



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITOS: HECTORITA-TiO₂ Y
CAOLINITA-TiO₂ CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA PARA
LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES DEL AIRE MODELO”**

ACTIVIDAD DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

D A R I A K I B A N O V A



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profa. Josefina Elizalde Torres
VOCAL:	Prof. Gustavo Tavizón Alvarado
SECRETARIO:	Profa. Javiera Cervini Silva
1er. SUPLENTE:	Profa. María de Lourdes Chávez García
2° SUPLENTE:	Prof. Ernesto Sánchez Mendoza

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DEL AMBIENTE (LAFQA)

INSTITUTO DE GEOGRAFÍA, UNAM

Dra. Javiera Cervini Silva
Asesora

Dr. Martín Daniel Trejo Valdéz
Supervisor Técnico

Daria Kibanova
Sustentante

ÍNDICE

PROTOCOLO DE INVESTIGACIÓN

1. Introducción	1
1.1 Tecnologías avanzadas de oxidación para contaminantes del aire	2
1.2 Fotocatálisis	3
1.3 Arcillas	7
2. Objetivos	9
2.1 Objetivo general	
2.2 Objetivos particulares	
3. Materiales y métodos	10
3.1 Materiales	10
3.2 Métodos	11
3.2.1 Preparación de nano-TiO ₂	11
3.2.2 TiO ₂ soportado en arcillas	11
3.2.3 Caracterización	12
3.2.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica	13
4. Diseño experimental	14
5. Revisión bibliográfica preliminar	21
6. Referencias	26

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

35

1. INTRODUCCIÓN

La legislación y actuaciones medioambientales ponen cada vez más énfasis en la eliminación de contaminantes orgánicos no deseados en el aire. Los compuestos orgánicos volátiles pueden actuar como contaminantes químicos y representar un riesgo ambiental para la salud pública. Estas sustancias pueden ser destruidas químicamente (mineralizadas), o tratadas por adsorción, incineración o condensación. En este sentido, la fotocatalisis es una de las técnicas de oxidación avanzada que viene siendo investigada en los últimos años para el tratamiento de aire contaminado de diverso origen (1-5).

El proceso de fotocatalisis heterogénea para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles se basa en la oxidación de estos compuestos no deseados presentes en el aire mediante un catalizador semiconductor que es activado por luz de una determinada longitud de onda.

Las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea en fase gas incluyen la degradación de contaminantes en interior de edificios (purificación del aire) (2,6), desodorización (7), tratamiento de efluentes gaseosos de la industria (7), desinfección (8), tratamiento de olores (9,10), materiales autolimpiables (8,11,12).

1.1 Tecnologías avanzadas de oxidación para contaminantes del aire

Las tecnologías avanzadas de oxidación para propósitos de remoción de contaminantes han sido objeto de estudio durante varias décadas. La eficiencia del proceso se debe a la gran factibilidad termodinámica y velocidad de reacción incrementada por la participación de radicales.

Las tecnologías avanzadas de oxidación ofrecen las siguientes ventajas (13):

- a) transforman el contaminante químicamente, logrando la mineralización,
- b) no se generan residuos o subproductos que requieran de tratamiento adicional,
- c) sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración y
- d) consumen menos energía que otros métodos.

Las tecnologías avanzadas de oxidación se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Los procesos fotoquímicos han ganado atención adicional debido a que:

- a) no requieren condiciones drásticas para la generación de radicales,
- b) se reducen los costos evitando el uso de reactivos,
- c) en algunos casos se puede aprovechar la fotólisis directa de los contaminantes y
- d) finalmente el sistema provee una mayor flexibilidad que los métodos no fotoquímicos.

1.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis se ha estudiado ampliamente en las últimas dos décadas debido a diversas aplicaciones relacionadas con el control ambiental, la salud, la industria y la energía.

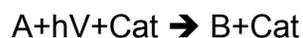
La fotocatálisis está definida por la IUPAC como una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por el catalizador o el sustrato (15).

La definición más sencilla es: la aceleración de una fotorreacción por la acción de un catalizador, el cual interacciona con el sustrato en su forma basal o excitada o con el producto primario (del catalizador) dependiendo del mecanismo de la fotorreacción.

Cuando el fotocatalizador es un sólido, ocurren los pasos siguientes (14):

- i) Transferencia a la interfase
- ii) Adsorción a la superficie
- iii) La molécula adsorbida sufre cambios químicos
- iv) El intermediario o producto de la reacción es liberado a otra fase por desorción
- v) Remoción de los productos de reacción de la región interfacial

Un esquema general para un proceso fotocatalítico es (15):



La fotocatalisis es promovida por energía luminosa de una longitud de onda determinada, tal que sea capaz de excitar al catalizador (típicamente un semiconductor) al grado de hacer que se comporte como un material conductor en la superficie o región interfacial donde ocurrirá la reacción.

Cuando el material semiconductor absorbe radiación UV, los electrones que se encuentran en la banda de valencia son promovidos a un nivel de energía superior, llamado banda de conducción, y por consiguiente dejando vacancias en la banda de valencia (figura 1).

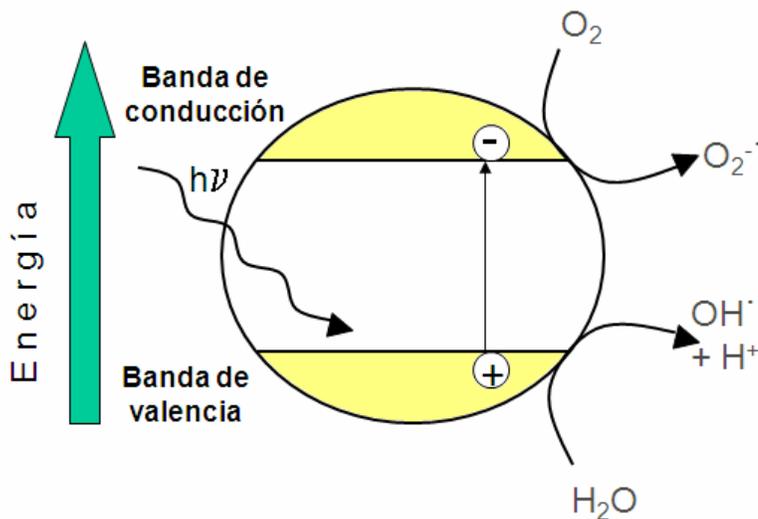


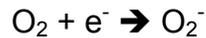
Figura 1. Esquema del diagrama de bandas de un semiconductor irradiado

La diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción se conoce como banda prohibida (band gap en inglés). Los pares electrón-hoyo (e^- , h^+) son fuertes agentes oxidantes y reductores respectivamente. Pueden reaccionar directamente con moléculas orgánicas o con el oxígeno y agua adsorbidos en la superficie del fotocatalizador de la siguiente manera (6):

Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



Los radicales libres que se forman son fuertes especies oxidantes. El radical hidroxilo es el oxidante principal. Empleando oxidación fotocatalítica se consigue la degradación o mineralización a sustancias inorgánicas inocuas, de contaminantes orgánicos persistentes.

Diversos materiales han sido objeto de estudio debido a sus propiedades fotocatalíticas (14,16-17). Entre ellos: TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , WO_3 , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 . El dióxido de titanio es el material que más se utiliza para propósitos de fotocatalisis debido a que tiene una alta eficiencia fotocatalítica, posee elevada estabilidad química, no es tóxico, es económicamente asequible y promueve la oxidación a temperatura ambiente de gran variedad de contaminantes orgánicos (18).

El dióxido de titanio, también conocido como titania, tiene una gran variedad de aplicaciones, como son: pigmento para pinturas, papel, plásticos, tintas de impresión, productos textiles y alimentarios, cosméticos, productos cerámicos, cemento, absorbente de rayos UV en productos de bronceado, jabones, cremas, pasta de dientes, etc. (19).

Se conocen tres polimorfos del dióxido de titanio que difieren en estructura: brookita (sistema cristalino ortorrómbico, octaedros distorsionados de TiO_6), anatasa (sistema cristalino tetragonal, cadenas de octaedros TiO_6 que comparten cuatro vértices) y rutilo (sistema cristalino tetragonal, cadenas de octaedros de TiO_6 que comparten dos aristas opuestas y las cadenas se unen compartiendo los vértices), de los cuales la anatasa y el rutilo se usan más ampliamente (20,21). La energía de banda prohibida es de 3.02 eV para el rutilo y 3.23 eV para la anatasa (6). La fase anatasa se considera la fase más activa para efectos de fotocátalisis debido a la localización favorable de su banda de conducción para llevar a cabo reacciones que involucran la participación de electrones y a la formación de grupos peróxido estables en la superficie de la anatasa durante la foto-oxidación, lo cual no ocurre en el caso del rutilo (6).

Para propósitos de fotocátalisis se busca que el TiO_2 tenga una elevada área superficial expuesta. Sin embargo la tendencia a la agregación de las partículas es elevada, por lo tanto debe existir una barrera de agregación electrostática o el acercamiento de las partículas se puede impedir por adsorción de éstas a una matriz (22,23).

Un soporte adecuado idealmente interacciona con el fotocatalizador de forma benéfica o por lo menos produce una disminución mínima de su actividad, ya que influye en la estabilidad y microestructura del TiO_2 y puede tomar parte en los mecanismos de reacción (1,24,25). En este sentido las arcillas son un material adecuado para actuar como soporte.

1.3 Arcillas

Las arcillas son cualquier sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y que consiste de un material granuloso muy fino, formado por partículas de tamaño inferior a 2 micras, y que se componen principalmente de silicatos de aluminio hidratados (silicoaluminatos hidratados). Es un material procedente de la descomposición de rocas originada en un proceso natural (26).

Las arcillas (o materiales arcillosos) pertenecen al grupo de los filosilicatos. Su estructura comprende tetraedros dispuestos en redes planas, cuyos vértices son compartidos con octaedros que se disponen apoyados en una de sus caras.

En la capa tetraédrica el catión dominante es Si^{4+} que puede estar sustituido por Al^{3+} y ocasionalmente por Fe^{3+} . La capa octaédrica puede ser representada como dos planos de iones oxígeno con empaquetamiento compacto, donde los cationes ocupan los huecos octaédricos. Los cationes pueden ser Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Otros elementos de transición, así como también litio, han sido identificados en los sitios catiónicos de las capas octaédricas. Los tetraedros comparten 3 de sus 4 vértices y los octaedros los 6 vértices. Las capas tetraédricas y octaédricas se acoplan compartiendo sus vértices y formando láminas que al repetirse componen la estructura cristalina (27,28).

Cuando una capa tetraédrica está unida a una octaédrica, se forman laminas 1:1. Cuando la capa octaédrica se encuentra entre dos tetraédricas, se tienen laminas 2:1 (figura 2).

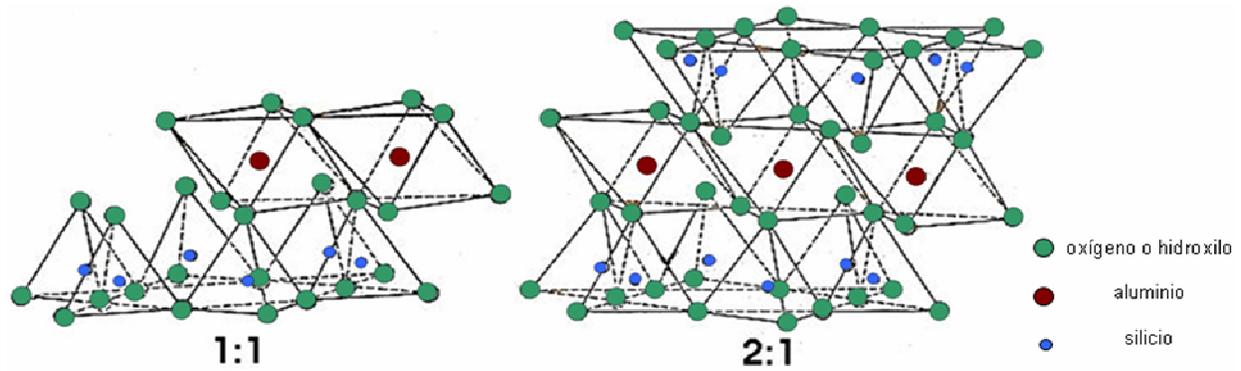


Figura 2. Estructura de arcillas tipo 1:1 y 2:1

Pueden ocurrir sustituciones isomórficas entre los cationes octaédricos y tetraédricos (27). Suelen ser entre cationes de distinta valencia, lo que origina desequilibrios eléctricos en la red y para compensarse entran otros iones que se sitúan entre las láminas 1:1 y mucho más frecuentemente entre las 2:1. Estos iones interlaminares pueden entrar hidratados en distinto grado, separando las capas, por lo que el espesor total oscila.

Las arcillas tienen un tamaño de grano pequeño, por lo cual pueden permanecer en suspensión por grandes periodos de tiempo. El resultado del tamaño de partícula es la alta área superficial que poseen. La expandibilidad es otra de las propiedades importantes de las arcillas, al igual que la carga superficial provocada por la combinación de enlaces rotos, los defectos de red y sustituciones catiónicas. Una implicación importante de esta propiedad es la adsorción de otras especies en la superficie de la arcilla (29).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general:

Desarrollar una tecnología de bajo costo para la síntesis de nano-TiO₂ soportado en arcillas y evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

2.2 Objetivos particulares:

- Efectuar la síntesis de nanopartículas de TiO₂ mediante la técnica sol-gel
- Incorporar el nano-TiO₂ en arcillas expandibles y no-expandibles y lograr su conversión a fase anatasa mediante el tratamiento hidrotérmico
- Caracterizar los materiales obtenidos, evaluando los cambios ocurridos en la superficie y estructura de las arcillas
- Cuantificar el TiO₂ incorporado en las arcillas, tanto en la superficie, como su cantidad total
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las arcillas modificadas con TiO₂ para la degradación de dos compuestos prueba: tolueno y d-limoneno. Comparar dicha actividad con la del TiO₂ comercial (P25).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

- Las arcillas caolinita (KGa-1b) de Washington County, Georgia, EUA y hectorita (SHCa-1) de San Bernardino County, California, EUA fueron adquiridas en el repositorio de la Sociedad de Arcillas (Clay Minerals Society).
- Para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 se utilizó tetraisopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) (97%) adquirido en Sigma-Aldrich, etanol absoluto (98%) de Riedel-Haen, ácido clorhídrico (G.R., 37%) de Aldrich y agua nanopura (conductividad 17.6 $\text{M}\Omega\text{-cm}$) obtenida mediante Barnstead Ultrapure Water System.
- En los experimentos fotocatalíticos se usaron como compuestos prueba tolueno (>99.5%) de Sigma-Aldrich, y d-limoneno ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, 1-metil-4-(1-metiletenil)-(S)-ciclohexeno) (96%) de Aldrich. Se ocupó acetona (grado CG) de B&J como disolvente.
- La actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos se comparó con la del TiO_2 comercial (P25) de Degussa, Alemania.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparación de nano-TiO₂

Las nanopartículas de TiO₂ se obtuvieron mediante el método sol-gel usando tetraisopropóxido de titanio (Ti(OC₃H₇)₄) como precursor. Primero, se preparó una mezcla de Ti(OC₃H₇)₄, HCl y H₂O, tal que la concentración final de Ti(OC₃H₇)₄ fuera de 0.4 M, pH=1.27 y la relación molar H₂O/ Ti(OC₃H₇)₄ igual a 0.82. La mezcla resultante no presentó indicios de turbidez. Posteriormente se realizó su dilución con etanol absoluto para obtener una concentración de Ti(OC₃H₇)₄ de 0.05 M.

3.2.2 TiO₂ soportado en arcillas

Las arcillas fueron prehumedecidas con agua nanopura durante 2 horas en una suspensión al 1% en peso que se dejó en agitación. Posteriormente se agregó el sol preparado en el paso anterior con Ti(OC₃H₇)₄ 0.05 M tal que el contenido de TiO₂ en la suspensión fuera de 70% en peso. La suspensión se agitó durante 24 horas, después de lo cual se centrifugó a 3800 rpm durante 10 minutos para separar el nanocomposito. La fase sólida se lavó tres veces con agua nanopura para eliminar el exceso de Ti(OC₃H₇)₄. El nanocomposito resultante se suspendió en una mezcla de agua:etanol 1:1 y se trató en una autoclave a 180°C durante 5 horas. Finalmente el nanocomposito se centrifugó a 3800 rpm por 15 minutos y se dejó secando en un horno a 60°C durante 3 horas.

3.2.3 Caracterización

La identificación de fases se realizó mediante difracción de rayos X (Philips PW 2400).

La morfología de las muestras se estudió con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 5600LV con monocromador de Cu).

La composición superficial se determinó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) (PHI 5400 con fuente de rayos X de Al).

La determinación del área superficial y tamaño de poro se realizaron con un analizador de adsorción superficial de gas (TriStar 3000, Micromeritics).

La determinación de titanio total en los nanocompositos se efectuó en muestras digeridas, por ICP-OES (espectrometría de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo) (Perkin Elmer Optima 5300 DV). Dos muestras de cada uno de los nanocompositos se disolvieron en una mezcla 3:1 de HF 29 M y HNO₃ 15 M en un digestor de Teflón calentando por 24 horas. Posteriormente las muestras fueron tratadas con 2 gotas de HNO₃ y 2 gotas de HClO₄, después de lo cual se agregó agua regia (3:1 HCl:HNO₃). Las muestras digeridas se secaron a 100°C hasta que la masa permaneciera constante y se enfriaron a temperatura ambiente. Después se agregó HNO₃ al 2% con trazas de HF, las muestras se volvieron a secar y después de enfriar se añadió HF al 0.1% para disolver completamente la fase sólida. Las muestras se analizaron por duplicado diluyendo 1:2 en el caso de caolinita-TiO₂ y 1:20 en el caso de hectorita-TiO₂. Para cada muestra se hicieron 5 réplicas y la determinación se llevó a cabo con un intervalo de confianza del 95%.

3.2.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica

La evaluación se realizó mediante ATR-FTIR (por sus siglas en inglés: Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy). La celda de flujo de ATR consiste de un cristal de ZnSe de 4 cm² cubierto por una tapa hermética con entrada y salida de flujo, que contiene una ventana de cuarzo. Las arcillas modificadas y el material de referencia fueron suspendidos en acetona; 1 a 2 ml de la suspensión resultante se depositó en la superficie del cristal de ZnSe y se dejó al aire hasta la evaporación completa de la acetona, formando una capa delgada de cada uno de los nanocompositos y el material de referencia. La masa de los fotocatalizadores en todos los casos se encontró en el rango de 10 a 30 mg.

Como compuestos prueba se seleccionaron el tolueno y el d-limoneno. El tolueno se aplicó directamente en la superficie del fotocatalizador, mientras que el d-limoneno se agregó en la suspensión del fotocatalizador en acetona. Para el tolueno, la celda se dejó herméticamente cerrada para evitar la rápida volatilización del compuesto. En el caso del d-limoneno se aplicó un flujo de aire de 2 mL/min para controlar la evaporación.

La irradiación se realizó con una lámpara UV de $\lambda_{\max}=360$ nm y una irradiancia de 1.4 mW/cm².

Los espectros IR se registraron antes y durante la irradiación en intervalos de tiempo de 2 a 20 minutos dependiendo del progreso de la reacción.

4. DISEÑO EXPERIMENTAL

Se seleccionaron dos arcillas: hectorita, tipo 2:1 (expandible) y caolinita, tipo 1:1 (no-expandible) con la finalidad de comparar el efecto del tipo de arcilla en la deposición del TiO_2 y posteriormente la actividad fotocatalítica de los materiales resultantes. Ambas arcillas están caracterizadas (30-32), contienen impurezas conocidas (calcita en el caso de la hectorita) y no requieren de un tratamiento previo.

Para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 se siguió una metodología reportada por Langlet y colaboradores (33). El $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)$ reacciona rápidamente con moléculas de agua formando un precipitado blanco, por lo tanto es importante controlar las reacciones de hidrólisis y condensación para obtener el producto deseado. Para evitar el uso de estabilizantes orgánicos se mantiene un pH ácido, ya que en medios ácidos existe repulsión electrostática entre especies cargadas positivamente, lo que minimiza la probabilidad de que se genere una reacción de policondensación.

Burgos y Langlet (34) establecen que las mejores condiciones para estabilizar la solución son:

$$\text{pH}=1.27; [\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)]=0.2 \text{ a } 0.4 \text{ M}; r_w=n\text{H}_2\text{O}/n\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)=0.82$$

Para soportar las nanopartículas en arcillas se empleó una concentración elevada de $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)$ para asegurar una incorporación significativa de TiO_2 . En experimentos preliminares se probaron concentraciones menores, sin embargo no se obtuvieron resultados satisfactorios.

La suspensión de la arcilla en agua debe tener una concentración muy baja (35). Previo a la adición de la solución sol-gel la arcilla se deja 2 horas en agua para que se hidrate y se expanda.

Posteriormente la suspensión de arcilla con $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)$ se deja en agitación 24 horas con la finalidad de que se lleve a cabo la deposición de nanopartículas de TiO_2 . Pasado el tiempo establecido se realizan tres lavados consecutivos con agua para remover el exceso de $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)$.

El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo para promover la cristalización de las partículas de TiO_2 y transformarlas a fase anatasa. Se usó una mezcla de agua-etanol de acuerdo a lo reportado por Langlet y colaboradores (36). El tiempo y temperatura del tratamiento hidrotérmico se seleccionó en base a resultados reportados por este grupo (36).

La caracterización se llevó a cabo con la ayuda de varias técnicas. La difracción de rayos X sirve para identificar las fases presentes en los nanocompositos al igual que determinar el espacio basal con la reflexión (0,0,1). Cuando el espacio interlaminar de la arcilla incrementa, ya sea debido a la hidratación o a la inserción de otro tipo de moléculas distintas al agua, lo mismo sucede con el espacio basal que incluye el espesor de la lámina de arcilla y el espacio interlaminar, por tanto todo incremento del espaciado basal se debe a cambios en la zona interlaminar de la arcilla. Esta técnica también provee información para identificar el estado cristalino del TiO_2 y determinar el tamaño de partícula con la ayuda de la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

donde d es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de onda de la radiación que en nuestro caso, al tratarse de una fuente de Cu, es de 1.5418 Å, θ es el ángulo de la difracción, k es la constante de Scherrer que toma un valor de 0.85, B es el ancho del pico a la altura media expresada en radianes. Para las nanopartículas de TiO₂ fase anatasa se tomo la reflexión 25.3° 2 θ .

Para la determinación del área superficial se uso el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) que se basa en la adsorción física del nitrógeno a la superficie del material. Para el análisis superficie/volumen de poro se aplico el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Un aumento en el área superficial del material con respecto a las arcillas originales indica una incorporación de TiO₂ ya sea entre las capas de silicatos de la arcilla o su deposición en la superficie. La porosidad no solo se debe a la incorporación de TiO₂ sino al cambio en la orientación de las capas de la arcilla que puede ocurrir en torno a la síntesis.

Mediante la microscopia electrónica de barrido evaluamos los cambios en la morfología de la arcilla producidos por la inserción de nanopartículas de TiO₂.

Para determinar el contenido total de titanio presente en el material las muestras deben ser completamente digeridas con una mezcla de ácidos. El HNO₃ usado con el HF o el HClO₄ proporciona una buena extracción de metales pero no disuelve completamente los silicatos, destruye la materia orgánica y disuelve todo el precipitado de metales

adsorbidos, a la vez que extrae en cierta cantidad metales de la malla del silicato (37). Con la mezcla de $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ se obtienen altas recuperaciones en la mayoría de los metales (38). Finalmente, el HF es indispensable para la descomposición de silicatos (39). Una vez que las muestras estén completamente digeridas, procede la determinación del titanio mediante ICP-OES.

También se determina el porcentaje de titanio superficial (mediante XPS) ya que el TiO_2 puede encontrarse tanto en el interior, como puede depositarse en la superficie de la arcilla.

Para el estudio de la actividad fotocatalítica se optó por la técnica ATR-FTIR ya que permite estudiar tanto la cinética de degradación de los compuestos prueba, como la aparición de los respectivos productos de manera simultánea. El accesorio ATR permite monitorear los cambios que ocurren directamente en la superficie del cristal de ZnSe que lo compone. Se seleccionaron dos compuestos prueba que son considerados contaminantes del aire (2).

Los espectros IR de los fotocatalizadores con los compuestos prueba adsorbidos presentaron tanto bandas de tolueno y d-limoneno respectivamente, como las del P25 y arcillas modificadas en cada caso. El P25 presenta una banda ancha en la región alrededor de 900 cm^{-1} debida a la vibración de alargamiento Ti-O, la caolinita- TiO_2 presenta bandas en la región $3750\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ debidas al alargamiento Al-OH y en la región $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ que se deben a la presencia de grupos Si-O, la hectorita- TiO_2

presenta bandas en 1200-1000 cm^{-1} . Estas señales corresponden al alargamiento asimétrico de grupos Si-O-Si. Para determinar la velocidad de la degradación de los compuestos prueba se seleccionaron bandas correspondientes a los compuestos sin interferencia de las señales provocadas por la presencia de los fotocatalizadores. Para el tolueno se seleccionó la banda de 3027 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de grupos Csp²-H. Para el d-limoneno se siguió el decaimiento de la intensidad de la banda localizada en 2917 cm^{-1} generada por la vibración de estiramiento de Csp³-H.

Cuando el d-limoneno se aplicó directamente en la superficie de la celda, tal que cubriera toda la película del fotocatalizador, la absorbancia sobrepasó los límites de detección, por lo tanto se decidió agregar este compuesto en la suspensión del fotocatalizador en acetona controlando de esta manera su concentración inicial. En cambio en caso del tolueno, la concentración inicial correspondió a una absorbancia menor a 1 y por lo tanto se decidió proceder aplicando el compuesto en la superficie de los respectivos fotocatalizadores.

Antes de encender la lámpara UV se tomaron espectros IR durante aproximadamente 30 minutos para observar y cuantificar la desaparición de los compuestos prueba debido a la evaporación y para permitir que se estableciera un equilibrio líquido-gas dentro de la celda.

La velocidad de desaparición del compuesto prueba adsorbido se puede expresar en función de su absorbancia (Abs) como la suma de su pérdida por evaporación y la pérdida por reacción con el fotocatalizador:

$$\frac{dAbs}{dt} = -v_{evaporacion} - v_{reaccion}$$

El primer término se puede expresar en forma simple como:

$$v_{evaporacion} = k_{evap} Abs$$

Pero la velocidad de reacción es más complicada, y se debe también considerar la presencia de un número limitado de sitios superficiales con los que el compuesto prueba puede reaccionar. La expresión de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para cinética heterogénea:

$$v_{reaccion} = \frac{k \cdot K \cdot Abs}{(1 + K \cdot Abs)}$$

sugiere dos comportamientos extremos:

- 1) cuando el compuesto prueba es el reactivo limitante, o bien porque su concentración es muy baja, o porque la constante de asociación K es muy chica. En este caso ($K Abs \ll 1$), la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del reactivo, llegando también a una expresión de pseudo-primer orden:

$$v_{reaccion} = k \cdot K \cdot Abs = k_{reac}^{(1)} Abs$$

donde la constante cinética medida ($k_{reac}^{(1)}$) es el producto de la constante cinética k y la constante de asociación (equilibrio) K . En este caso se llega a un resultado simple donde la constante observada como pendiente en un gráfico de

$\ln(\text{Abs}/\text{Abs}_0)$ en función del tiempo durante la irradiación es simplemente la suma de k_{evap} y $k_{\text{reac}}^{(1)}$.

- 2) El otro comportamiento extremo, corresponde a situaciones donde hay un exceso de compuesto prueba respecto del número de sitios superficiales en el fotocatalizador, es decir, ($K \text{ Abs} \gg 1$). En este caso, la expresión de L-H se reduce a:

$$v_{\text{reaccion}} = k = k_{\text{reac}}^{(0)}$$

En esta forma la reacción es de orden cero y la velocidad de reacción es constante e independiente de la concentración del compuesto prueba.

Analizando los resultados obtenidos, la cinética de la degradación del tolueno siguió el pseudo-primer orden, mientras que para el d-limoneno se observó una reacción de orden cero durante los primeros minutos luego de encender la lámpara UV debido a la alta concentración del compuesto en la superficie, y de pseudo-primer orden a tiempos largos. Solamente para P25 corresponde a una cinética de pseudo-primer orden desde el comienzo de la irradiación, debido probablemente a la mayor densidad de sitios activos en P25 respecto de las arcillas.

5. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA PRELIMINAR

Numerosos trabajos han reportado la síntesis de TiO_2 soportado en arcillas. Las condiciones de síntesis que determinan las características del producto final son: el tipo de arcilla, naturaleza y concentración de precursores de TiO_2 , condiciones de hidrólisis, velocidad de adición de los reactivos, polaridad de los disolventes, pH, tiempo y temperatura de secado y tratamiento térmico (35,40).

Como consideración general, en el trabajo de Romero y colaboradores (35) se concluye que el pH de la solución del precursor debe ser menor a 1.8 para evitar la precipitación del TiO_2 ; a mayor concentración de la especie de titanio se obtiene una mayor incorporación del TiO_2 en la arcilla; la suspensión de arcilla debe ser muy diluida (en todos los trabajos que se mencionan a continuación se prepara una suspensión de arcilla en agua al 1% en peso).

Comúnmente se usan arcillas de tipo esmectita (35) ya que son expandibles. Principalmente se usa la montmorillonita (40-53) y también otras arcillas, en menor grado, como son: saponita (41-42,49-50), mica (41-42,49,54), hectorita (40,49-50,53), laponita (50). No se encontraron trabajos que reporten el empleo de arcillas no-expandibles (por ejemplo, caolinita).

Para dicha síntesis existen dos métodos principales (35). El primero involucra la adición de TiCl_4 a HCl seguida de dilución con agua (47,55). Sin embargo como este método requiere de condiciones fuertemente ácidas, puede ocurrir la disolución de aluminio y silicio de la estructura de la arcilla (55-56).

El segundo método implica la hidrólisis de alcóxidos de titanio en HCl o ácido acético bajo condiciones ácidas más suaves que en el caso del primer método. Principalmente se usa el tetraisopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$). Los siguientes trabajos reportan la síntesis de TiO_2 soportado en arcillas hidrolizando $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ en CH_3COOH (41-42,46,49,54), $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ en HCl (40,43-46,52-53), en algunos de estos últimos el $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ se diluye con etanol absoluto o propanol previo a la hidrólisis. Mogyorósy y colaboradores (40) reportan la hidrólisis ácida del etóxido de titanio en HCl ; Zhu y colaboradores (50) realizan la hidrólisis ácida de $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ en presencia de un surfactante para promover la formación de una estructura altamente porosa.

Un método alternativo a los dos anteriores propone la formación del compuesto TiOSO_4 a partir de ácido metatitánico y ácido sulfúrico concentrado para su posterior hidrólisis y formación de un sol con el fin de incorporarlo en la arcilla (51).

El tratamiento térmico es un paso relevante en la síntesis (35). Los trabajos que no reportan ningún tipo de tratamiento hidrotérmico ni calcinación encuentran en el producto final una mezcla de fases de anatasa y rutilo (41,43) o, mediante la difracción de rayos X, no se detecta el TiO_2 (45) debido a su baja cristalinidad. Como para

propósitos de fotocatalisis se busca que el TiO_2 este en fase anatasa y sea altamente cristalino, los siguientes reportes mencionan un tratamiento hidrotérmico previo a la calcinación: Ooka y colaboradores (44) (donde se hace la comparación de muestras calcinadas con y sin tratamiento hidrotérmico y se concluye que este último es esencial para la formación de la fase anatasa), Shimizu y colaboradores (54) y Yoshida y colaboradores (48) (el tratamiento hidrotérmico contribuye al aumento de la cristalinidad del TiO_2), Zhu y colaboradores (50) y Jagtap y Ramaswamy (52). Los trabajos en los que solo se realiza la calcinación (40,42,46-47,49,51-53) no mencionan la fase en la que se encuentra el TiO_2 o reportan que se obtiene anatasa, sin embargo ésta no se deposita entre las capas de silicatos de la arcilla (42,52-53). Es común que la fase anatasa producida a partir de especies de titanio no se incorpore entre las láminas de la arcilla durante el tratamiento hidrotérmico (57) y se quede afuera de la estructura de la arcilla (58).

Langlet y colaboradores (36) estudiaron las condiciones de tratamiento hidrotérmico para la cristalización de TiO_2 sintetizado por el método sol-gel mediante hidrólisis ácida del $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ y encontraron que después de las primeras 5 horas de tratamiento a 140°C donde la cristalización es lenta y no hay crecimiento significativo del tamaño de grano, se obtiene fase anatasa cristalina. Al igual corroboraron que los vapores ricos en agua producen la delaminación de la película y por lo tanto las condiciones óptimas implican el uso de una mezcla etanol-agua. Un trabajo del mismo grupo (33) propone las condiciones de síntesis de TiO_2 que implementamos en el presente trabajo.

Para monitorear la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados la mayor parte de los trabajos se enfoca en la degradación de compuestos orgánicos en fase acuosa: ácidos carboxílicos (42,45), fenol (43,50), tricloroetileno (44), 2-propanol (45), hexaclorociclohexanos y bifenoles policlorados (54), 4-clorofenol (46), azul de metileno (47), ftalatos (48-49), diclorofenol (50), etc. Pocos trabajos han reportado estudios de la degradación de compuestos prueba en fase gas: Ooka y colaboradores (41) estudiaron la degradación de tolueno, tricloroetileno, etileno, etanol y Pichat y colaboradores (46) la del metanol.

Yoneyama y colaboradores (45), Shimizu y colaboradores (54), Pichat y colaboradores (46) y Belessi y colaboradores (53) mencionan que la actividad fotocatalítica del TiO_2 soportado en arcillas es superior a la del TiO_2 puro debido a una buena dispersión de TiO_2 y que la arcilla facilita la retención de contaminantes. Liu y colaboradores (47) y Zhu y colaboradores (50) encontraron que el TiO_2 soportado en arcillas es más efectivo que el P25 (TiO_2 comercial).

Hodgson y colaboradores (2) estudiaron la degradación por fotocatalisis heterogénea con TiO_2 de una mezcla sintética de contaminantes orgánicos volátiles presentes en edificios de oficinas que incluye, entre otros, tolueno y d-limoneno y encontraron que estos compuestos se degradan más lentamente que las especies polares (como alcoholes).

Strini y colaboradores (1) y Demeestere y colaboradores (59) usaron TiO_2 incorporado en materiales de construcción para degradar mezclas de contaminantes, entre ellos tolueno.

En vista de las aplicaciones potenciales de la fotocatalisis heterogénea la meta del presente trabajo es optimizar la actividad de TiO_2 soportándolo en arcillas que promuevan la adsorción de los contaminantes orgánicos, proponiendo una ruta de síntesis efectiva que requiera menores gastos que los procedimientos reportados.

6. REFERENCIAS

- (1) Strini, A., Cassese, S., Schiavi, L., 2005. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 61, 90-97.
- (2) Hodgson, A., Destailats, H., Sullivan, D., Fisk, W., 2007. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications. *Indoor Air* 17, 245-263.
- (3) Kim, S.B., Hwang, T.H., Hong, S.C., 2002. Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the glass-solid interface of a TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* 48, 437-444.
- (4) Tsoukleris, D.S., Maggos, T., Vassilakos, C., Falaras, P., 2007. Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO₂ embedded glass spherules. *Catalysis Today* 129, 96-101.
- (5) Peral, J., Ollis, D.F., 1992. Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation. *Journal of Catalysis* 136, 554-565.
- (6) Zhao, J., Yang, X., 2003. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* 38, 645-654.
- (7) Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G., Gaysse, C., 2000. Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. *Catalysis Today*, 63, 363-369.

- (8) Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., 1999. TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications. Ed. BKC, Tokio, Japón.
- (9) Canela, M., Alberici, R., Sofía, R., Eberlin, M., Jardim, W., 1999. Destruction of malodorous compounds using heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science and Technology* 33, 2788-2792.
- (10) Canela, M., Alberici, R., Jardim, W., 1998. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 112, 73-80.
- (11) Yumoto, H., Inoue, T., Li, S., Sako, T., Nishiyama, K., 1999. Application of ITO films to photocatalysis. *Thin Solid Films* 345, 38-41.
- (12) Hashimoto, K., Wasada, K., Osaki, M., Shono, E., Adachi, K., Toukai, N., Kominami, H., Kera, Y., 2001. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere. *Applied Catalysis B: Environmental* 30, 429-436.
- (13) Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004, 1998.
- (14) Herrmann, J.-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129.
- (15) Serpone, N., Emeline, A., 2002. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy* 4, 91-131.

- (16) Maruthamuthu, P., Gurunathan, K., Subramanian, E., Ashokkumar, M., 1991. Photocatalytic activities of Bi_2O_3 , WO_3 , and Fe_2O_3 : an assessment through decomposition of peroxomonosulfate in visible radiation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 64, 1933-1937.
- (17) Xia, H., Zhuang, H., Zhang, T., Xiao, D., 2008. Visible-light-activated nanocomposite photocatalyst of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$. *Materials Letters* 62, 1126-1128.
- (18) Hager, S., Bauer, R., Kudielka, G., 2000. Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium oxide. *Chemosphere* 41, 1219-1225.
- (19) Valverde Villareal, J.L., Pérez De-Gregorio Capella, J.J., 2002. *Manual de toxicología medioambiental forense*. Ed. Centro de Estudios Ramon Areces, S.A., Madrid, España.
- (20) Smart, L., Moore, E., 1995. *Química del estado sólido, una introducción*. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, E.U.A.
- (21) Schwarz, J., Putyera, K., Contescu, C., 2004. *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Ed. Marcel Dekker Publishers, New York, E.U.A.
- (22) Sanchez, B., Coronado, J. M., Candal, R., Portela, R., Tejedor-Tejedor, I., Anderson, M. A., Tompkins, D. T., Lee, T., 2006. Preparation of TiO_2 coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. *Applied Catalysis B - Environmental* 66, 295-301.

- (23) Portela, R., Sanchez, B., Coronado, J. M., Candal, R., Suarez, S., 2007. Selection of TiO₂-support: UV-transparent alternatives and long-term use limitations for H₂S removal. *Catalysis Today* 129, 223-230.
- (24) Puzenat, E., Pichat, P., 2003. Studying TiO₂ coating on silica-covered glass by O₂ photosorption measurements and FTIR-ATR spectrometry. Correlation with the self-cleaning efficacy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 160, 127-133.
- (25) Keller, N., Rebmann, G., Barraud, E., Zahraa, O., Keller, V., 2005. Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support. *Catalysis Today* 101, 323-329.
- (26) Dominguez, J.M., Schifter, I., 1992. *Las arcillas: el barro noble*. Ed. Fondo de la Cultura Económica, México DF, México.
- (27) Meunier, A., 2005. *Clays*. Ed. Springer, Berlin, Germany.
- (28) Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Ed. Oxford University Press, New York, E.U.A.
- (29) Parker, A., Rae, J.E., 1998. *Environmental interactions of clays. Clays and the environment*. Ed. Springer, Berlin, Germany.
- (30) Mermut, A.R., Cano, A.F., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals* 49, 381-386.

- (31) Guggenheim, S., Koster van Groos, A.F., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: thermal analysis. *Clays and Clay Minerals* 49, 433-443.
- (32) Chipera, S.J., Bish, D.L., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals* 49, 398-409.
- (33) Langlet, M., Jenouvrier, P., Kim, A., Manso, M., Trejo Valdez, M., 2003. Functionality of aerosol-gel deposited TiO₂ thin films processed at low temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26, 759-763.
- (34) Burgos, M., Langlet, M., 1999. The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study. *Thin Solid Films* 349, 19-23.
- (35) Romero, A., Dorado, F., Asencio, I., García, P.B., Valverde, J.L., 2006. Ti-pillared clays: synthesis and general characterization. *Clays and Clay Minerals* 54, 737-747.
- (36) Langlet, M., Kim, A., Audier, M., 2002. Sol-gel preparation of photocatalytic TiO₂ films on polymer substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 25, 223-234.
- (37) Aghemian, H., Chau, A.S.Y., 1976. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *The Analyst* 101, 761-767.
- (38) Caravajal, G.S., Mahan, K.I., Goforth, D., Leyden, D.E., 1983. Evaluation of methods based on acid extraction and atomic absorption spectrometry for

multielement determinations in river sediments. *Analytica Chimica Acta* 147, 133-150.

- (39) Loring, H.D., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* 32, 235-383.
- (40) Mogyorósy, K., Dékány, I., Fendler, J.H., 2003. Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles. *Langmuir* 19, 2938-2946.
- (41) Ooka, C., Yoshida, H., Suzuki, K., Hattori, T., 2004. Effect of surface hydrophobicity of TiO₂-pillared clay on adsorption and photocatalysis of gaseous molecules in air. *Applied Catalysis A: General* 260, 47-53.
- (42) Kaneko, T., Shimotsuma, H., Kajikawa, M., Hatamachi, T., Kodama, T., Kitayama, Y., 2001. Synthesis and photocatalytic activity of titania pillared clays. *Journal of Porous Materials* 8, 295-301.
- (43) Kun, R., Mogyorósy, K., Dékány, I., 2006. Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science* 32, 99-110.
- (44) Ooka, C., Akita, S., Ohashi, Y., Horiuchi, T., Suzuki, K., Komai, S., Yoshida, H., Hattori, T., 1999. Crystallization of hydrothermally treated TiO₂ pillars in pillared montmorillonite for improvement of the photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry* 9, 2943-2952.

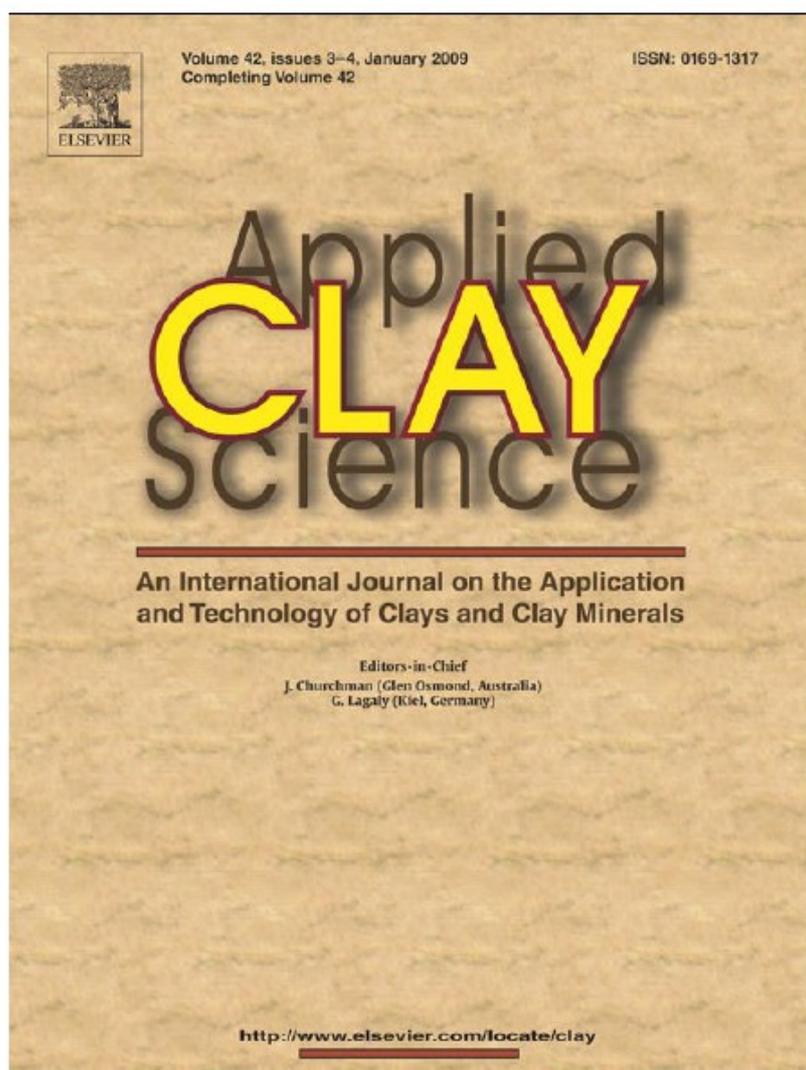
- (45) Yoneyama, H., Haga, S., Yamanaka, S., 1989. Photocatalytic activities of microcrystalline TiO₂ incorporated in sheet silicates of clay. *Journal of Physical Chemistry* 93, 4833-4837.
- (46) Pichat, P., Khalaf, H. Tabet, D., Houari, M., Saidi, M., 2005. *Environmental Chemistry Letters* 2, 191-194.
- (47) Liu, J., Li, X., Zuo, S., Yu, Y., 2007. Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO₂ nanoparticles/montmorillonite composites. *Applied Clay Science* 37, 275-280.
- (48) Yoshida, H., Kawase, T., Miyashita, Y., Murata, C., Ooka, C., Hattori, T., 1999. Effect of hydrothermal treatment of titania-pillared monmorillonite for photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in water. *Chemistry Letters* 28, 715-716.
- (49) Ooka, C., Yoshida, H., Suzuki, K., Hattori, T., 2004. Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water. *Microporous and Mesoporous Materials* 67, 143-150.
- (50) Zhu, H., Li, J., Zhao, J., Churchman, G., 2005. Photocatalysts prepared from layered clays and titanium hydrate for degradation of organic pollutants in water. *Applied Clay Science* 28, 79-88.
- (51) Binitha, N., Sugunan, S., 2006. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. *Microporous and Mesoporous Materials* 93, 82-89.

- (52) Jagtap, N., Ramaswamy, V., 2006. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. *Applied Clay Science* 33, 89-98.
- (53) Belessi, V., Lambropoulou, D., Konstantinou, I., Katsoulidis, A., Pomonis, P., Petridis, D., Albanis, T., 2007. Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 292-299.
- (54) Shimizu, K., Murayama, H., Nagai, A., Shamada, A., Hatamachi, T., Kodama, T., Kitayama, Y., 2005. Degradation of hydrophobic organic pollutants by titania pillared fluorine mica as a substrate specific photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 55, 141-148.
- (55) Bernier, A., Amaiai, L., Grange, P., 1991. Synthesis and characterization of titanium pillared clays. Influence of the temperature of preparation. *Applied Catalysis* 77, 269-281.
- (56) Yamanaka, S., Nishihara, T., Hattori, M., Suzuki, Y., 1987. Preparation and properties of titania pillared clay. *Materials Chemistry and Physics* 17, 87-101.
- (57) Yamanaka, S., Inouoe, Y., Hattori, M., Okumura, F., Yoshikawa, M., 1992. Preparation and properties of clays pillared with silica-titania sol particles. *Bulletin of Chemical Society of Japan* 65, 2494-2500.
- (58) Brindley, G.W., Brown, G., 1980. Crystal structures of clay minerals and their identification. *Associated minerals, Miner. Soc., London.*

- (59) Demeestere, K., Dewulf, J., De Witte, B., Beeldens, A., Van Langenhove, H., 2008. Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂. *Building and Environment* 43, 406-414.

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

“Synthesis of hectorite-TiO₂ and kaolinite-TiO₂ nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants”





Synthesis of hectorite–TiO₂ and kaolinite–TiO₂ nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants

Daria Kibanova^{a,b}, Martin Trejo^a, Hugo Destailats^{c,d,*}, Javiera Cervini-Silva^{b,e,*}

^a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico

^b Instituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico

^c Lawrence Berkeley National Laboratory, Environmental Energy Technologies Division, United States

^d Arizona State University, Department of Civil and Environmental Engineering, United States

^e NASA Astrobiology Institute, United States

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 November 2007

Received in revised form 12 March 2008

Accepted 16 March 2008

Available online 1 April 2008

Keywords:

Photocatalysis

Clays

Hectorite

Kaolinite

VOCs

Toluene

d-limonene

Titania

Indoor pollutants

ABSTRACT

We studied the synthesis and photocatalytic activity of small-sized TiO₂ supported on hectorite and kaolinite. Deposition of TiO₂ on the clay mineral surface was conducted by using a sol–gel method with titanium isopropoxide as precursor. Anatase TiO₂ particles formation was achieved by hydrothermal treatment at 180 °C. Material characterization was conducted using XRD, SEM, XPS, ICP-OES, BET and porosimetry analysis. Efficiency in synthesizing clay–TiO₂ composites depended strongly on the clay mineral structure. Incorporation of anatase in hectorite, an expandable clay mineral, was found to be very significant (>36 wt.% Ti) and to be followed by important structural changes at the clay mineral surface. Instead, no major structural modifications of the clay were observed for kaolinite–TiO₂, as compared with the untreated material. Photocatalytic performance of clay–TiO₂ composites was evaluated with ATR-FTIR following the oxidation of adsorbed toluene and d-limonene, two model air pollutants. In either case, the photocatalytic removal efficiency of these hydrophobic substrates by the synthesized clay–TiO₂ composites was comparable to that observed using pure commercial TiO₂ (Degussa P25).

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heterogeneous photocatalytic oxidation of pollutants over TiO₂ surfaces has been widely employed for air and water remediation due to its effectiveness, lack of toxicity and low cost (Ollis and Al-Ekabi, 1993; Hoffmann et al., 1995; Pichat, 2003). TiO₂-based photocatalysts are being increasingly used for indoor air cleaning in commercial applications (Hodgson et al., 2007), and are being tested as additives of cementitious building materials because of their self-cleaning properties and urban depollution potential (Strini et al., 2005). In this light, it becomes of interest to develop novel materials with enhanced photocatalytic performance for the removal of airborne organic pollu-

nants. It is particularly critical to improve the degradation of hydrophobic compounds such as aromatic and aliphatic hydrocarbons, for which bare TiO₂ was shown to be less effective than for polar species (e.g., alcohols) (Hodgson et al., 2007).

In aqueous dispersions, clays have been used in combination with TiO₂ photocatalytic degradation to enhance the removal of organic pollutants (Mogyorósi et al., 2002). Intercalation of TiO₂ nanoparticles in the clay mineral structure is envisioned to entail benefits on the photocatalytic yields, providing resistance to aggregation. By hosting organic solutes and ensuring their effective interaction with TiO₂ particles and active oxidants generated upon light absorption, clay–TiO₂ composites can lead to increased photocatalytic activity (Yoneyama et al., 1989; Kaneko et al., 2001; Mogyorósi et al., 2003; Kun et al., 2006). Photocatalytic activity of TiO₂-pillared clays has been reported in aqueous solution, but few studies evaluated the degradation of gaseous substances (Ooka et al., 2004; Pichat et al., 2005).

In this paper we describe the synthesis and characterization of small-sized TiO₂ particles supported on two different clay minerals using a novel method under mild conditions, which does not require stabilizing agents nor clay calcination. We performed a preliminary

* Corresponding authors. Cervini-Silva is to be contacted at Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04150, México City, Mexico. Tel.: +52 55 5622 4336; fax: +52 55 5616 2145. Destailats, Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, MS 70-108B, Berkeley, California 94720, United States. Tel.: +1 510 486 5897; fax: +1 510 486 7303.

E-mail addresses: HDestailats@lbl.gov (H. Destailats), jcervini@igg.unam.mx (J. Cervini-Silva).

evaluation of their photocatalytic efficiency for the removal of two model hydrophobic VOCs, which are commonly present in indoor air: toluene and *D*-limonene ($C_{10}H_{16}$, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-(S)-cyclohexene). The photocatalytic performance of clay-TiO₂ composites was compared with that of a standard material (Degussa P25 TiO₂).

2. Experimental

2.1. Materials

Kaolinite (KGa-1b) from Washington County, Georgia, USA and hectorite (SHCa-1) from San Bernardino County, California, USA, were purchased from the Source Clays Repository of the Clay Minerals Society (Washington, DC) and have been characterized previously (Mermut and Cano, 2001). Both clay minerals were used as received. Tetraisopropoxide Ti(OC₃H₇)₄ (97%) was purchased from Sigma-Aldrich (USA), absolute ethanol (≥98%) from Riedel-de Haen (Switzerland), hydrochloric acid (reagent grade, 37%) from Aldrich (USA). All stock solutions were prepared using nanopure water (Barnstead ultrapure water system, 17.6 MΩ-cm). For the photocatalytic experiments toluene (Sigma-Aldrich, >99.5%) and *D*-limonene (Aldrich, 96%) were used as model reactants without further purification. Acetone (GC grade, B&J) was used as solvent. The photocatalytic performance of the samples was compared to that of TiO₂ (P25) from Degussa (Germany).

2.2. Sample preparation

2.2.1. TiO₂ sol stock dispersion

A TiO₂ sol stock dispersion was prepared by mixing titanium tetraisopropoxide, Ti(OC₃H₇)₄, with hydrochloric acid, nanopure water and absolute ethanol, as reported elsewhere (Langlet et al., 2003). This sol dispersion showed the following characteristics: a Ti(OC₃H₇)₄ concentration $C = 0.4$ M, a H₂O/Ti(OC₃H₇)₄ molar ratio of 0.82, and a pH = 1.27. For preparation of nanocomposites, the TiO₂ stock dispersion was diluted with absolute ethanol to give a 0.05 M concentration of Ti(OC₃H₇)₄.

2.2.2. Clay-supported TiO₂

A clay-water dispersion (1% w/w) was stirred for 2 h. An aliquot of TiO₂ sol was added to the dispersion, to obtain a final TiO₂ content of 70% w/w. The slurry was stirred for 24 h. The resulting dispersion was centrifuged at 3800 rpm for 10 min. The solid phase was washed with nanopure water followed by triplicate centrifugation. The resulting clay-TiO₂ composite was dispersed in a 1:1 water: ethanol solution, prior to hydrothermal treatment in an autoclave at 180 °C for 5 h. The product was centrifuged once again at 3800 for 15 min, and oven-dried at 60 °C for 3 h.

2.3. Characterization

The samples were analyzed using a Phillips PW2400 wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer. Sample morphology was studied using a scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 5600LV, equipped with Noarn analytical system and a Cu K α monochromator from a Phillips (X'Pert) diffractometer. Surface elemental composition was obtained by X-ray photoelectron spectrometry (XPS) (PHI 5400 with Al X-ray source) performed on pellets prepared with each of the synthesized composites, as well as the reference material (P25). N₂-BET and pore size distribution analysis of native and modified clays and of P25 was carried out using a surface gas adsorption analyzer (TriStar 3000, Micromeritics).

Total (bulk) Ti content in the kao-TiO₂ and hecto-TiO₂ samples was determined in digested samples by Inductive Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) analysis with a Perkin Elmer Optima 5300 DV. Two samples of kao-TiO₂ and two samples of hecto-TiO₂ were digested in a 3:1 mixture of 29 M HF and 15 M HNO₃ in Teflon digestion cups by heating on a hot plate for 48 h. Samples were dried down and treated with ~2 drops of HNO₃ and then 2 drops of HClO₄. Samples were then treated with aqua regia (3:1 HCl+HNO₃). Digested samples were then dried in oven to constant mass at 100 °C and cooled to room temperature in a desiccator. Upon cooling, 2% HNO₃ with trace HF were added, dried a second time, and after cooling 0.1% HF was added to completely dissolve the samples. Duplicate samples were used for ICP-OES (Inductive Coupled Plasma-Optical

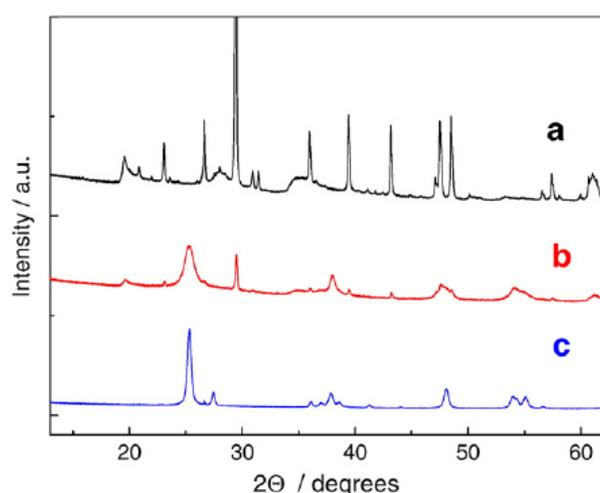


Fig. 2. XRD patterns of (a) hectorite; (b) hecto-TiO₂; (c) P25.

Emission Spectroscopy) by dilution ~1:2 for kao-TiO₂ and ~1:20 for hecto-TiO₂. Each sample was analyzed using 5 replicates, and the relative standard deviation was at 2% and less, indicating the results being in the 95% confidence interval.

2.4. Evaluation of photocatalytic activity

The photocatalytic activity of the clay-TiO₂ composites and P25 was evaluated using Attenuated Total Reflection Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), following a method described for aqueous systems (Mendive et al., 2001). The ATR flow cell used in this study (illustrated in Fig. 1) consisted on a flat 4-cm² ZnSe crystal covered by an airtight enclosure provided with a quartz window. A thin layer of each tested material was deposited on the surface of the ATR crystal by applying 1–2 mL of a suspension of the photocatalyst in acetone, and allowing for complete evaporation of the solvent. The amount of photocatalyst used in each study was determined gravimetrically with a precision of 1–5%. The films mass was typically between 10 and 30 mg, corresponding to estimated average film thickness of 3–6 μm. Toluene and *D*-limonene were used as test compounds in the determination of the photocatalytic removal efficiency of the clays. Toluene was applied directly on the surface of the film, while *D*-limonene was mixed with the suspension of the photocatalyst in acetone. In the case of toluene, the film was irradiated under static ambient air (RH ~40%). For *D*-limonene, a 2 mL/min flow of ambient air was circulated over the film before and during UV irradiation. Irradiation of the samples was performed with a longwave UV light ($\lambda_{max} = 360$ nm) with an irradiance on the film surface of 1.4 mW cm⁻². FTIR spectra were collected using a Nicolet Magna 760 spectrophotometer with a MCT-A detector and a KBr beamsplitter, in the range 4000–650 cm⁻¹. Spectra of surface-bound species were collected before and during irradiation at time intervals of 2–20 min. FTIR signatures corresponding to toluene and *D*-limonene were used to determine their photocatalytic surface depletion rate. Quantitative analysis of toluene surface concentration during irradiation was carried out at 3027 cm⁻¹, without interference from other matrix bands. For *D*-limonene, the band at 2917 cm⁻¹ was chosen to monitor its depletion from the surfaces due to photocatalytic oxidation.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Fig. 2 show XRD patterns for the hectorite samples. Spectra for hecto-TiO₂ (Fig. 2b) exhibited characteristic reflections of anatase (γ -TiO₂,

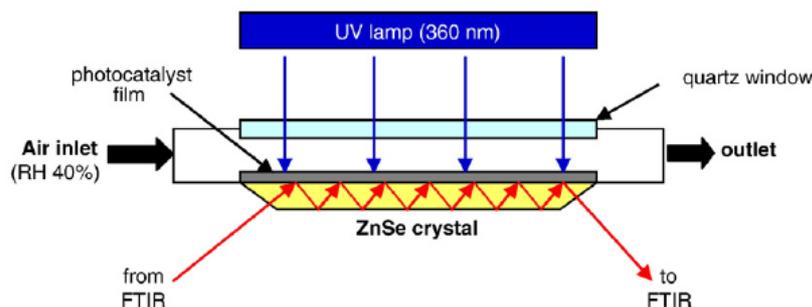


Fig. 1. ATR-FTIR photocatalytic flow reactor.

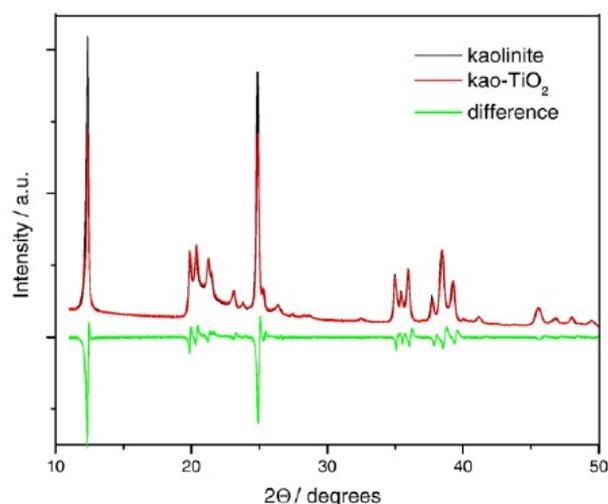


Fig. 3. XRD patterns of kaolinite, kao-TiO₂ and their difference.

namely, 25.3°, 37.9°, 47.6°, 54.8° 2θ, same as P25 (Fig. 2c), in comparison with hectorite (Fig. 2a). Also the presence of calcite as a common impurity was observable in (Fig. 2b) (2θ=29.4°) while the clay mineral pattern decreased in intensity. Diffractograms of the kaolinite samples are shown in Fig. 3. By contrast with hectorite, reflections of anatase in the kao-TiO₂ sample, were not well-defined and superimposed with the typical kaolinite reflections. Changes in the kaolinite pattern before and after the insertion of TiO₂ are evident (Fig. 3), but the incorporation of anatase is not indicated. The basal spacing of the original and modified clay minerals did not show significant changes indicating that the TiO₂ nanoparticles are not situated in the clay interlayer space. The basal spacing value for both native and modified samples were 14 Å and 7.1 Å for hectorite and kaolinite, respectively.

The temperature of 180 °C involved in the synthesis did not modify the native clay mineral structure (González Jesús et al., 2000; Guggenheim and Koster van Groos, 2001). Instead, temperatures in excess of 900 °C would be required to produce any irreversible change (Dubois et al., 1995;

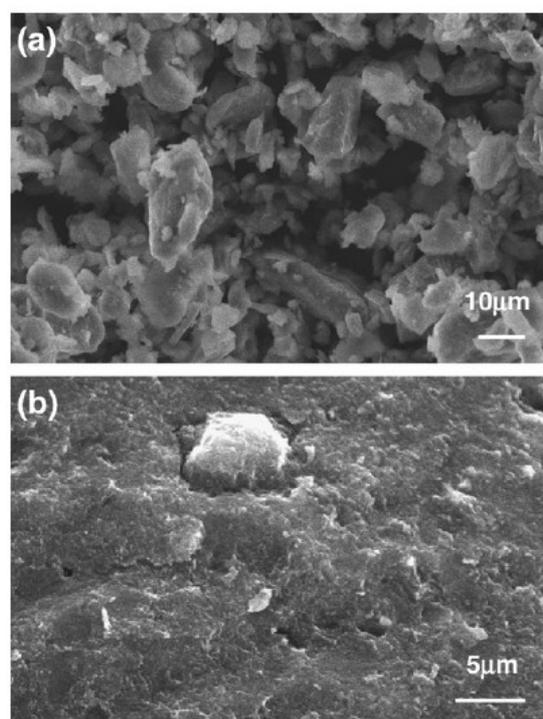


Fig. 4. SEM images: (a) hectorite; (b) hecto-TiO₂.

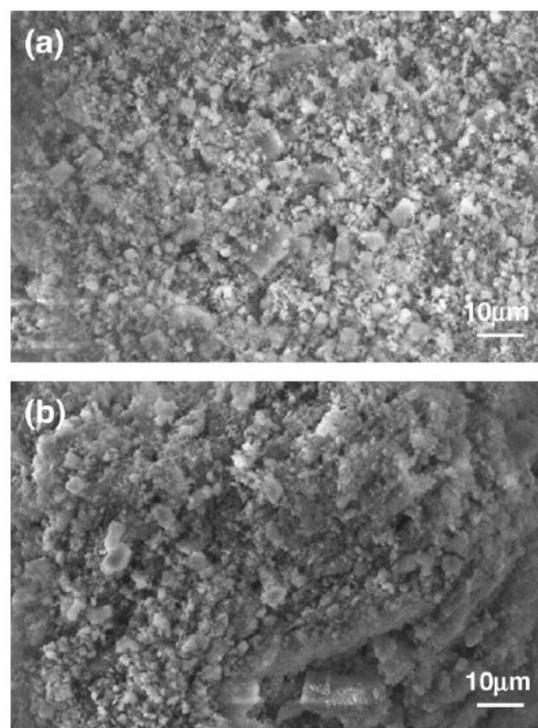


Fig. 5. SEM images: (a) kaolinite; (b) kao-TiO₂.

Murad, 2003). Therefore the prepared clay-TiO₂ composites were compared to the native clay minerals without further thermal treatment.

Fig. 4 shows SEM images of the hectorite samples before and after TiO₂ addition. Images indicate changes in surface morphology after treatment, in consistency with TiO₂ incorporation into the clay mineral aggregates. No changes were observed for the kaolinite samples (Fig. 5).

EDS analysis conducted on the surface of hecto-TiO₂ and kao-TiO₂ revealed the presence of Si, Ti, O, Mg, Ca atoms, and O, Si, Al, Ti atoms, respectively. Because surface heterogeneity was evident, no attempts of obtaining quantitative information of surface composition were made.

Table 1
Characterization and photocatalytic performance of clay-TiO₂ composites, P25 (reference) and native clay minerals

	Hecto-TiO ₂	Kao-TiO ₂	P25	Hectorite	Kaolinite
TiO ₂ size (nm)	9.6	n.d. ^a	17.4	–	–
BET surface area (m ² g ⁻¹)	139.5	15.9	60.7	59.9	12.5
Average pore volume (cm ³ g ⁻¹)	0.457	0.670	0.308	0.105	0.091
Average pore width (nm)	10.5–11.0	125–136	19.5–21.4	11.4–13.1	25.2–27.4
Ti content (wt.%)	36.4 ± 1.6	1.72 ± 0.07	59.9 ^b	0.039 ± 0.005 ^c	1.674 ± 0.004 ^c
Surface elemental composition by XPS (%)	O 67.5 Al 16.7 Mg 5.9 Si 5.5 Ti 2.7 Ca 1.6	O 71.8 Al 17.7 Si 9.5 Ti 1.0	O 79.6 Ti 20.4	n.d.	n.d.
Oxidation rate per film mass 10 ³ × k/m (min ⁻¹ mg ⁻¹)	0.709 (T) 1.04 (L)	0.677 (T) 0.590 (L)	0.639 (T) 1.33 (L)	No reaction	0.108 (L)
Oxidation rate per TiO ₂ mass 10 ³ × k/m' (min ⁻¹ mg ⁻¹)	1.16 (T) 1.71 (L)	23.6 (T) 20.5 (L)	0.639 (T) 1.327 (L)	No reaction	3.86 (L)

n.d.: not determined; T: results for toluene; L: results for d-limonene.

^a Due to poor XRD resolution.

^b Stoichiometric value.

^c Mermut and Cano, 2001.

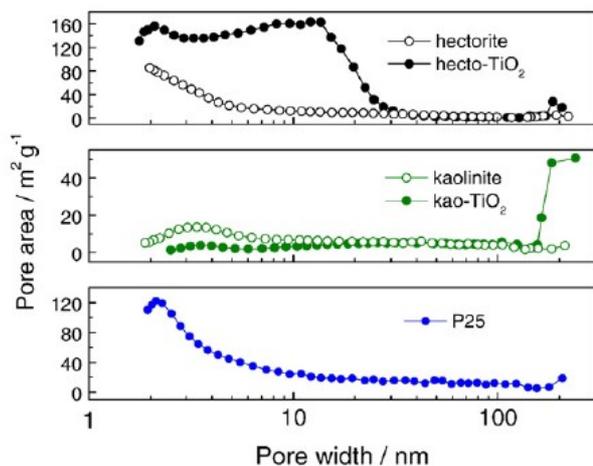


Fig. 6. Pore area distribution. (a) hectorite and hecto-TiO₂; (b) kaolinite and kao-TiO₂; (c) P25.

3.2. Bulk and surface TiO₂ composition

Bulk Ti concentration data indicated significant anatase incorporation into hectorite, but not into kaolinite, for which Ti levels were comparable before and after TiO₂ addition (Table 1). As determined by XPS, surface Ti in hecto-TiO₂ and kao-TiO₂ were found to be 2.7% and 1% (atomic ratio), respectively.

3.3. BET and porosimetry analysis

In the case of hectorite, TiO₂ deposition contributed to a ~130% increase of the specific BET surface area and the surface area of hecto-TiO₂ was much larger than that determined for P25. By contrast, the specific surface area of kaolinite was relatively small, and only increased by ~30% after TiO₂ deposition. BJH-pore area distribution changes upon TiO₂ deposition are shown in Fig. 6 and Table 1. For hectorite, most of the new specific pore surface corresponded to the smallest pores (below 30 nm, with a significant fraction below 10 nm). For kao-TiO₂ most of the new pore surface

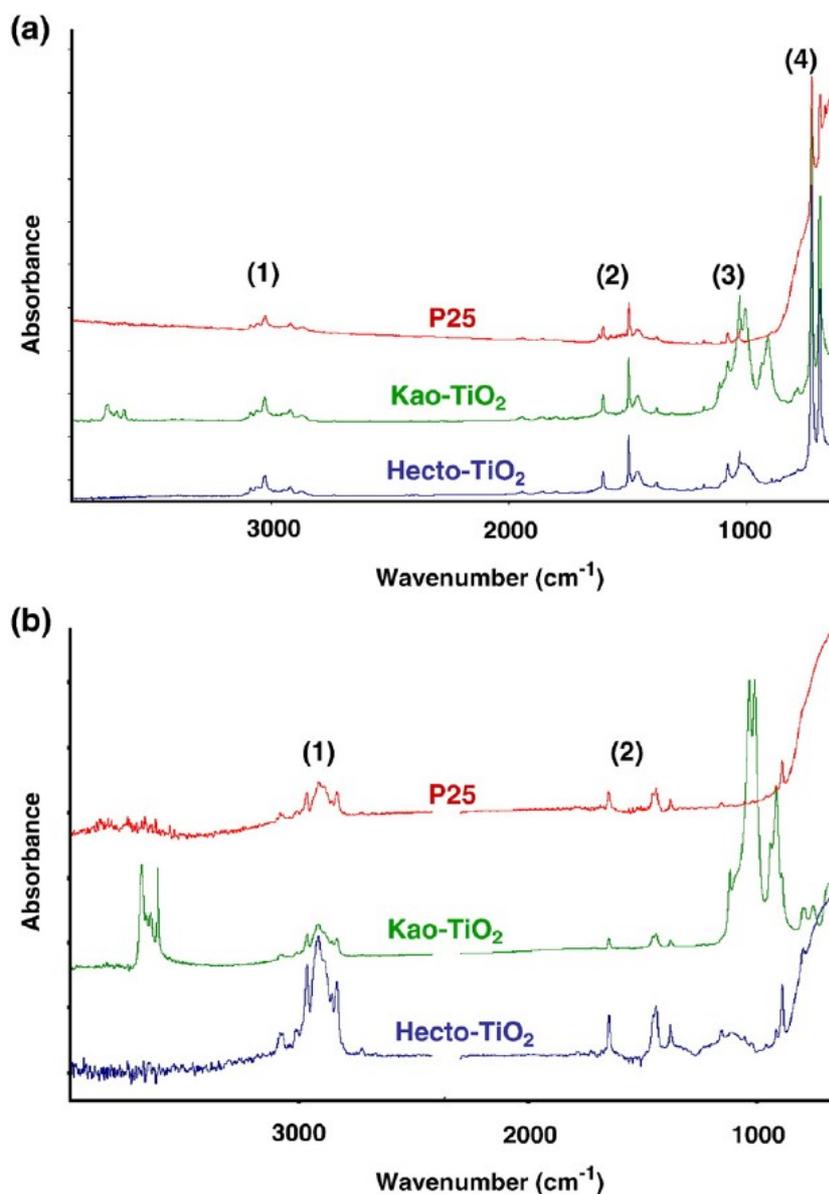


Fig. 7. ATR-FTIR spectra corresponding to (a) toluene and (b) D-limonene adsorbed on P25, kao-TiO₂ and hecto-TiO₂ films.

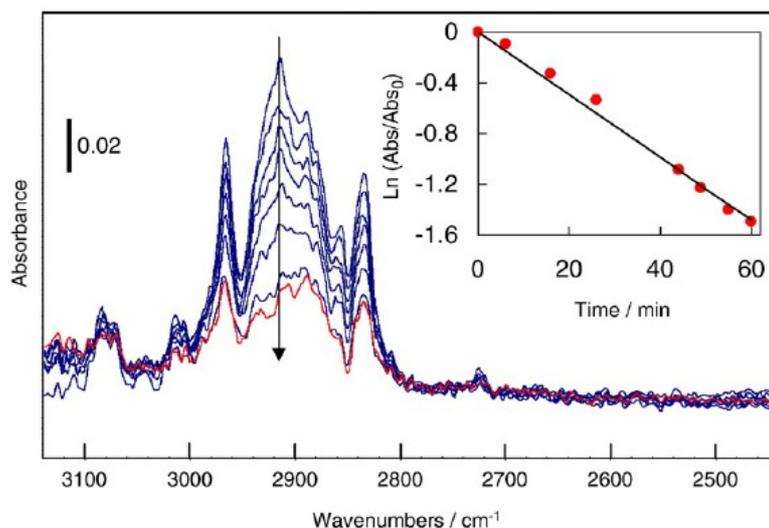


Fig. 8. Spectra of *D*-limonene adsorbed on hecto-TiO₂ during UV irradiation. On the inset: time-dependent absorbance changes at 2917 cm⁻¹.

area generated during the synthesis was related to the larger pores (> 100 nm).

3.4. Photocatalytic activity

3.4.1. FTIR spectra of toluene

The initial FTIR spectra of toluene and *D*-limonene adsorbed on each of the studied photocatalysts is shown in Fig. 7. In Fig. 7a, we illustrate characteristic bands for toluene at (1) 3100–2800 cm⁻¹, (2) 1700–1400 cm⁻¹, (3) 1100–1000 cm⁻¹, and (4) 750–680 cm⁻¹ assigned to alkyl and aromatic C–H stretching vibration, C–C stretching mode of the aromatic ring, C–H in-plane bending, and C–H out of plane bending vibrations, respectively.

Toluene spectra adsorbed on P25 film showed bands corresponding to toluene exclusively, and a broad absorption band of P25 below 900 cm⁻¹. Similar features were observed for toluene adsorbed on hecto-TiO₂, where the broad signal at 1000–1200 cm⁻¹ corresponds to absorbance of the silicate framework. Samples of kao-TiO₂ showed intense kaolinite bands in the regions 3750–3600 cm⁻¹ and 1200–

900 cm⁻¹, the latter as in hectorite corresponding to the asymmetric stretching vibration of Si–O–Si groups.

3.4.2. FTIR spectra of *D*-limonene

The characteristic bands are at (1) 3000–2800 cm⁻¹ and (2) 1700–1300 cm⁻¹ corresponding to C–H stretching, and C–C stretching and C–H bending vibrations, respectively (Fig. 7b). Fig. 8 exemplifies spectral changes occurring due to irradiation of *D*-limonene adsorbed onto hecto-TiO₂ surfaces.

3.4.3. Photooxidation of toluene and *D*-limonene

The observed pseudo-first order photooxidation rate constants normalized with the film mass (k/m) and with the TiO₂ mass (k/m'), were calculated from the time-dependent concentration changes of each material, and are listed in Table 1. The latter shows clearly that, in the case of kaolinite composites, a small proportion of TiO₂ caused the largest relative effect. The reaction kinetics depended on the initial concentration of analyte. For the case of *D*-limonene, since the initial concentration was higher, the kinetics was initially of zeroth-order,

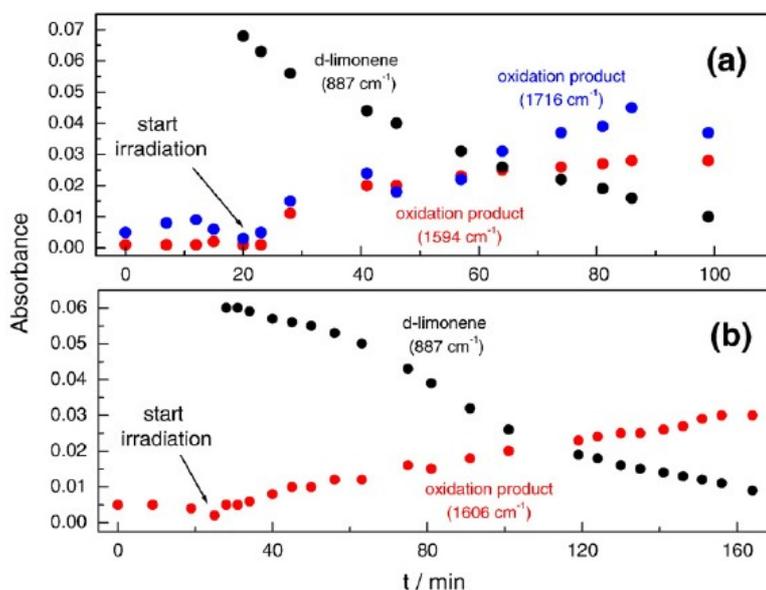


Fig. 9. Time-dependent changes in the spectra of *D*-limonene and its surface-bound oxidation products adsorbed to (a) P25 film; (b) hecto-TiO₂ film.

then of pseudo-first order. For toluene, only pseudo-first order kinetics was observed. Data reported in Table 1 correspond to pseudo-first order rates for both compounds. Growth of new FTIR signatures corresponding to formation of surface-bound α -limonene oxidation products was observed in the range 1720–1590 cm^{-1} (Fig. 9). Absorption at 1716 cm^{-1} likely corresponded to the formation of a surface-bound oxidation byproduct containing a C=O group, and signals near 1600 cm^{-1} to byproducts containing carboxylate groups. The relative intensity of these byproduct signals varied between P25 and clay-TiO₂ substrates, suggesting that reaction mechanisms and product stability were different in each case. The ATR-FTIR method used in this study did not allow observing the spectral signature of volatile oxidized species such as formaldehyde or CO₂ (a mineralization product), which do not remain adsorbed onto the photocatalyst film. Benzaldehyde has been reported as one of the primary products of photocatalytic oxidation of toluene (d'Hennezel et al., 1998; Disdier et al., 2005). However, our method did not allowed to detect surface-bound benzaldehyde, if this byproduct was formed during reaction of toluene.

It is worth noting that IR signatures corresponding to the clay minerals functional groups remained unchanged over the course of the experiment. In contrast, intensity of the IR characteristic bands of toluene or α -limonene decreased as a function of irradiation time.

4. Conclusions

The efficiency in synthesizing clay-TiO₂ composites depended on the clay mineral structure. Incorporation of anatase in hectorite was found to be very significant (>36 wt.% Ti) and led to morphological changes (Fig. 4 Hecto-TiO₂ composites favored the adsorption and enhanced the photocatalytic degradation of VOCs. Deposition of TiO₂ on the external surface of kaolinite was modest, however the photocatalytic activity was enhanced. For either composite, the photocatalytic activity was similar to that of the P25 TiO₂ particles.

Acknowledgements

DK thanks the support of a DGAPA-UNAM scholarship. The authors express gratitude to P. Fernandez and P. Santiago-Jacinto (UNAM) for technical support, to R. Hernandez-Reyes (UNAM, SEM), to D. Lucas and A.T. Hodgson (LBNL-EETD), to B. Gilbert (LBNL-ESD) for XRD data acquisition and interpretation, to M. Salmeron and V. Altoe (LBNL-MSD, XPS), to J.T. Larsen (LBNL-ESD, ICP-OES) and to V. Battaglia and X. Song (LBNL-EETD, BET analysis). This project was supported in part by UNAM [Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA), DGAPA-UNAM, PAPIIT (Grant No. IN116007-2)], the Mexican Academy of Sciences (Academia Mexicana de Ciencias) and the United States-Mexico Foundation for Science (Fundación México-Estados Unidos para la Ciencia) through the 2006-Young Researcher Summer Program

Fellowship (AMC-FUMEC), CONACYT [SEP-CONACYT Ciencia Básica 2006, Grant no. 61670], the UC MEXUS Program and by LBNL (LDRD Project # 366088).

References

- d'Hennezel, O., Pichat, P., Ollis, D.F., 1998. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* 118, 197–204.
- Disdier, J., Pichat, P., Mas, D., 2005. Measuring the effect of photocatalytic purifiers on indoor air hydrocarbons and carbonyl pollutants. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 55, 88–96.
- Dubois, J., Murat, M., Amroune, A., Carbonneau, X., Gardon, R., 1995. High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere. *Appl. Clay Sci.* 10, 187–198.
- González Jesús, J., Huertas, F.J., Linares, J., Ruiz Cruz, M.D., 2000. Textural and structural transformations of kaolinites in aqueous solutions at 200 °C. *Appl. Clay Sci.* 17, 245–263.
- Guggenheim, S., Koster van Groos, A.F., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: thermal analysis. *Clays Clay Miner.* 49, 433–443.
- Hodgson, A.T., Destailats, H., Sullivan, D.P., Fisk, W.J., 2007. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications. *Indoor Air* 17, 305–316.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69–96.
- Kaneko, T., Shimotsuna, H., Kajikawa, M., Hatamachi, T., Kodama, T., Kitayama, Y., 2001. Synthesis and photocatalytic activity of titania pillared clays. *J. Porous Mater.* 8, 295–301.
- Kun, R., Mogyorósi, K., Dékány, I., 2006. Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Sci.* 32, 99–110.
- Langlet, M., Jenouvrier, P., Kim, A., Manso, M., Trejo-Valdez, M., 2003. Functionality of aerosol-gel deposited TiO₂ thin films processed at low temperature. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26, 759–763.
- Mendive, C.B., Bahnemann, D.W., Blesa, M.A., 2001. Microscopic characterization of the photocatalytic oxidation of oxalic acid adsorbed onto TiO₂ by FTIR-ATR. *Catalysis Today* 101, 237–244.
- Mermut, A.R., Cano, A.F., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society Source Clays: chemical analyses of major elements. *Clays Clay Miner.* 49, 381–386.
- Mogyorósi, K., Farkas, A., Dékány, I., Ilisz, I., Dombi, A., 2002. TiO₂ based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3618–3624.
- Mogyorósi, A., Dékány, Fendler, J.H., 2003. Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles. *Langmuir* 19, 2938–2946.
- Murad, E., 2003. Raman and X-ray diffraction data on anatase in fired kaolinites. *Clays Clay Miner.* 51, 689–692.
- Ollis, D.E., Al-Ekabi, H. (Eds.), 1993. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam.
- Ooka, C., Yoshida, H., Suzuki, K., Hattori, T., 2004. Effect of surface hydrophobicity of TiO₂-pillared clay on adsorption and photocatalysis of gaseous molecules in air. *Appl. Catal. A* 260, 47–53.
- Pichat, P., 2003. Photocatalytic degradation of pollutants in water and air: basic concepts and applications. In: Tarr, M.A. (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 77–119. Basel.
- Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, D., Houari, M., Saidi, M., 2005. Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air. *Environ. Chem. Lett.* 2, 191–194.
- Strini, A., Cassese, S., Schiave, L., 2005. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Appl. Catal., B* 61, 90–97.
- Yoneyama, H., Haga, S., Yamanaka, S., 1989. Photocatalytic activities of microcrystalline TiO₂ incorporated in sheet silicates of clay. *J. Phys. Chem.* 93, 4833–4837.