a la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$).



B.3 Zincita

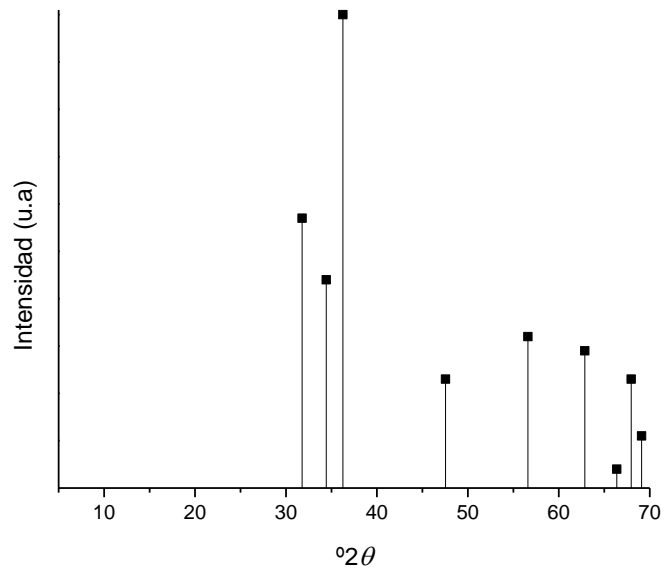


Figura B.3 Patrón de referencia 00-036-1451 correspondiente a la zincita (ZnO).





C. Caracterizaciones

C.1 Análisis de energía dispersiva (EDS)

El análisis de la composición química de los materiales se debe considerar con mucha cautela, dado que es un análisis superficial, los datos obtenidos no simbolizan la composición real de los compuestos, ya que la distribución de los elementos en el interior de la molécula, puede ser distinta a la que se encuentra en el exterior.

Las composiciones químicas de las hidrotalcitas, Tabla C-1, demuestran que la HT (Mg-Zn)-Al y la HT Zn-Al presenta relaciones molares cercanas a las calculadas teóricamente, sin embargo la HT Mg-Al presenta una relación molar diferente a la teórica, 0.99, lo que podría atribuirse a la formación de fases segregadas (gibbsita) durante la síntesis.

Tabla C-1 Composición química de las hidrotalcitas.

Elemento	Peso (%)			% Atómico		
	HT Mg-Al	HT Zn-Al	HT (Mg-Zn)-Al	HT Mg-Al	HT Zn-Al	HT (Mg-Zn)-Al
O	85.24	60.29	66.68	90.27	83.86	84.75
Mg	6.61		3.22	4.61	-	2.72
Al	8.15	5.39	7.00	5.13	4.45	5.31
Zn		34.31	23.11	-	11.69	7.23
Total	100	100	100	100	100	100
Relación M²⁺/M³⁺	-	-	-	0.99	2.52	1.88

La composición química del SBA-15, Tabla C-2, muestra que el 85 % de los átomos pertenecen al Si y el 15 % restante al oxígeno, es decir, el compuesto mesoporoso presenta una composición basada en Si.

Tabla C-2 Composición química del SBA-15.

Elemento	Peso (%)	% Atómico
O	76.14	84.81
Si	23.86	15.19
Total	100	100

En la Tabla C-3 se muestra la composición química de los materiales compósitos. El compósito de HT (Mg-Zn)-Al/SBA es el que presenta la menor proporción de Mg, es decir, la relación molar de la HT es 0.38. Las relaciones molares de M²⁺/M³⁺ que presentan los compósitos son demasiado bajas con





respecto a las calculadas teóricamente (2:1) Por otro lado, se constata que los materiales compósitos se encuentran constituidos nominalmente por $\approx 25\%$ de HT, que corresponde a lo calculado teóricamente.

Tabla C-3 Composición química de los compósitos HT/SBA.

Elemento	Peso (%)			% Atómico		
	HT Mg-Al/SBA	HT Zn-Al/SBA	HT (Mg-Zn)-Al/SBA	HT Mg-Al/SBA	HT Zn-Al/SBA	HT (Mg-Zn)-Al/SBA
O	83.85	81.29	76.16	90.04	89.78	85.79
Mg	0.53	-	0.47	0.38	-	0.35
Al	1.19	1.98	1.57	0.76	1.04	1.05
Zn	-	12.26	18.53	-	6.13	11.90
Si	14.43	4.47	3.27	8.83	0.96	0.91
Total	100	100	100	100	100	100
Relación M^{2+}/M^{3+}	-	-	-	0.56	0.73	0.38
%SBA	78.15	74.04	76.41	-	-	-
% HT	21.84	25.96	23.59	-	-	-





C.2 Análisis DTGA de las hidrotalcitas, SBA-15 y materiales compósitos de HT/SBA

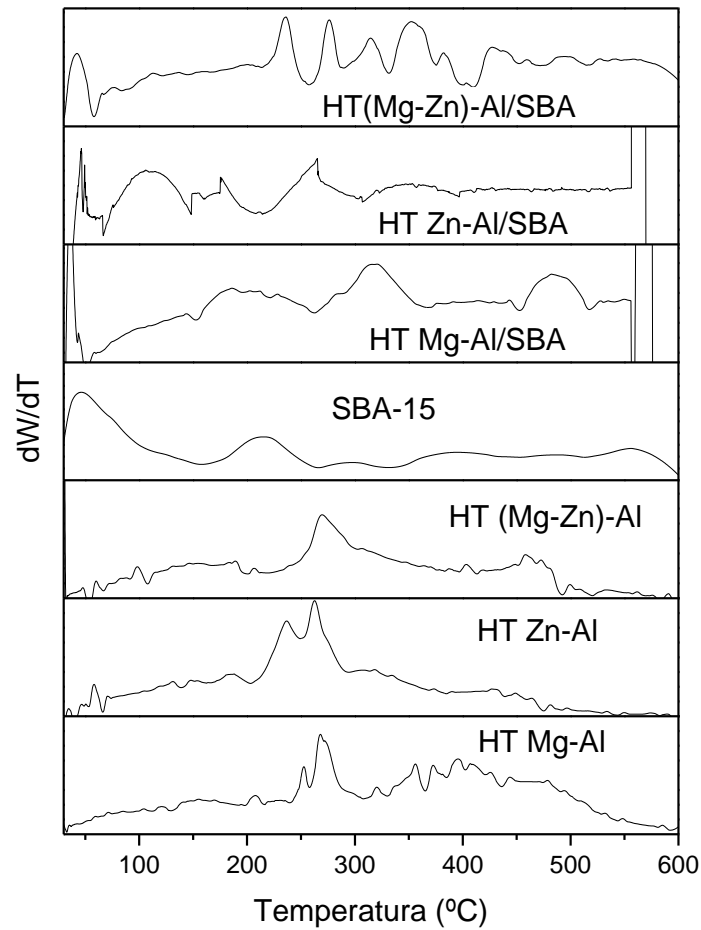


Figura C.4 Análisis DTGA de los materiales.



C.3 Materiales con efecto del pH y ultrasonido.

C.3.1 Difracción de rayos X

C.3.1.1 Hidrotalcitas

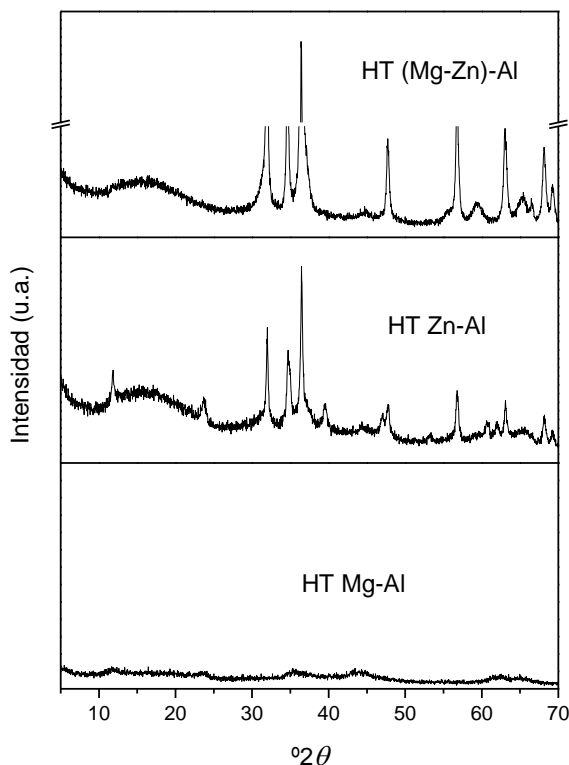


Figura C.5 Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas calcinadas con efecto del pH y ultrasonido.

La Figura C.5 muestra que la HT (Mg-Zn)-Al C y la HT Zn-Al C, presentan los picos característicos del ZnO, es decir, la intensidad de los picos característicos de la hidrotalcita que se detectan en los difractogramas de las hidrotalcitas calcinadas disminuyen con la presencia del NaOH. El pico ancho comprendido entre los ángulos 10 y 25 $^{\circ}2\theta$ se atribuye a la señal que emite el portamuestra empleado para el análisis. En el difractograma de la HT Mg-Al se observa que los picos obtenidos son poco intensos, estos picos corresponden al MgO y a la hidrotalcita, la baja intensidad se atribuye a que las ondas del ultrasonido modifican la estructura de la hidrotalcita debido a la alta frecuencia de las ondas. Los difractogramas de la HT Zn-Al C y de la HT (Mg-Zn)-Al C presentan picos que corresponden al ZnO. Asimismo en la HT (Mg-Zn)-Al C no se aprecian los picos característicos de la hidrotalcita.

C.3.1.2 Compósitos de HT/SBA

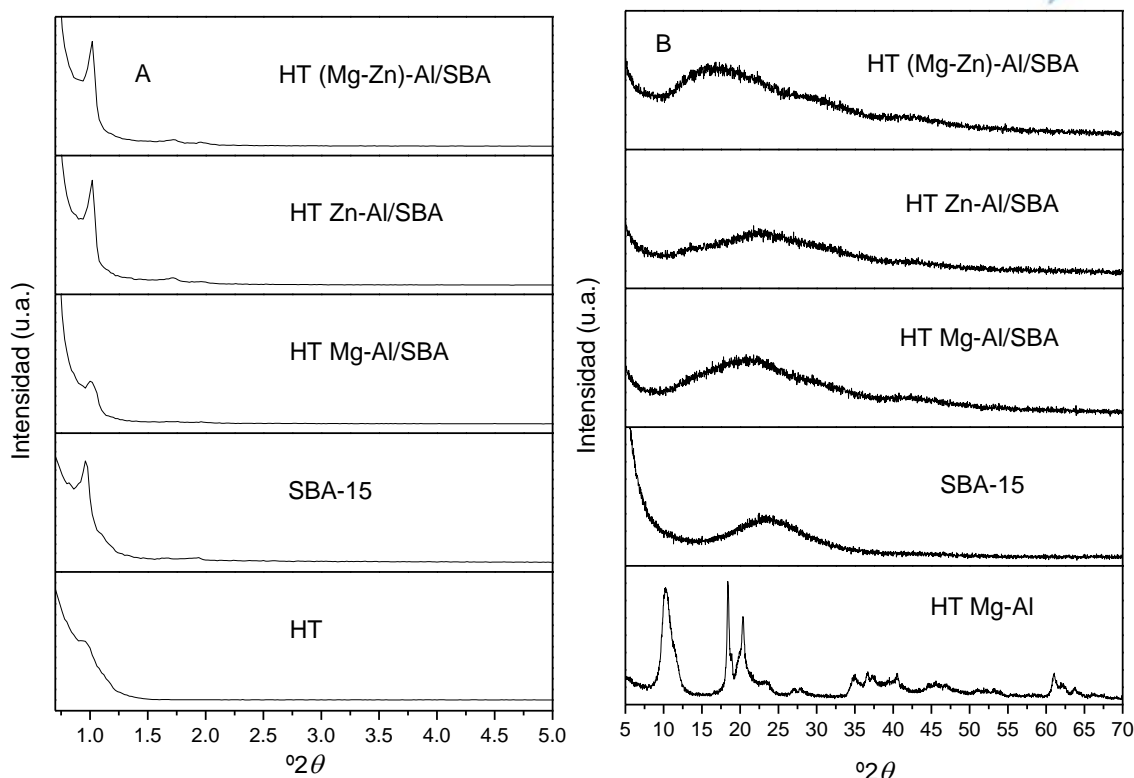


Figura C.6 Difractogramas de rayos X de compósitos HT/SBA con efecto del pH y ultrasonido: (A) ángulos pequeños y (B) ángulos grandes.

En la Figura C.6.A se observa los picos de difracción característicos del SBA-15, (100), (110) y (200). La baja intensidad del pico (100) en el compósito HT Mg-Al/SBA C se atribuye al efecto que tienen las ondas ultrasónicas en la estructura del compósito basado, es decir, las ondas ultrasónicas y el NaOH alteran la estructura del material. Asimismo, a ángulos grandes, Figura C.6.B, se aprecia el pico característico de la sílice amorfa en los tres compósitos. Sin embargo, se aprecia un corrimiento del pico principal de la sílice, lo que sugiere que el baño ultrasónico y/o el NaOH alteran los cristales de la sílice.

C.3.2 Espectroscopia de infrarrojo

C.3.2.1 Hidrotalcitas

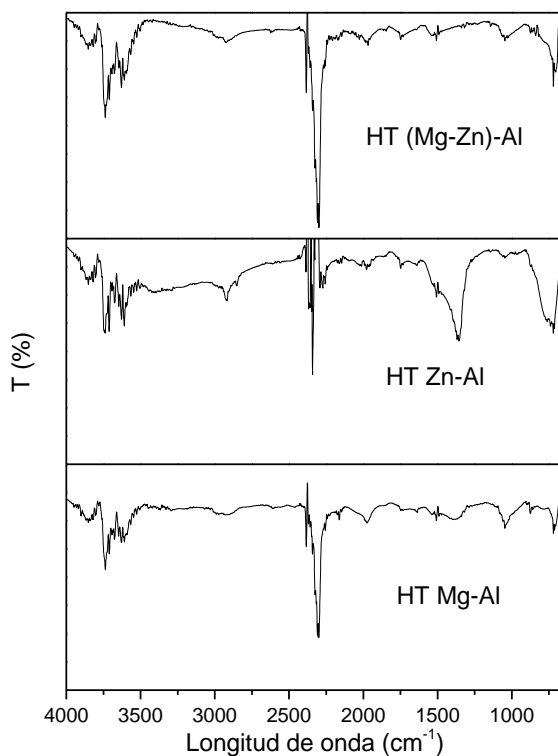


Figura C.7 Espectros de infrarrojo de hidrotalcitas con efecto del pH y ultrasonido.

Se observan vibraciones a 3750 cm^{-1} correspondientes a los grupos $-\text{OH}$ unidos a un grupo aromático, las vibraciones observadas a 2900 cm^{-1} corresponden a vibraciones de alcanos, es decir el grupo metilo. En la HT Zn-Al C se observa, además una vibración a 1350 cm^{-1} se atribuyen a los aniones de nitrato (NO_3^-) y/o carbonatos (CO_3^{2-}) interlaminares. Las vibraciones obtenidas a 700 cm^{-1} corresponden al benceno y/o TEX-Fenol. Y las vibraciones observadas a 2300 cm^{-1} se atribuyen al CO_2 presenta durante el análisis.

C.3.2.2 Compósitos de HT/SBA

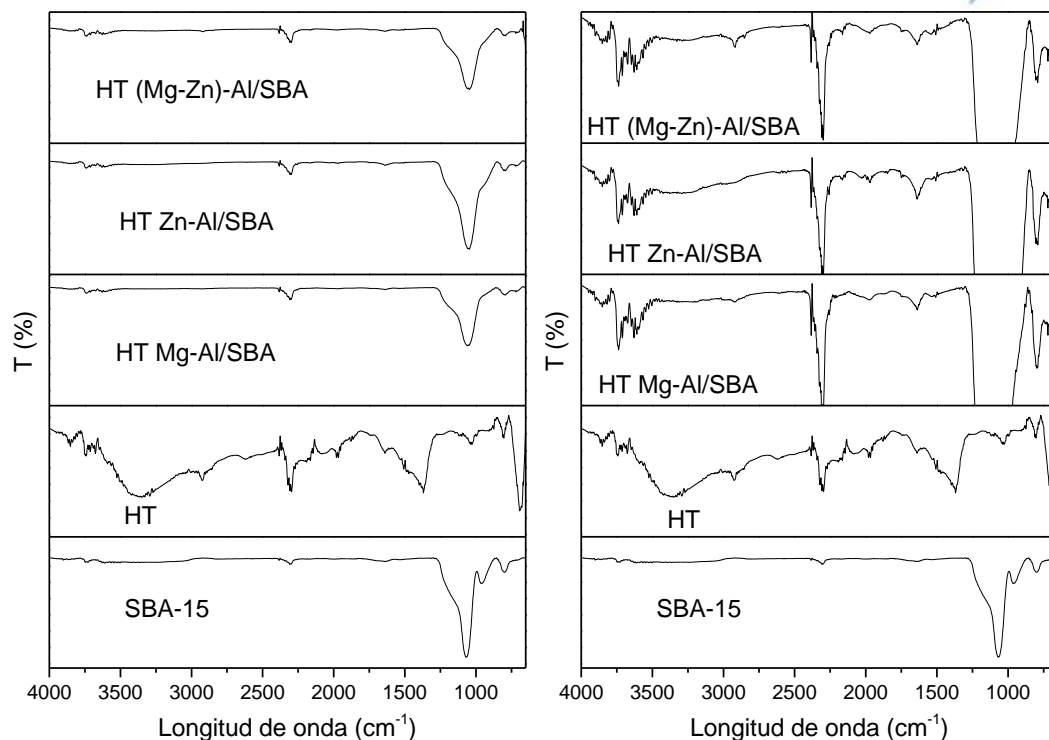


Figura C.8 Espectrograma de Infrarrojo de los compósitos basados en HT/SBA con efecto del pH y ultrasonido: (A) IR sin magnificar y (B) IR magnificado.

En la Figura C.8 se visualizan vibraciones a 3750 cm^{-1} correspondientes a los grupos -OH unidos a un grupo aromático, también vibraciones a 2900 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de alcanos. En la HT Zn-Al/SBA C se observa, además una vibración a 1350 cm^{-1} se atribuyen a los aniones de nitrato (NO_3^-) y/o carbonatos (CO_3^{2-}) interlaminares. Las vibraciones obtenidas a 700 cm^{-1} corresponden al benceno y/o TEX-Fenol. Finalmente las vibraciones observadas a 2300 cm^{-1} se atribuyen al CO_2 contenido en el material. Asimismo se observan las vibraciones características del SBA-15.

D. Espectros UV

D.1 Mezcla materiales no calcinados-BTEX-fenol

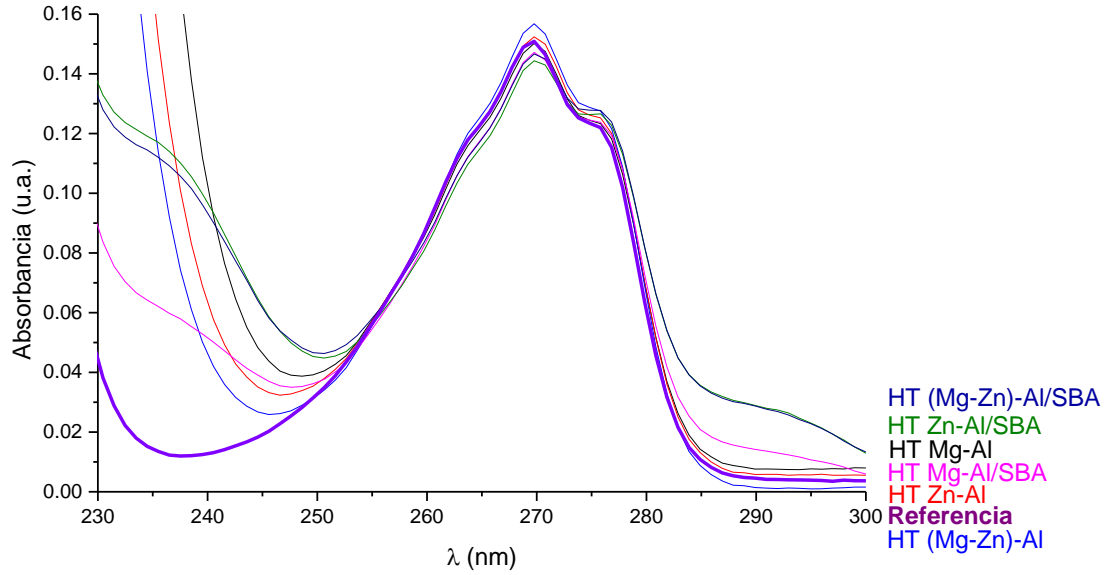


Figura D.9 Espectros UV de la solución de BTEX-fenol con los materiales no calcinados a 7200 minutos.

D.2 Mezcla materiales calcinados-BTEX-fenol

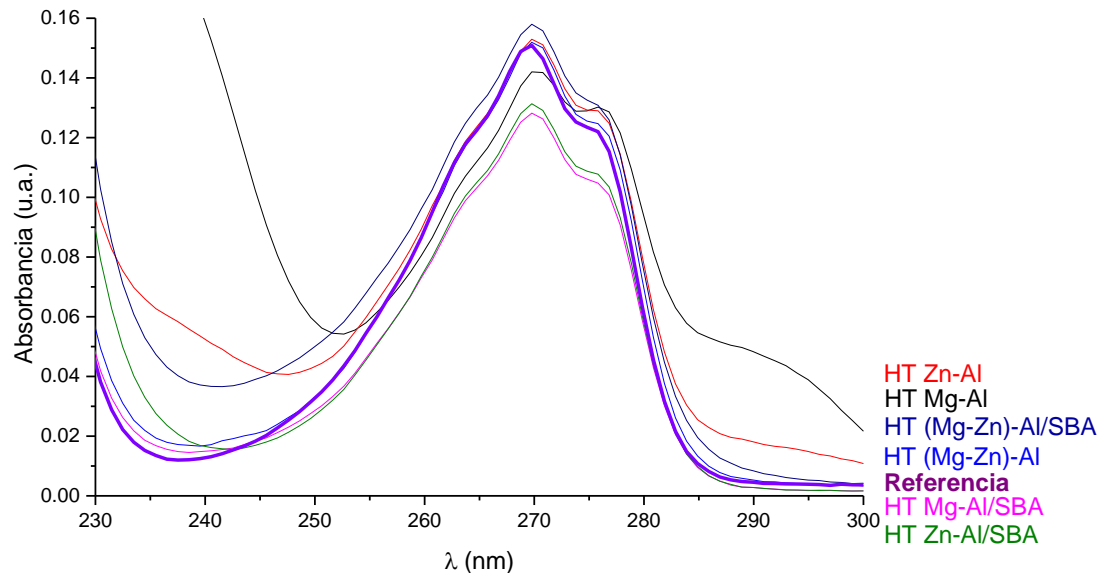


Figura D.10 Espectros UV de la solución de BTEX-fenol con los materiales calcinados a 7200 minutos.

D.3 Mezcla materiales calcinados-BTEX-fenol-NaOH

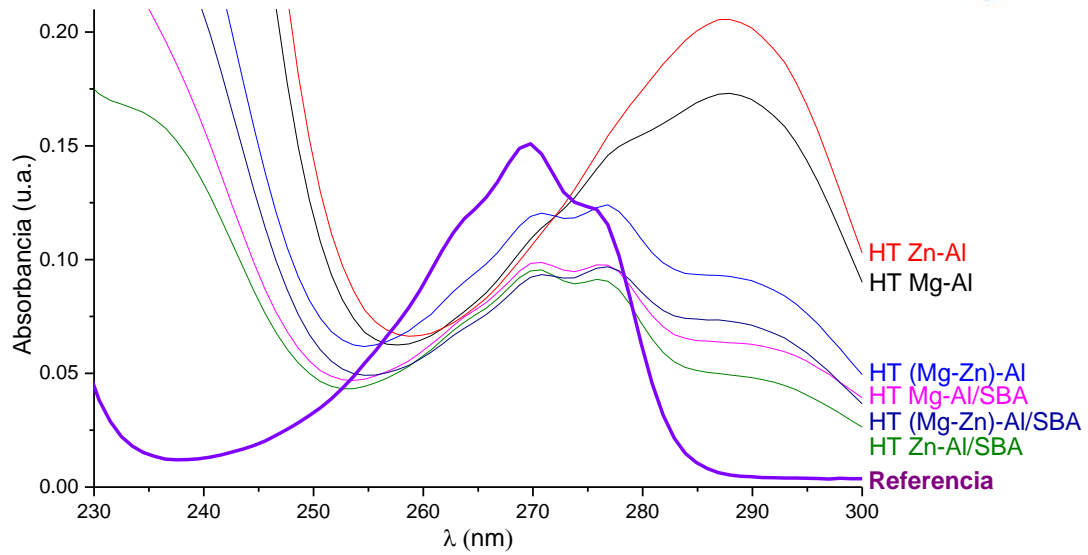


Figura D.11 Espectros UV de la solución de BTEX-fenol con efecto del pH y ultrasonido con los materiales calcinados a 7200 minutos.

E. Reflectancia difusa

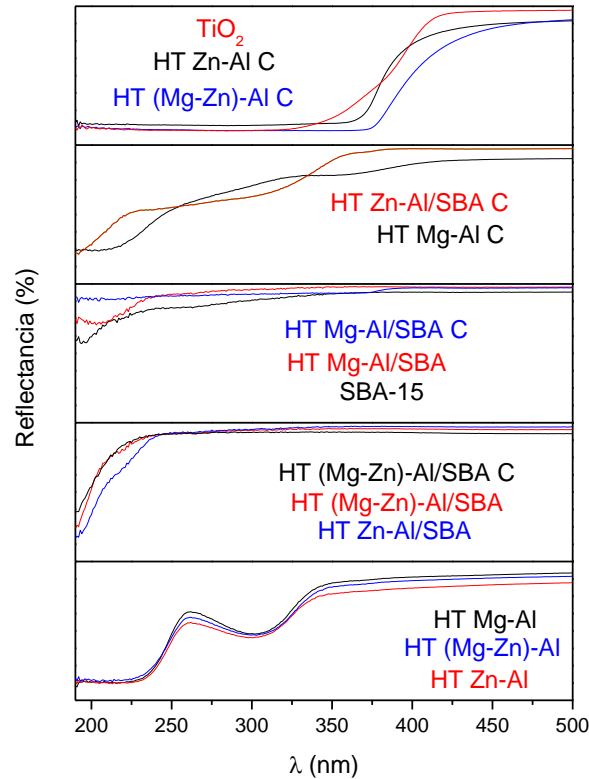


Figura E.12 Espectros de reflectancia difusa de los materiales sintetizados, calcinados y no calcinados.

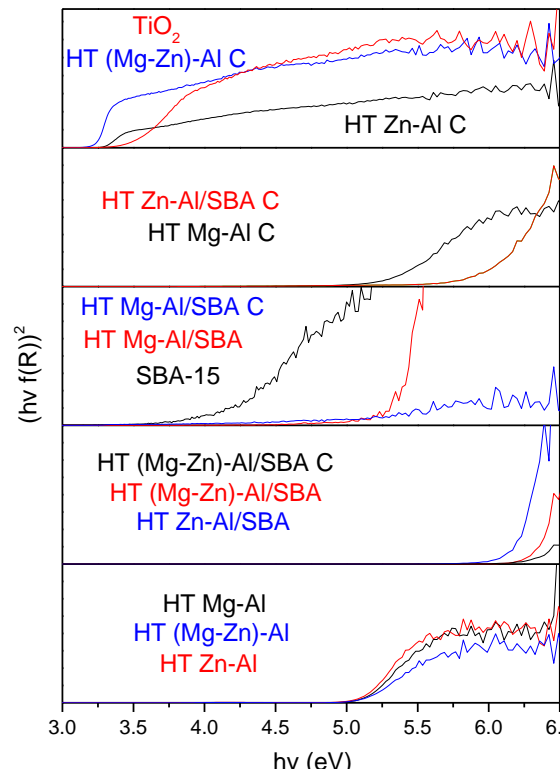


Figura E.13 Curva de $h\nu v_s (h\nu f(R))^2$ de los materiales calcinados y no calcinados.

F. Espectros UV-Vis

F.1.1 Mezcla material-cromato inicial.

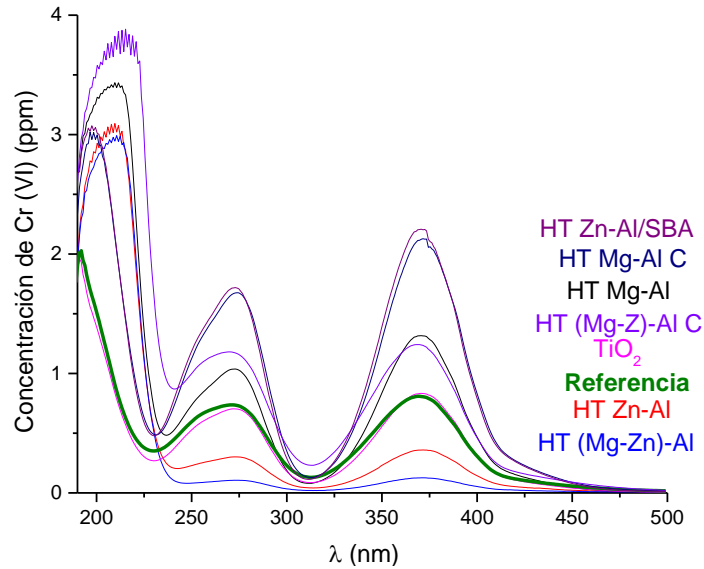


Figura F.14 Espectros UV-Vis de la solución de cromatos al agregar los materiales (t = 0 min).

F.1.2 Mezcla material-cromato desgasificada.

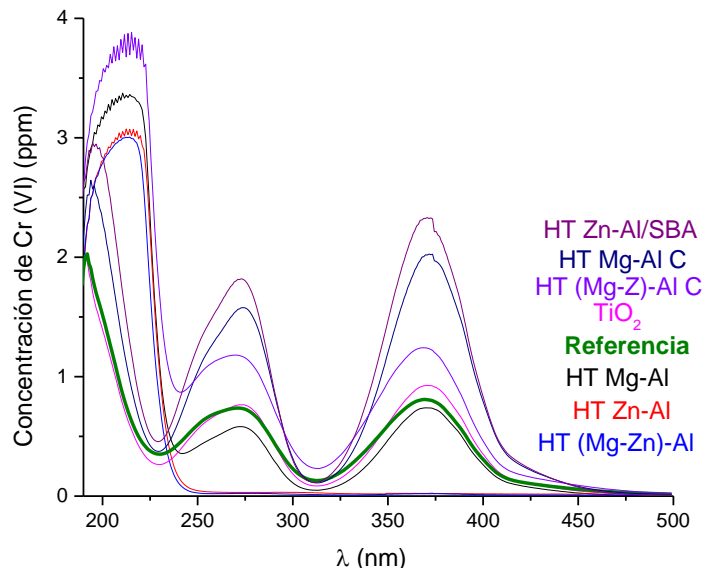


Figura F.15 Espectros UV-Vis de la solución de cromatos con los materiales después de la desgasificación (t = 10 min).

F.1.3 Mezcla material-cromato con adsorción

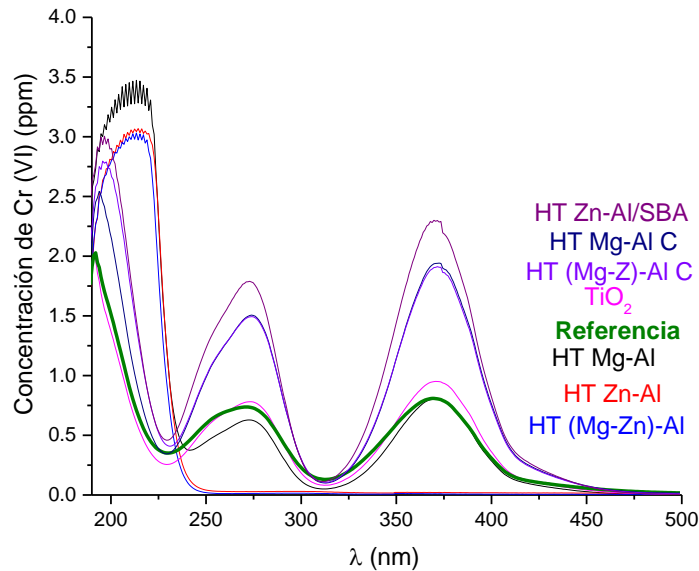


Figura F.16 Espectros UV-Vis de la solución de cromatos con los materiales después del proceso de adsorción en obscuridad ($t = 70$ min).

F.1.4 Mezcla material-cromato degradada.

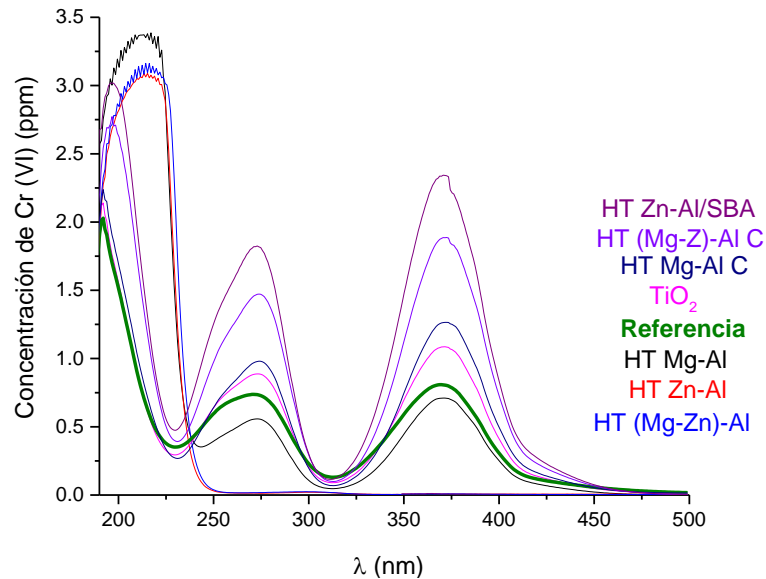


Figura F.17 Espectros UV-Vis de la solución de cromatos con los materiales después del proceso de degradación con lámparas UV ($t = 220$ min).