

Degradación del 2,4,6-triclorofenol usando hidrotalcitas calcinadas Mg/Al como fotocatalizadores

Ramos-Ramírez E. *, Martínez-Gómez C.

*Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato
Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, C.P: 36050, Guanajuato, Gto., México*

Tzompantzi-Morales F., del Ángel-Montes G. A., Mendoza-Damián G.
*Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, Depto. Química, Ecocatal
Av. San Rafael Atlixco No. 186, México 09340, D.F., México*

Gutiérrez-Ortega N. L.

*Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías de la Universidad de Guanajuato
Juárez No. 77, Col. Centro, C.P. 36000, Guanajuato, Gto., México
(Recibido: 15 de marzo de 2015; Aceptado: 31 de agosto de 2015)*

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas usadas en un sin número de industrias y productos. La mayoría de estos compuestos liberados al ambiente pasan al agua. Los clorofenoles se encuentran en los primeros doscientos sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA). La exposición a altos niveles de clorofenoles puede causar daño al hígado y al sistema inmunitario. Dentro del grupo de los clorofenoles se encuentra el 2,4,6-triclorofenol, el cual está clasificado por la EPA dentro del grupo B2 como posible carcinógeno. Por lo anterior es apremiante buscar alternativas de tratamiento de sistemas acuosos contaminados con clorofenoles para su completa degradación. En este trabajo se propone el empleo de fotocatalizadores heterogéneos alternativos al TiO_2 para la degradación del 2,4,6-triclorofenol. Para ello se sintetizaron por el método sol-gel hidrotalcitas con diferente relación Mg/Al, las cuales fueron calcinadas a 500°C . Las hidrotalcitas fueron caracterizadas por análisis térmico diferencial, termogravimétrico, difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno y espectroscopia ultravioleta de reflectancia difusa. La actividad catalítica de las hidrotalcitas calcinadas fue probada en la degradación de 2,4,6-triclorofenol a concentraciones de 100 ppm usando radiación ultravioleta como fuente de luz. Las hidrotalcitas calcinadas logran mineralizar rápidamente hasta un 94.18 % en menos de 2 horas. Con lo cual se concluye que las hidrotalcitas calcinadas a 500°C son fotocatalíticamente activas para la degradación del 2,4,6-triclorofenol, en donde su actividad catalítica está asociada a la formación de radicales hidroxilos que se forman al regenerarse la estructura de la hidrotalcita en el sistema acuoso por su efecto memoria.

Palabras clave: Fotocatálisis; 2,4,6-triclorofenol; Hidrotalcita; Sol-Gel; Óxidos Mixtos

Chlorophenols are a group of chemical substances used in a number of industries and products. Most of these compounds released to the environment go into water. Chlorophenols are in the first two hundred places in the National Priorities List identified by the Environmental Protection Agency (EPA). Exposure to high levels of chlorophenols can cause damage to the liver and immune system. Inside the group of chlorophenols is 2,4,6-trichlorophenol, which is classified by the EPA in the B2 group as a possible carcinogen. Therefore it is urgent to find alternatives for treatment of aqueous systems contaminated with chlorophenols for its complete degradation. In this paper the employment of alternative heterogeneous photocatalysts TiO_2 for degradation of 2,4,6-trichlorophenol is proposed. To this were synthesized by the sol-gel method hydrotalcites with different Mg/Al ratio, which were calcined at 500°C . Hydrotalcites were characterized by differential thermal analysis, X-ray diffraction, nitrogen physisorption, thermogravimetric analysis and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopy. The catalytic activity of the calcined hydrotalcite was tested in the degradation of 2,4,6-trichlorophenol at concentrations of 100 ppm using ultraviolet radiation as light source. Calcined hydrotalcites obtains mineralize rapidly to 94.18% in less than 2 hours. Consequently it concludes that the hydrotalcites calcined at 500°C are photocatalytically active for degradation of 2,4,6-trichlorophenol, where its catalytic activity is associated with the origination of hydroxyl radicals formed to regenerate the structure of the hydrotalcite in the aqueous system by its memory effect.

Keywords: Photocatalysis; 2,4,6-trichlorophenol; Hydrotalcite; Sol-Gel; Mixed Oxides

1. Introducción

En la actualidad existen diversos residuos peligrosos que dañan la calidad de vida de los ecosistemas, como son los clorofenoles. Estos se encuentran en al menos 166 de los 1,467 sitios de la Lista de Prioridades Nacionales identificados por la Agencia de Protección Ambiental (EPA). La exposición a altos niveles de clorofenoles puede causar daño al hígado, al sistema inmunitario, reproductor y nervioso. Dentro del grupo de los clorofenoles se encuentra

el 2,4,6-triclorofenol, el cual está clasificado por la EPA dentro del grupo B2 como posible carcinógeno. Los clorofenoles se introducen en el medio ambiente por efluentes industriales que contaminan los cuerpos acuosos. Los clorofenoles derivan del uso incontrolado de pesticidas, fungicidas, herbicidas, así como de procesos de desengrasado de metales, procesamiento de maderas, blanqueo de papel con cloro, e incluso pueden generarse en la potabilización del agua como resultado de la cloración de los fenoles, formando subproductos de la reacción del

hipoclorito con ácidos fenólicos, siendo el 2-clorofenol, el 2,4-diclorofenol y el 2,4,6-triclorofenol los que aparecen con mayor frecuencia en el agua de consumo humano [1-2]. Dentro de las diferentes metodologías para la eliminación de estos compuestos se encuentran la adsorción con carbón activado, la cual presenta la desventaja de requerir un post-tratamiento para eliminar los compuestos tóxicos del material adsorbente. Otro proceso ampliamente usado es el tratamiento biológico aeróbico o anaeróbico empleando organismos específicos capaces de eliminar o bioacumular estos compuestos, sin embargo, estos procesos tienen la desventaja de requerir largos tiempos de residencia y una baja biodegradabilidad. Otra alternativa de tratamiento es la degradación mediante oxidación química empleando sustancias como H_2O_2 , MnO_4^- y O_3 , las cuales han demostrado tener gran eficacia a pesar de tener la desventaja de ser moléculas inestables, y su alto costo de producción y operación [3-5].

En las últimas décadas los procesos de oxidación avanzada han demostrado ser eficientes en la degradación de compuestos recalcitrantes, siendo la degradación fotocatalítica de los métodos más prometedores al permitir alcanzar la mineralización completa, empleando catalizadores sólidos semiconductores, generalmente del tipo óxidos simples o mixtos [6-7].

Dentro de los compuestos empleados como precursores de óxidos, las hidrotalcitas han mostrado ser una opción para obtener materiales fotocatalíticamente activos. Las hidrotalcitas son compuestos arcillosos cuya estructura consiste en láminas de fórmula estructural $[(MII)_x(MIII)_y(OH)_2]^{x+y}[A_{x/n}^{n-}]_mH_2O$, donde MII y MIII son los cationes metálicos de las láminas y A^- son los aniones interlaminares. Existen diferentes métodos para su preparación, siendo el proceso sol-gel uno de los métodos más efectivos, al mejorar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos [8]. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos al emplear hidrotalcitas (sintetizadas por el método sol-gel con diferente relación Mg/Al) calcinadas a 500°C como catalizadores en la degradación fotocatalítica del 2,4,6-triclorofenol en fase acuosa empleando radiación ultravioleta como fuente de luz.

2. Materiales y métodos

Las hidrotalcitas con diferente relación molar Mg/Al se obtuvieron por el método sol-gel disolviendo en etanol (con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico) las cantidades

estequiométricas de etóxido de magnesio (como fuente de magnesio) y acetilacetato de aluminio (como fuente de aluminio). Las soluciones se pusieron a reflujo a 70°C con agitación constante hasta la formación de los geles. Los geles se lavaron, secaron y calcinaron a 500°C. Los materiales obtenidos se identificaron como HT-A, HT-B y HT-C correspondientes a la relación Mg/Al= 1, 4 y 7 respectivamente. Las hidrotalcitas secas y calcinadas se caracterizaron fisicoquímicamente. Los análisis térmicos se llevaron a cabo en un Termoanalizador TA instruments a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de aire a una velocidad de 100 mL/min y utilizando α -alúmina como estándar de referencia. Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro de polvos INEL Equinox acoplado a un ánodo de cobre y usando una radiación monocromática de $CuK\alpha$, cuya longitud de onda (λ) es de 1.5418 Å. Las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno se determinaron en un equipo automatizado Micromeritics ASAP 2010 con un pretratamiento a 150°C y vacío hasta 0.5 mmHg, empleando la teoría BET para determinar el área específica. La energía de banda prohibida (E_g) de las muestras se calculó a partir de los espectros de absorción de ultravioleta de reflectancia difusa a partir de la ecuación $E_g = (1239b/\alpha)$, donde α y b son coeficientes que fueron linealizados en la región apropiada del espectro [9]. La fotodegradación se llevó a cabo en un reactor tipo Batch a temperatura ambiente con agitación magnética continua, flujo de aire de 2 ml/s y 200 mg de catalizador. Una solución (200 ml) que contenía 100 ppm de del 2,4,6-triclorofenol (Aldrich) se irradió con una lámpara UV-lamp-Pen-Ray (UVP) radiación de 254 nm y emisión de 2.5 mW/cm², colocada en un tubo de cuarzo, sumergido en la solución. La temperatura se estabilizó a 25°C con recirculación de agua conectado a la camisa exterior del reactor. El procedimiento general de la reacción fue el siguiente: la solución de 2,4,6-triclorofenol con catalizador se agitó en la oscuridad (luz UV-off) durante 1 h, y se tomó una muestra para verificar la adsorción de la molécula, posteriormente se irradió con la luz UV y el progreso de la reacción se siguió hasta la desaparición del 2,4,6-triclorofenol en función del tiempo usando un espectrofotómetro de UV-vis Cary 100 siguiendo la longitud de onda característica para el 2,4,6-triclorofenol ($\lambda = 310.5$ nm). Para corroborar la degradación de la molécula también se utilizó un Analizador Shimadzu 5000 TOC.

Tabla 1. Propiedades texturales de las hidrotalcitas Mg/Al y de las calcinadas a 500°C.

	Hidrotalcitas			Hidrotalcitas a 500°C		
	Área específica (m ² /g)	Vol de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)	Área específica (m ² /g)	Vol de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
HT-A	292.13	0.4186	5.73	341.08	0.8196	9.61
HT-B	235.27	0.1941	3.29	230.92	0.3544	6.14
HT-C	303.35	0.2831	3.43	175.29	0.3077	7.02

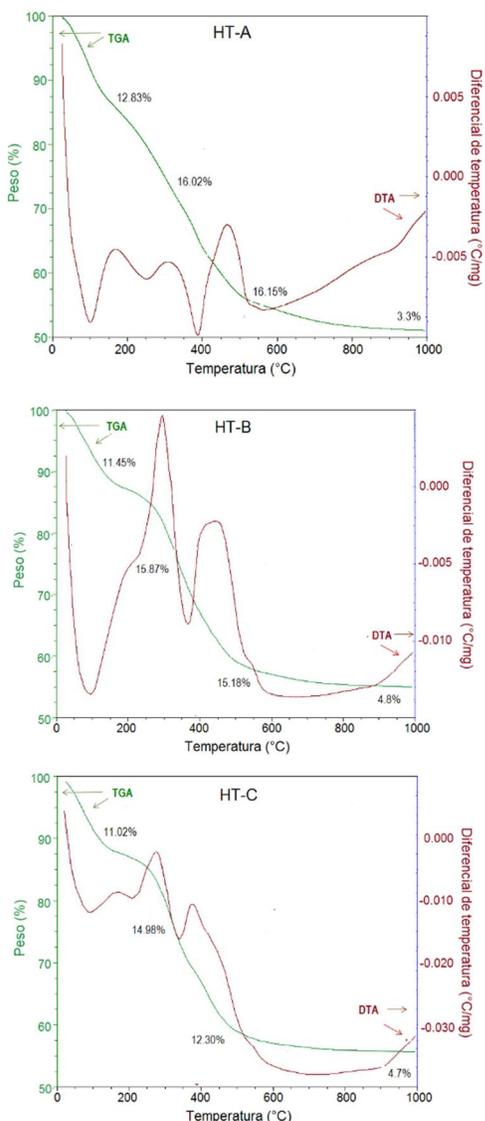


Figura 1. Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA) de las hidrotalcita Mg/Al sintetizadas por el método sol-gel.

3. Resultados y discusión

Los perfiles de descomposición térmica de las hidrotalcitas HT-A, HT-B y HT-C se muestran en la figura 1. Como se puede observar, las tres hidrotalcitas sintetizadas presentan un perfil muy similar, mostrando picos asociados a reacciones endotérmicas. La primera de ellas con una pérdida aproximada del 15% la cual muestra un pico ancho e intenso centrado a 100 °C en la curva del DTA atribuido a la desorción de agua y del solvente sorbidos en el material. Un hombro a 250°C corresponde a la eliminación del agua interlamilar fuertemente ocluida en los sólidos, la cual corresponde al 5% del peso. La segunda reacción endotérmica del DTA, que muestra en el TGA una pérdida del 30% centrada entre 350 y 400°C, es atribuida a la descomposición de los grupos hidroxilos enlazados y a la eliminación de los iones carbonato interlaminares.

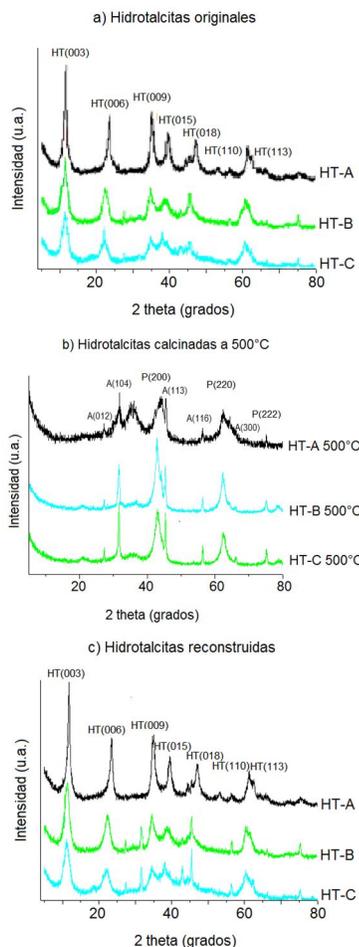
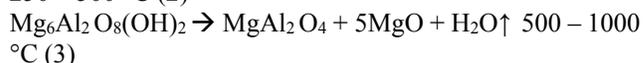
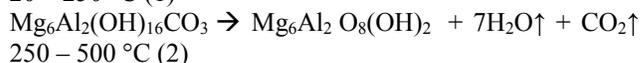
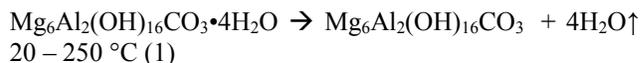


Figura 2. Difractogramas: a) Hidrotalcitas Mg/Al obtenidas por el método sol-gel, b) Hidrotalcitas calcinadas a 500°C, c) Hidrotalcitas reconstruidas por efecto memoria después del proceso de fotodegradación.

Los sólidos son estables hasta 500°C con una pérdida total de masa del 45-50 %, donde finalmente la estructura laminar colapsa para formar la espinela del óxido mixto Mg/Al y la periclusa. Una de las ventajas del método sol-gel es que permite obtener sólidos térmicamente más estables [8].

Las reacciones térmicas de las hidrotalcitas se pueden representar de la siguiente manera:



Con el estudio del perfil de descomposición térmica de las hidrotalcitas sintetizadas se encontró la temperatura óptima de tratamiento térmico, la cual fue de 500°C para garantizar que el sólido se encuentra en la fase catalíticamente activa para el proceso de fotodegradación en la forma de óxidos metálicos.

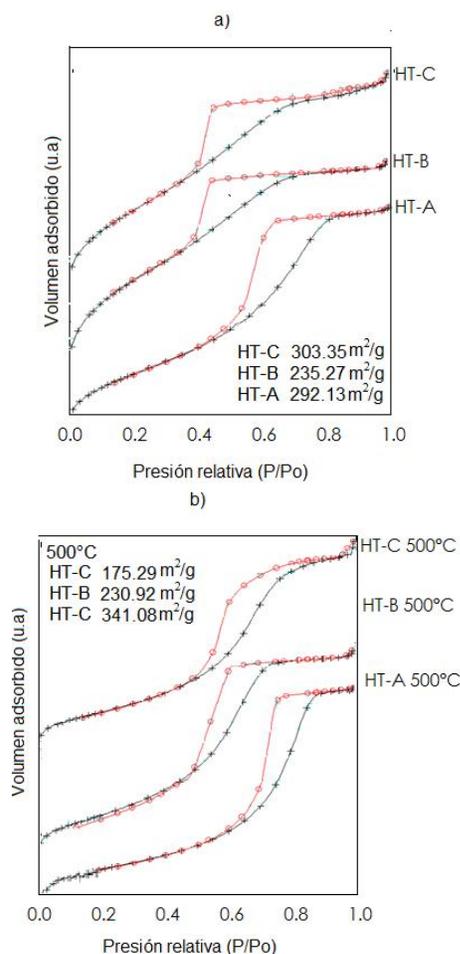


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de N₂: a) Hidrotalcitas Mg/Al y b) Hidrotalcitas calcinadas a 500°C.

Los patrones de difracción de rayos X de los precursores sintetizados por el método sol-gel se muestran en la figura 2a. En estos se pueden observar las señales características de la fase cristalina hidrotalcita (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113) (tarjeta JCPDS 22 0700), además de trazas de la fase cristalina tipo brucita (tarjeta JCPDS 7-239) [10, 11]. Como se puede observar en el patrón de difracción, los sólidos presentan una buena cristalinidad, sin embargo, es el sólido HT-A de relación Mg/Al=1 el que tiene una mayor cristalinidad, lo cual implica un mejor arreglo cristalino debido a la presencia de una mayor cantidad de aluminio dentro de la red. En la figura 2b se muestran los patrones de difracción de los materiales tratados a 500°C. En estos se puede observar que las hidrotalcitas han evolucionado estructuralmente identificándose una fase cristalina del tipo periclasa MgO (JCPDS 4-0829),

acompañada de una fase cristalina de α -alúmina (JCPDS 46-1212) y una fase dispersa amorfa de espinela MgAl₂O₄. El este caso el sólido que presenta una mayor cristalinidad es el HT-C a 500°C debido a que evoluciona al óxido de magnesio aproximadamente a 460°C, de acuerdo con su perfil de descomposición térmica, lo cual le permite tener una mejor cristalinidad a 500°C; el sólido Mg/Al=1 muestra una mayor pureza cristalina de la fase óxido de magnesio, y una mejor dispersión de la fase de espinela. En la figura 2c se observa los patrones de difracción de las hidrotalcitas reconstruidas por efecto memoria al haberse reestructurado prácticamente al 100% en comparación con los patrones de las hidrotalcitas originales.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las hidrotalcitas sintetizadas por el método sol-gel, así como de las hidrotalcitas calcinadas a 500°C se muestran en la figura 3a y 3b respectivamente. En esta figura se puede observar que en todos los casos las isothermas son del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAQ, con ciclos de histéresis tipo H2, asociados a condensación capilar producida en los mesoporos de materiales en forma de láminas o placas, en donde los poros se caracterizan por tener un poro grande pero con una pequeña abertura. Cuando los sólidos se calcinan a 500°C la forma de la isoterma se modifican ligeramente haciéndose un poco más alargadas, lo cual está asociado con el hecho de que los poros se hacen más tubulares debido a la modificación de la estructura.

En la tabla 1 se muestran los valores de las áreas específicas de las hidrotalcita, así como de los catalizadores obtenidos al calcinar las hidrotalcitas a 500°C, determinadas por el método de BET y el tamaño promedio calculado por el método BJH. Como se puede observar la porosidad se modifica debido a la descomposición térmica de los materiales. Para las hidrotalcitas se obtuvieron altos valores de áreas específicas alrededor de los 303 m²/g, atribuidas al método de síntesis el cual favorece la formación de una mayor cantidad de mesoporos. En el caso del catalizador HT-A a 500°C el valor del área específica aumenta ligeramente, lo cual esta atribuido a la disminución de la cristalinidad de la periclasa y al aumento de la estructura amorfa de la espinela. En la hidrotalcita HT-B a 500°C su área específica sufre un pequeño decremento asociado a una evolución térmica más rápida que la del catalizador HT-A. Para la hidrotalcita HT-C a 500°C el valor del área específica sufrió una disminución muy significativa asociado a un mayor colapso de la estructura laminar del precursor.

Los resultados de la fotodegradación catalítica están relacionados directamente con la proporción molar de Mg/Al ya que al aumentar, se observa una disminución en

Tabla 2. Cinética de degradación del 2,4,6-triclorofenol (tiempos de vida media, constantes de velocidad y porcentaje).

Catalizador	Cinética de degradación		
	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	Eliminación (%)
HT-A 500°C	0.0186	37.27	94.18
HT-B 500°C	0.0102	67.96	86.15
HT-C 500°C	0.0054	128.36	63.89

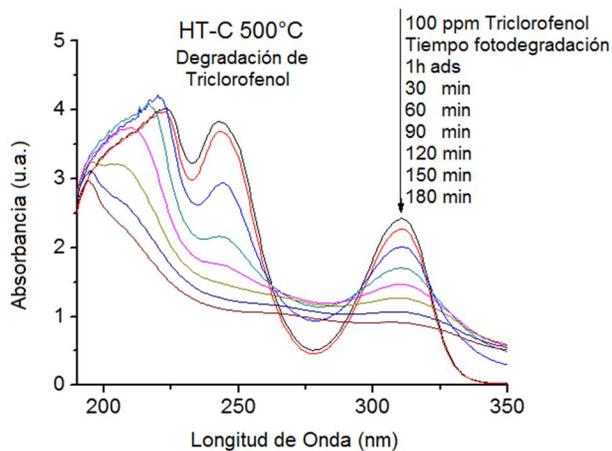
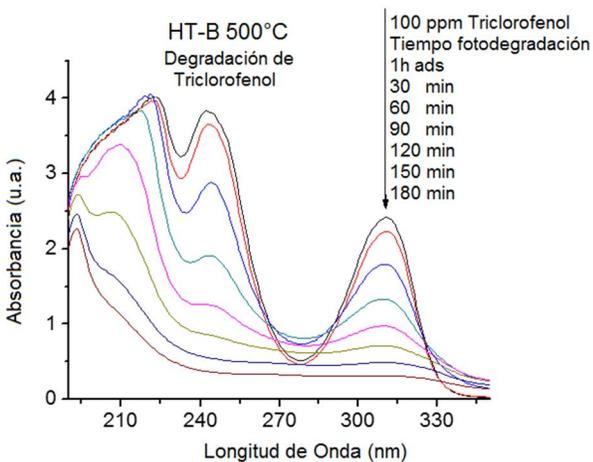
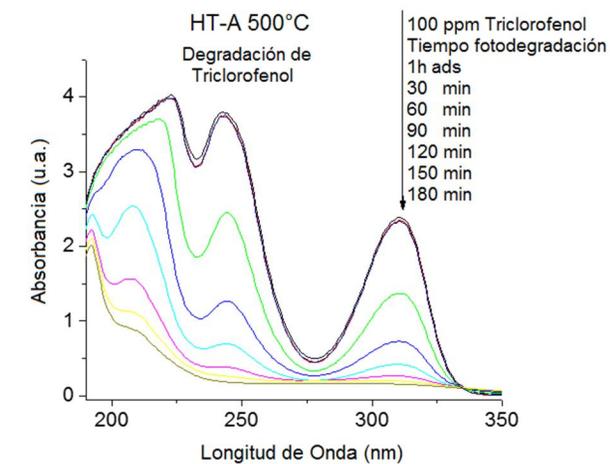


Figura 4. Espectros Uv-vis de la degradación fotocatalítica del 2,4,6-triclorofenol por los catalizadores óxidos mixtos a 500 °C.

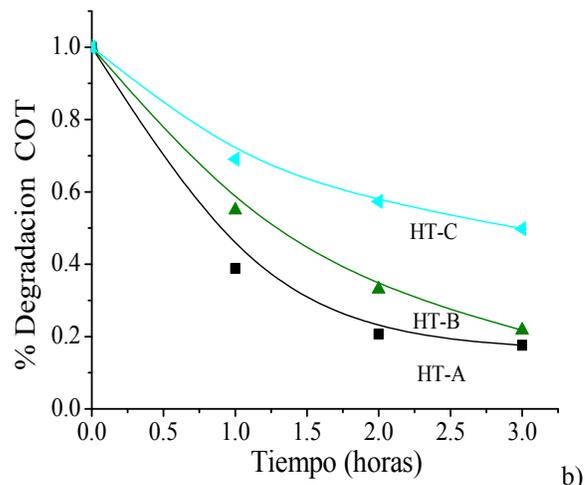
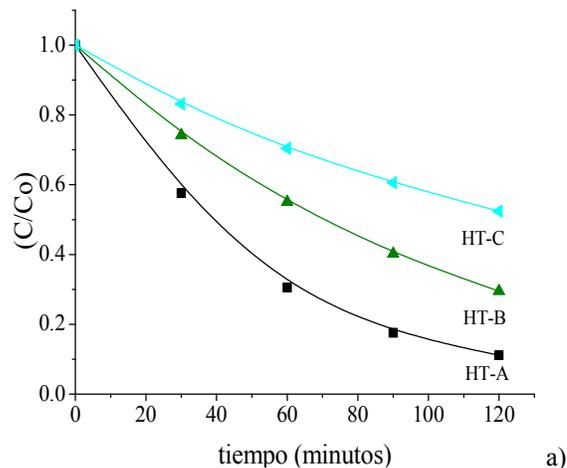


Figura 5. a) Velocidad de degradación relativa de 100 ppm de triclorofenol, b) Concentración relativa de Carbono Orgánico total (COT) contra el tiempo.

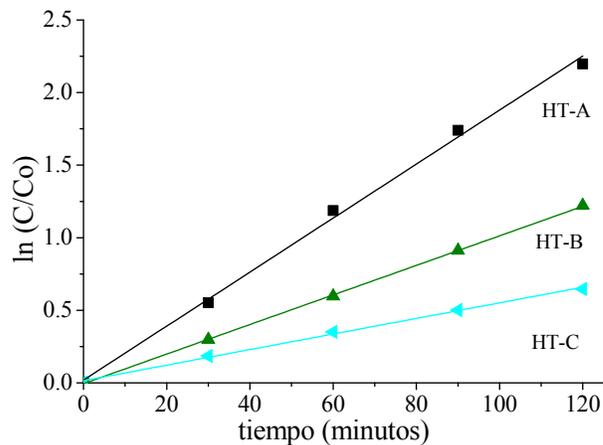


Figura 6. Cinética de degradación del 2,4,6-Triclorofenol con óxidos mixtos HT-A, HT-B y HT-C

el área específica (que va de 341 a 175 m²/g), así como un cambio en el valor de E_g , debido a que las hidrotalcitas calcinadas a 500°C presentan valor de E_g que van de 3.38 a 4.85, siendo el material HT-A el que presenta el valor más cercano al valor del TiO₂, que va de 3.0 a 3.2 [12]. Por otro lado en la Figura 4 se muestran los espectros de UV-vis durante la reacción fotocatalítica para la degradación del 2,4,6-triclorofenol. El sistema de reacción se siguió durante 180 minutos para cada uno de los catalizadores, sin mostrar variaciones en los espectros de adsorción de la molécula durante la primera hora de adsorción (ausencia de luz), lo cual nos indica que la molécula no fue adsorbida por el catalizador.

En los espectros se observa la caída de absorción en la longitud de onda a $\lambda = 310.5$ nm a partir del encendido de la fuente de irradiación, la cual es característica para la molécula del 2,4,6-triclorofenol, esto nos indica la degradación del contaminante correspondiente, incluyendo la parte aromática. Además tal y como se puede observar los catalizadores HT-A 500°C y HT-B 500°C muestran una mayor eficacia en la reacción, ya que degradaron la mayor parte del contaminante a lo largo de los 180 minutos. El catalizador HT-A 500°C es el más activo, ya que la degradación se lleva a cabo de una manera más rápida durante los primeros 90 minutos, a comparación del catalizador HT-C a 500°C, pues la degradación se llevó a cabo de una manera más lenta y gradual. En la gráfica 5a se muestra el comportamiento de la velocidad de degradación del 2,4,6-triclorofenol correspondiente a la cantidad de moléculas degradadas en función del tiempo, en donde se puede ver que la capacidad de degradación es mayor para el caso del catalizador HT-A alcanzando valores del 90 %, disminuyendo esta capacidad para los sólidos HT-B y HT-C en función de la relación Mg/Al. La capacidad de degradación se corroboró mediante el análisis del COT, que se muestra en la en la gráfica 5b, en donde se puede observar que la mineralización se realiza de manera significativa durante los primeros 90 minutos.

El catalizador que mostró una mayor eficacia en la degradación fotocatalítica es el HT-A 500°C de relación Mg/Al = 1, ya que alcanzó una degradación del 94.18 % de las 100 ppm del 2,4,6-triclorofenol, lo cual se atribuye a que este material es el que presenta una mayor área específica y por lo tanto el catalizador está más en contacto con la molécula, lo cual le permite una mayor eficiencia en la reacción. A demás se atribuye a que al calcinar la hidrotalcita y exponerla al contacto con el agua, esta interactúa con el catalizador provocando la hidroxilación de los catalizadores, pues la síntesis de materiales que contienen cationes Mg²⁺ y Al³⁺, dan lugar a la obtención de materiales con propiedades semiconductoras, por lo que la irradiación de luz UV da paso a la generación de pares electrón-hueco, con el electrón deslocalizado hacia la carga electrodeficiente del Al³⁺, generando un hueco, el cual interactuará con el agua para dar paso a la generación de radicales OH• que serán los principales agentes degradantes en la reacción [13,14], por lo tanto es de esperarse que el óxido mixto con la mayor cantidad de Al sea el más activo,

por lo que los óxidos mixtos HT-A, HT-B y HT-C presentan una tendencia de mayor a menor, lo cual está vinculado directamente con el aumento en la relación de Mg/Al presente en la estructura del catalizador.

En la Figura 6 se muestra el comportamiento cinético de la reacción, la cual se ajusta a una reacción de pseudo-primero orden $\ln(C_0/C) = Kt$, estos datos fueron ajustados por mínimos cuadrados, en donde la pendiente es la constante de velocidad (K), con coeficiente de correlación 0.99, alcanzando una fracción molar de mineralización hasta de 0.875 para el catalizador HT-A 500 °C.

En la tabla 2 se presentan los datos obtenidos para el cálculo de la cinética de degradación como son el tiempo de vida media, constantes de velocidad y porcentaje de eliminación del 2,4,6-triclorofenol. En ésta se puede observar que el fotocatalizador HT-A 500°C es el más activo, ya que presenta el menor tiempo de vida media 37.27 min y un porcentaje de eliminación del 94.18 %.

4. Conclusiones

Los materiales sintetizados por el método sol-gel presentan estructura cristalina tipo hidrotalcita combinada con una pequeña fase remanente de brucita, los cuales al calcinarse a 500°C evolucionan a una fase cristalina de periclase y una fase amorfa de espinela, con clasificación de isoterma de fisiorción de N₂ Tipo IV asociadas con materiales mesoporosos, con áreas específicas entre 341.1 y 175.3 m²/g. Las hidrotalcitas calcinadas a 500°C presentan valores de E_g que van de 3.38 a 4.85, los cuales son valores cercanos al TiO₂. Las hidrotalcitas calcinadas a 500°C muestran una buena actividad fotocatalítica presentando eficiencias de degradación del 2,4,6-triclorofenol con un orden decreciente de 94.18% HT-A 500°C > 86.15% > HT-B 500°C > 63.89% HT-C 500°C en menos de 2 horas; con lo cual se concluye que el catalizador más activo es el HT-A el cual presenta una relación Mg/Al = 1, debido a que presenta una mayor área específica y contiene una mayor cantidad de aluminio segregado en la estructura amorfa de la espinela, lo cual está relacionado con la generación de radicales hidroxilo, responsables de la fotodegradación.

Agradecimientos

Agradecemos al CONACyT, a la DAIP de la Universidad de Guanajuato y a la UAM-I por su apoyo.

Referencias

- [1]. J. Michalowicz, W. Duda, Polish J. Environ. Stud. **16**, 347 (2007).
- [2]. W. E. Pepekko, D. W. Gaylora, D. Mukerjee, Toxicol. Ind. Health. **21**, 93 (2005).
- [3]. Ö. Aktas, F. Cecen, J. Hazard. Mater. **141**, 769 (2007).
- [4]. A. O. Olaniran, E. O. Igbiosa, Chemosphere **83**, 1297 (2011).
- [5]. M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Appl. Catal. B-Environ, **47**, 219 (2004).
- [6]. M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Water. Res., **44**, 2997 (2010).

- [7].X. Qu, P. J. J. Alvarez, Q. Li, *Water. Res.*, **47**, 3931 (2013).
- [8].E. Ramos, T. Lopez, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gomez, *J. Sol-gel Sci. Techn.* **8**, 437 (1997).
- [9].C. Gómez, G. Del Angel, F. Tzompantzi, R. Gómez, L. Torres-Martínez, *J. Photochem. Photobiol. A* **236**, 21 (2012).
- [10]. M. Jabłońska, L. Chmielarz, A. Węgrzyn, K. Góra-Marek, Z. Piwowarska, S. Witkowski, E. Bidzińska, P. Kuśtrowski, A. Wach, D. Majda, *Appl. Clay Sci.* **114**, 273 (2015).
- [11]. E. Pérez, L. Ayala, G. Getachew, G. Fetter, P. Bosch, A. Mayoral, I. Díaz, *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 1555 (2015).
- [12]. B. Pourabbas, B. Jamshidi, *Chem. Eng. J.* **138**, 55 (2008).
- [13]. G. Jacome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. Lopez-Gonzalez, C. Garcia-Mendoza, J.M. Alvaro, R. Gomez, *J. Photochem. Photobiol. A* **277**, 82 (2014).
- [14]. F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Bañuelos, J. Fernández, R. Gomez, *Top. Catal.* **54**, 257 (2011).