

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA
GRADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ZAMORA
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA



TRABAJO DE FIN DE GRADO

Sistemas laminares y óxidos derivados como
potenciales fotocatalizadores en régimen
sólido-líquido

Layered Systems and Derived Oxides as Potential Catalysts in Solid-Liquid Regime

AVTOR: CÉSAR ESTEBAN NÁJERA PINZÓN
TVTORA: RAQUEL TRUJILANO HERNÁNDEZ
COTVTOR: VICENTE RIVES ARNAV

JULIO, 2019

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	7
I.1. Resumen	9
I.2. Antecedentes	11
I.3. Descripción estructural de las hidrotalcitas	12
I.3.1. Estructura de las láminas.....	12
I.3.1.1. Cationes metálicos laminares	15
I.3.2. Espacio interlaminar	16
1.3.2.1. Aniones interlaminares.....	16
1.3.2.2. Estructura interlaminar.....	17
I.4. Métodos de síntesis y envejecimiento.....	21
I.4.1. Preparación de las hidrotalcitas.....	21
I.4.2. Tratamientos de envejecimiento	23
I.5. Aplicaciones	24
I.5.1. Purificación de aguas residuales	24
I.6. Bibliografía	29
CAPÍTULO II. MATERIALES DE PARTIDA Y MÉTODOS	
EXPERIMENTALES	35
II.1. Materiales	37

II.2. Síntesis de los sólidos laminares de estructura tipo hidrotalcita	38
II.3. Métodos experimentales	42
II.3.1. Análisis Químico Elemental	42
II.3.2. Difracción de Rayos X en Polvo	43
II.3.3. Análisis Térmicos	45
II.3.4. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	47
II.3.5. Superficie Específica y Porosidad	48
II.3.6 Reacción de Fotocatálisis.....	50
II.3.7. Espectroscopia visible- ultravioleta (Vis-UV)	52
II.4. Bibliografía	53

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....55

III.1. Caracterización de los catalizadores	57
III.1.1. Análisis Químico Elemental	57
III.1.2. Difracción de Rayos X en Polvo (PXRD).....	58
III.1.2.1. Difracción de rayos X de los precursores.....	59
III.1.2.2. Difracción de rayos X en polvo de las muestras calcinadas.....	66
III.1.3. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	68
III.1.3.1. Espectroscopia FT-IR de los precursores.....	69
III.1.3.2. Espectroscopia FT-IR de las muestras calcinadas.....	73
III.1.4. Análisis térmicos	76
III.1.4.1. Análisis térmico de la muestra precursora	76

III.1.5. Análisis textural	79
III.2. Actividad fotocatalítica	83
III.2.1. Pruebas de la actividad fotocatalítica.....	83
III.2.2 Espectrometría de masas	90
III.2.3. Caracterización del catalizador ZnAl ₃ 1650 recuperado	97
III.3. Bibliografía	102
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	111
CAPÍTULO V. PERSPECTIVAS DE FUTURO	115
V.1. Bibliografía.....	119
ANEXOS	121
Anexo 1: Espectros UV-Vis de las muestras	123
Anexo 2: Comunicación Reunión de la SECAT'19	126
Anexo 3: Índice de figuras y tablas.....	128
3.1. Índice de figuras.....	128
3.2. Índice de tablas.....	131

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

I.1. Resumen

En el presente estudio se describe la síntesis de sistemas laminares tipo hidrotalcita con Zn^{2+} y Al^{3+} y carbonato como anión interlamilar y el uso posterior de los mismos y sus derivados tras calcinarlos como fotocatalizadores en la descomposición de 4-nitrofenol. De los múltiples métodos de síntesis, se ha escogido el de coprecipitación a pH 10. Los parámetros de síntesis y la modificación post-síntesis conducen a la variación de las propiedades de los sólidos obtenidos. Se ha realizado un tratamiento de envejecimiento al aire y otro bajo la acción de radiación microondas con el fin de comparar sus propiedades y rendimiento como catalizadores. A continuación, se ha calcinado parte de la muestra a 650 °C. Las hidrotalcitas precursoras y los productos calcinados se han caracterizado mediante análisis de difracción de rayos X en polvo para identificar la estructura de hidrotalcita y los óxidos obtenidos tras la calcinación, medir el grado de cristalinidad y estudiar la influencia del tratamiento térmico sobre estos parámetros; Análisis Infrarrojo por Transformada de Fourier para identificar los enlaces presentes en las muestras y su naturaleza; Análisis Térmico Gravimétrico y Análisis Térmico Diferencial con el fin de medir la cantidad de agua molecular y superficial presente en las hidrotalcitas, determinar la temperatura estable de la fase en estado de óxidos dispersos; adsorción-desorción de nitrógeno a temperatura constante (-196 °C) con el fin de determinar el área superficial específica, área superficial BET, volumen y geometría de los poros. Posteriormente se han expuesto los catalizadores a una disolución acuosa 25 ppm de 4-nitrofenol y se ha controlado su degradación en la oscuridad y sometido a luz ultravioleta. Con fines comparativos, también se ha realizado el experimento con ZnO comercial y se ha examinado la fotólisis del contaminante en ausencia de catalizador. Los óxidos derivados demostraron tener una actividad fotocatalítica superior a la de las

hidrotalcitas precursoras y el ZnO, degradando el 4-nitrofenol un 80% en 30 minutos en la oscuridad y hasta un 90% bajo irradiación UV a los 60 minutos. Esto es debido a su alta área superficial específica, alto volumen de poros y que el ZnO, responsable de la degradación, está disperso homogéneamente en el material. Asimismo, se han analizado muestras de la solución mediante Espectrometría de Masas para determinar los productos intermediarios de la descomposición del 4-nitrofenol y verificar su completa mineralización. Se recuperó el sólido residual y se comprobó que se había regenerado en una hidrotalcita.

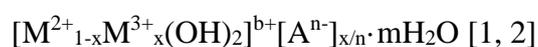
Las secciones siguientes a este Capítulo constituyen una revisión bibliográfica de las hidrotalcitas en donde específicamente se describe la estructura, composición, métodos de preparación y aplicaciones, centrándose en la importancia de la eliminación del 4-nitrofenol de los sistemas acuosos y la justificación de la selección de una hidrotalcita de base Zn-Al-CO₃. El CAPÍTULO II: MATERIALES DE PARTIDA Y MÉTODOS EXPERIMENTALES describe los experimentos realizados, los materiales y equipo empleados y técnicas de caracterización. En el CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN se analizan e interpretan los resultados recabados de los experimentos, se explica su utilidad. En el CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES se presentan los hallazgos de este trabajo, en el CAPÍTULO V: PERSPECTIVAS DE FUTURO se propone cómo podría extenderse la investigación y en ANEXOS se incluyen los espectros UV-Vis de las muestras, así como el índice de figuras y tablas.

I.2. Antecedentes

Los hidróxidos dobles en láminas o LDH (por sus siglas en inglés, Layered Double Hydroxides), también llamados arcillas aniónicas, son compuestos sintéticos y naturales, parecidos estructuralmente al mineral hidrotalcita. El primer LDH descubierto fue la propia hidrotalcita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ en el siglo XIX. Su nombre se debe a su contenido de agua (hidro) y semejanza con el talco.

Las hidrotalcitas pertenecen a la familia de sólidos laminares y destacan por la facilidad y bajo coste de preparación, la versatilidad de sintetizar una gran variedad composiciones metal-anión, alta estabilidad química y biocompatibilidad y otras propiedades interesantes que se explicarán más adelante.

La fórmula general de los LDH es la siguiente:



donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos divalente y trivalente respectivamente, A es un anión y x es la relación molar $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$.

Estos sólidos evolucionan a sus correspondientes óxidos bien dispersos tras ser calcinados a temperaturas iguales o superiores a 500 °C.

I.3. Descripción estructural de las hidrotalcitas

I.3.1. Estructura de las láminas

Los hidróxidos dobles laminares (LDH) tienen una estructura semejante a la de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que a su vez está asociada con la del CdI_2 [3]. Esta última es una estructura de capas, cuyos aniones Γ se posicionan de forma cúbica hexagonal compacta (HCP), y los cationes se ubican en los huecos octaédricos alternados como muestra la *Figura I.1*.

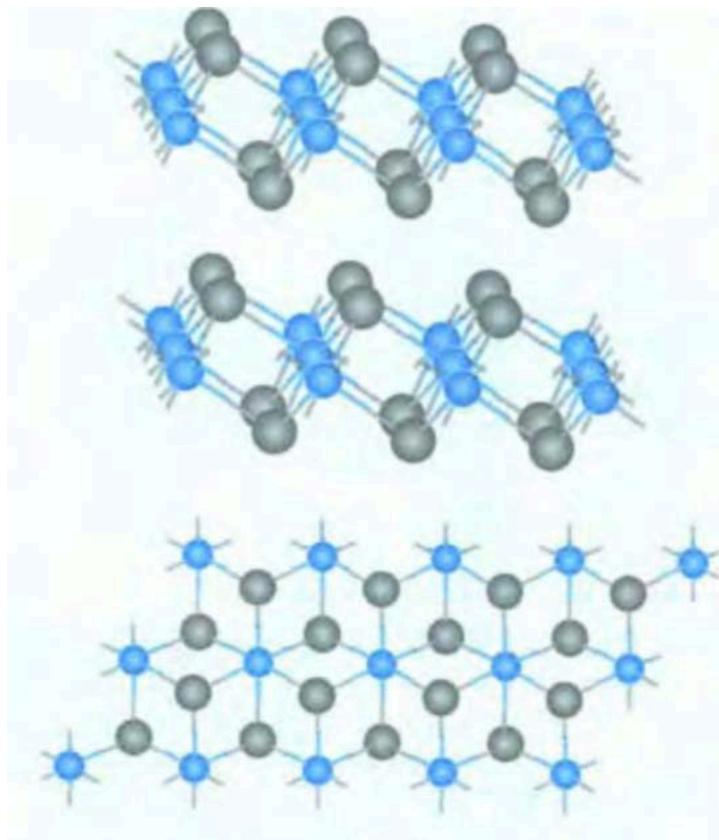


Figura-I.1. Estructura del CdI_2 [4].

Cuando en vez de iones de Γ existe una coordinación octaédrica de hidroxilos y el catión divalente es Mg^{2+} , la estructura es la de la brucita [5]. Las aristas de las unidades se comparten para formar láminas infinitas como muestra la *Figura I.2*. Las capas se superponen entre sí y forman estructuras tridimensionales.

En el caso de las hidrotalcitas, la estructura es semejante a la de la brucita, pero los cationes trivalentes sustituyen isomórficamente a algunos divalentes, por lo que las capas adquieren una carga positiva. La carga de las capas brucíticas se compensa mediante aniones que se incorporan a las interláminas de grupos hidroxilo no ocupadas por cationes Mg^{2+} , junto con moléculas de agua. La *Figura I.3*. describe gráficamente la estructura de los LDH.

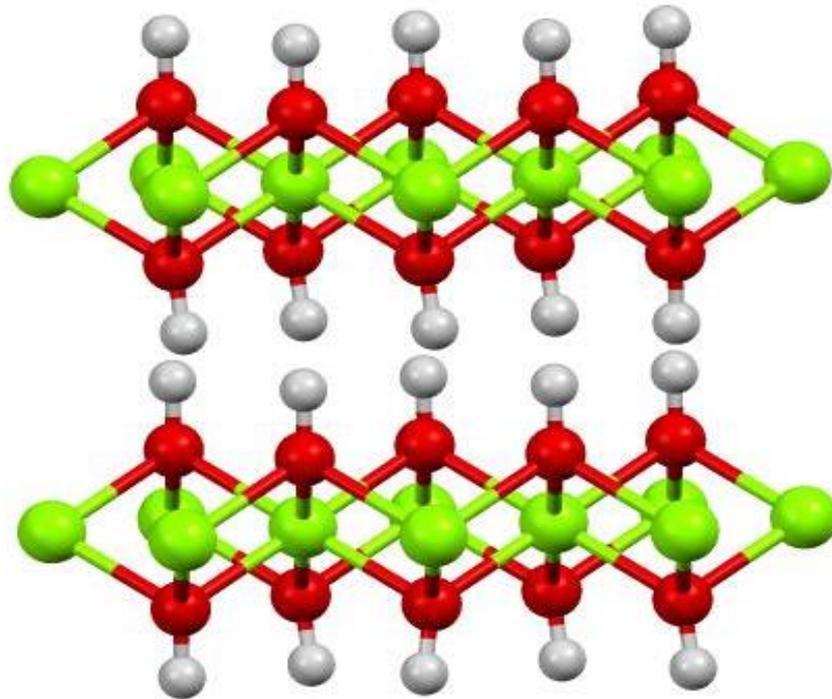


Figura-I.2. Estructura de la brucita [7].

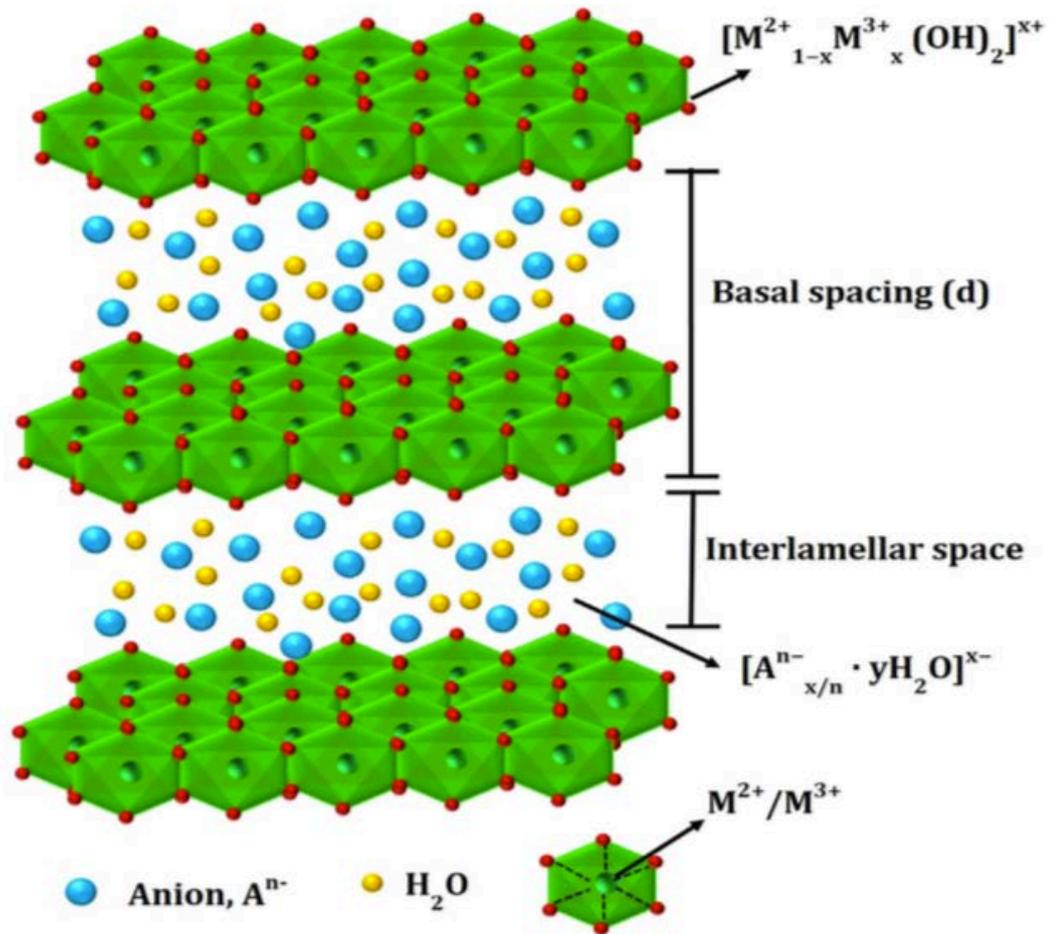


Figura-I.3. Estructura de LDH [7].

Asimismo, se produce una distorsión de la geometría ideal octaédrica en las capas tipo brucita, dando lugar a octaedros irregulares, los cuales se comprimen en la dirección de apilamiento. Los octaedros se achatan más conforme aumenta el radio iónico del catión causando un menor grosor en la capa y una mayor distancia interatómica entre hidroxilos y metales catiónicos [6].

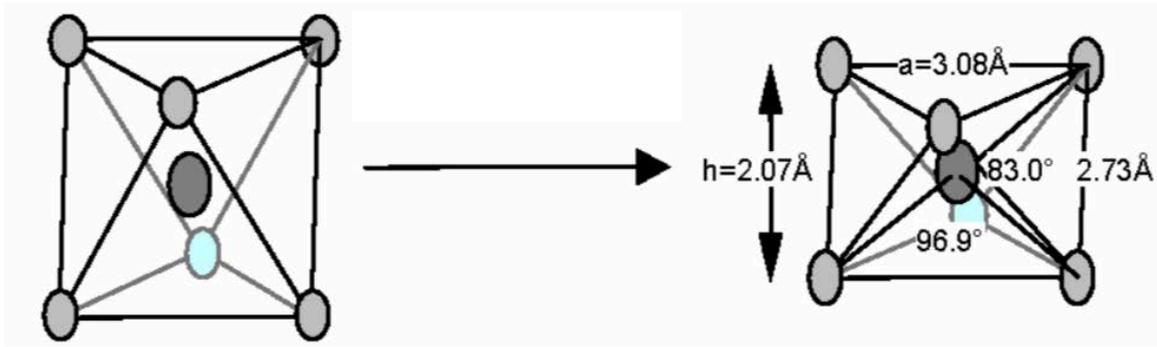


Figura-I.4. Achatamiento de un octaedro $M(OH)_6$ en una capa brucítica de base $[Zn, Al]$ [6].

I.3.1.1. Cationes metálicos laminares

A diferencia de la brucita, en los LDH una fracción de cationes metálicos divalentes se sustituyen por trivalentes, aunque también se ha reportado la síntesis estable de LDH ternarios y cuaternarios, así como de la asociación de cationes monovalente-trivalente (Li-Al) y divalente-tetravalente (Co-Ti) [3, 6]. La descompensación de carga en las capas debido a la sustitución catiónica les confiere una carga positiva, que es balanceada por aniones. En los LDH naturales los espacios interlaminares son ocupados por aniones carbonato y moléculas de agua [6, 7]. La anchura de la zona interlaminar y las propiedades que tengan los LDH se pueden manipular variando la proporción catión trivalente/catión divalente y esto es interesante para poder controlar el tamaño de los compuestos que las capas puedan almacenar en la zona interlaminar.

Recordando la fórmula general de las hidrotalcitas, las fases puras de los LDH estables deben cumplir la relación molar de $0.2 \leq x \leq 0.33$, es decir, $M^{2+}: M^{3+}$ debe estar en el rango 2:1 a 4:1 [3, 6, 7].

Un valor de x mayor a 0.33 implicará una fuerza repulsiva electrostática significativa entre los cationes trivalentes adyacentes y puede conducir a la pérdida de la coordinación octaédrica debido a que un catión M^{3+} se coordine con una molécula de agua y precipite en $M(OH)_3$ mientras que un x menor a 0.2 resulta en una alta densidad de metales iónicos divalentes que precipitan en forma de $M(OH)_2$ [7].

Los cationes metálicos deben cumplir ciertos criterios para caber en la estructura de los LDH. Aparte de Mg^{2+} , Al^{3+} y algún otro catión de los grupos principales, suelen ser cationes de metales de transición de los periodos III y IV. Los radios iónicos de los cationes divalentes están dentro del rango de 0.65-0.80 Å como Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; los trivalentes oscilan entre 0.62-0.69 Å y los más comunes son el Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , con la excepción del Al^{3+} , cuyo radio atómico es 0.50 Å. [6]

I.3.2. Espacio interlaminar

1.3.2.1. Aniones interlaminares

El espacio interlaminar contiene moléculas de agua, aniones e incluso puede albergar cationes. La gran versatilidad de los LDH es que el tipo de anión a compensar la carga de las capas brucíticas es prácticamente ilimitado. Sin embargo, los inconvenientes de preparar LDHs con cualquier anión es mantener un alto grado de cristalinidad y uniformidad.

La estructura de los LDH se mantiene estable debido a que existe una atracción eléctrica entre las capas con carga positiva y las especies aniónicas en el espacio interlaminar.

Además, enlaces débiles y fuerzas electrostáticas unen las especies entre sí y con las láminas. Por lo tanto, se puede insertar una amplia variedad de aniones en dichas zonas como especies orgánicas, inorgánicas e incluso biomoléculas grandes. El número, tamaño, orientación, así como la magnitud de los enlaces entre los hidroxilos de las capas tipo brucita y las especies aniónicas en la zona interlaminar determinarán el grosor de esta [6].

La adición de aniones se efectúa durante la síntesis de los LDH o por medio de intercambio aniónico. La relación M^{2+}/M^{3+} controla directamente la densidad de carga de las láminas en el LDH, que a su vez influye la cantidad de especies que pueden caber dentro del espacio interlaminar. Algunos ejemplos de aniones aptos son [8] :

- Aniones orgánicos: carboxilatos, fosfonatos, sulfatos alcalinos, benzoatos, etc.
- Aniones inorgánicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, etc.
- Biomoléculas: ADN, aminoácidos, vitaminas, péptidos, nucleótidos, etc.
- Complejos aniónicos: ferro y ferricianuros, etc.

1.3.2.2. Estructura interlaminar

La estructura interlaminar es más compleja de caracterizar que la de las propias láminas. Los átomos de oxígeno del carbonato y agua se orientan de tal forma que maximizan su interacción con los hidroxilos cargados positivamente en las láminas tipo brucita [6]. Mediante los difractogramas de rayos X se puede observar un apilamiento regular de capas cuando los LDH, de basado espacial 10 Å, contienen aniones pequeños como haluros y carbonatos [6]. La *Figura 1.5.* muestra el ancho del espacio interlaminar en función del anión intercalado.

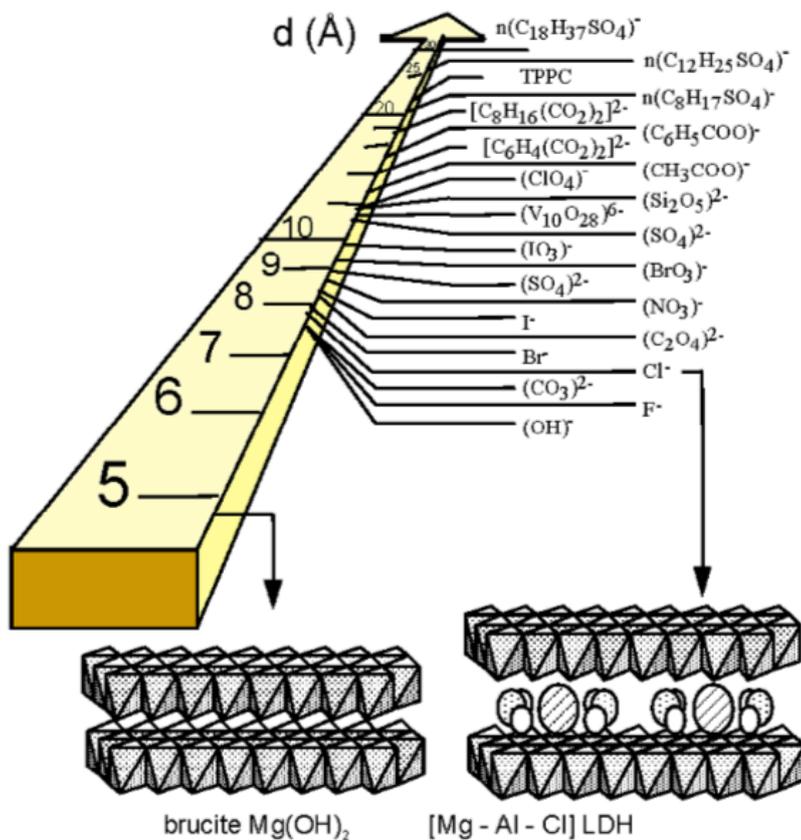


Figura-I.5. Evolución del espaciado basal en función de los aniones intercalados [6].

Los aniones interlaminares se apilan en una estructura romboédrica (3R) cuando se trata de haluros y carbonatos [9].

En la *Figura I.6* se aprecia que en la estructura interlaminar las posiciones 3(b) están ubicadas entre dos hidroxilos que pertenecen a dos láminas tipo brucita adyacentes. Para asegurar el enlace de hidrógeno con estos hidroxilos, las moléculas que en teoría deberían ocupar la posición más simétrica, es decir 3(b), ocupan en cambio un espacio vecino a esta posición y al mismo tiempo se respetan las distancias y ángulos generados por el enlace de hidrógeno [1].

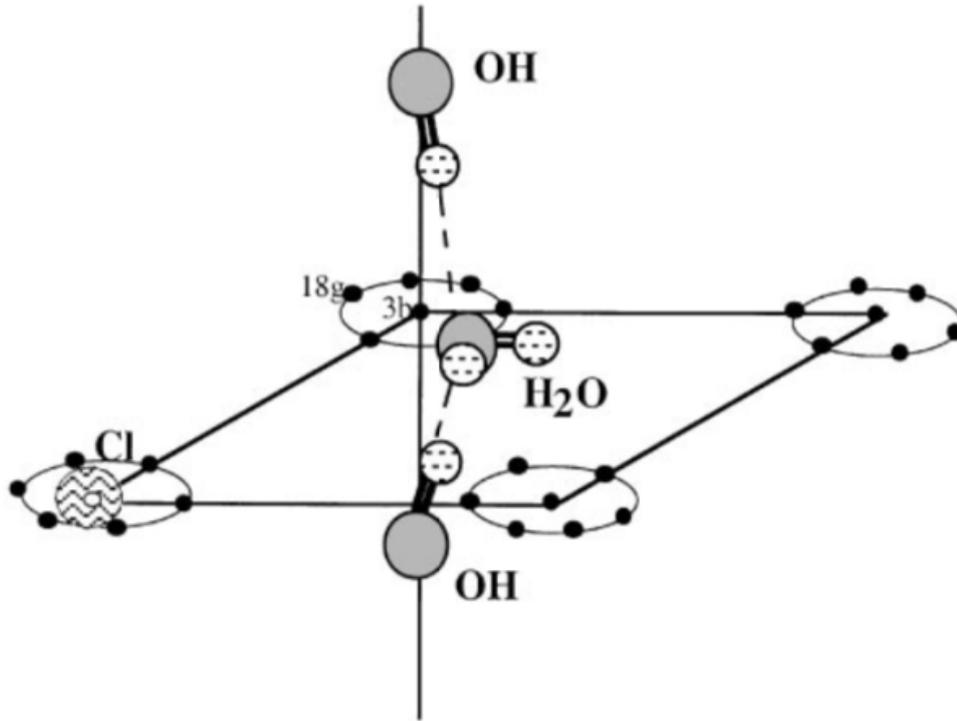


Figura-I.6. Modelo de distribución atómica en el espacio interlamina [2].

Cavani et al. indican que las moléculas de agua se ubican aleatoriamente en la región interlamina, y son libres de desplazarse rompiendo sus enlaces y formando otros nuevos, ver *Figura I.7*. Los iones carbonato y las moléculas de agua se distribuyen aproximadamente alrededor del eje entre los grupos de hidroxilos de las láminas tipo brucita adyacentes.

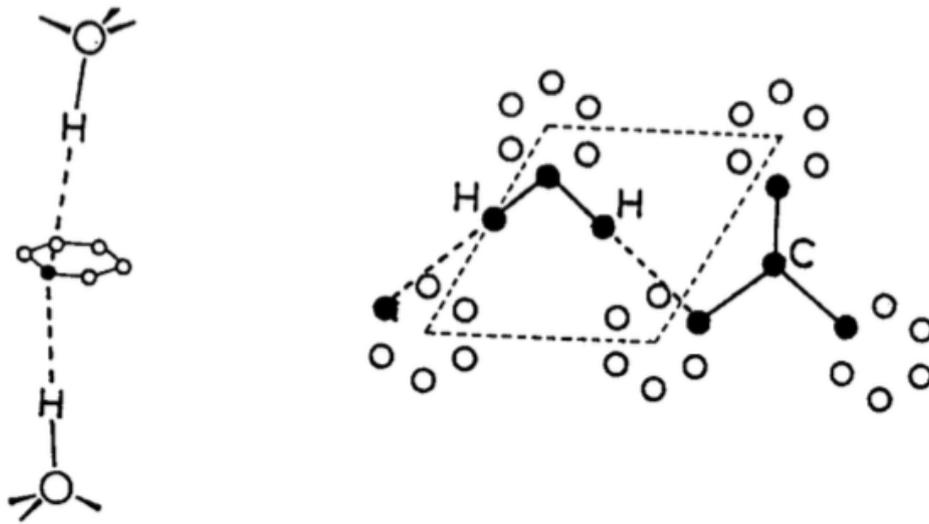


Figura-I.7. Posición de los átomos intersticiales entre capas tipo brucita [10]

La identificación de los diversos politipos se puede realizar a través de Difracción de rayos X de polvo (PXRD), comparando la intensidad de los picos en el difractograma de la muestra en cuestión con las intensidades de modelos preestablecidos. El hecho de que la caracterización sea mediante la intensidad de los picos y no por el patrón dificulta la distinción de los patrones por lo que es virtualmente imposible distinguir ciertos politipos a través de PXRD.

Por último, algunos investigadores han observado que no solo los grupos de OH son los que determinan las configuraciones geométricas de las zonas interlaminares, sino que las especies aniónicas juegan un rol fundamental. Mientras que los LDH con carbonato favorecen las disposiciones prismáticas, los LDH que contienen sulfato tienen interláminas prismáticas y octaédricas [3].

I.4. Métodos de síntesis y envejecimiento

I.4.1. Preparación de las hidrotalcitas

Las propiedades de las hidrotalcitas dependen de varias variables como la relación molar entre los cationes, el anión interlamilar, etc. A continuación, se incluyen los principales métodos de síntesis:

- **Coprecipitación.** Es el método más común para la síntesis de las hidrotalcitas con una gran diversidad de metales catiónicos divalentes y trivalentes y aniones que pueden ser inorgánicos como Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} hasta moléculas orgánicas y biomoléculas relativamente grandes. La coprecipitación consiste en la adición lenta de una disolución de sales de metales divalentes y trivalentes a un reactor que contiene una disolución del anión que ocupará la interlámina. Este proceso se realiza a un pH determinado y manteniéndolo constante añadiendo una disolución básica que producirá la precipitación de la hidrotalcita. Posteriormente, se pueden realizar tratamientos térmicos de envejecimiento que mejoran la cristalinidad de la muestra. Otra ventaja de la coprecipitación es que se puede obtener la hidrotalcita a grande escala [7].
- **Intercambio aniónico.** Se le conoce como un método indirecto pues se basa en la obtención de una hidrotalcita a través del método de coprecipitación con unos aniones anfitrión, específicamente CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- [3]. Posteriormente, cuando se añade la hidrotalcita precursora en una solución saturada de los aniones a intercambiar, los aniones presentes en la interlámina son sustituidos por los otros. Para evitar la adición de CO_3^{2-} a la interlámina, este proceso se debe realizar en una atmósfera inerte [6]. Este método se prefiere al de coprecipitación porque algunos LDH son difíciles de sintetizar con este método cuando el tamaño del

anión es grande. En cambio, a través del intercambio aniónico se pueden insertar incluso fármacos, volviéndolo el método favorito para aplicaciones biológicas y farmacéuticas. [7]

- **Reconstrucción estructural.** Los LDH calcinados a temperaturas relativamente moderadas (400-700 °C) se transforman en sus óxidos metálicos respectivos y, en consecuencia, las especies interlaminares como CO_3^{2-} , H_2O y grupos hidroxilo son completamente eliminados [7]. Cuando estos óxidos de precursores LDH son sumergidos en agua o una solución acuosa de aniones, recuperan la estructura hidrotalcita y utilizan los aniones de la solución como soporte en los espacios interlaminares. Cabe destacar que existe una temperatura umbral de calcinación tras la cual sucede una fase de espinelas [1, 11]

También existen métodos menos comunes como la hidrólisis inducida y la hidrólisis de urea [6]. La *Figura I.8.* resume los métodos de síntesis explicados anteriormente. Tras la síntesis, el precipitado debe ser lavado y secado para separarse del medio reactivo.

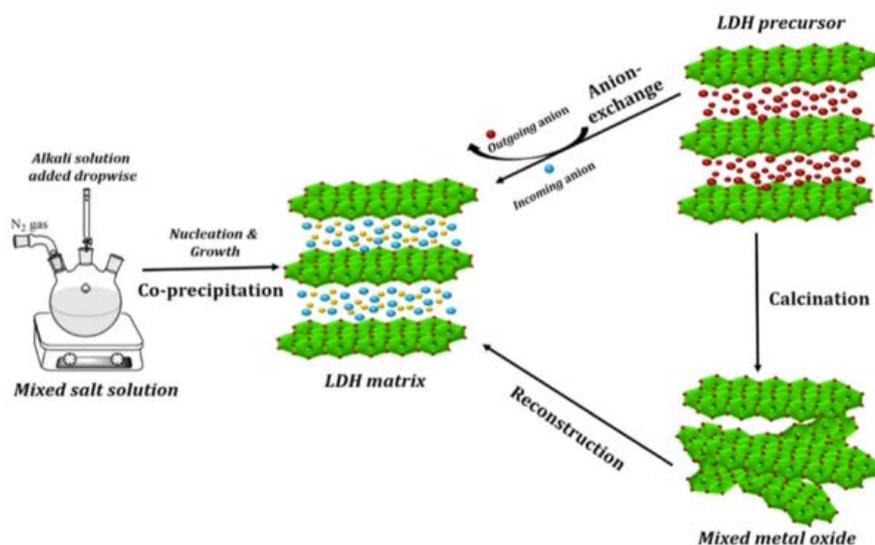


Figura-I.8. Representación esquemática de los tres métodos de síntesis de LDH [7].

I.4.2. Tratamientos de envejecimiento

Después de la síntesis, se suele aplicar un tratamiento de envejecimiento a los LDH para mejorar su cristalinidad y homogeneizar el tamaño de partícula. Los más utilizados son:

- **Tratamiento hidrotermal convencional:** El tratamiento hidrotermal permite mejorar significativamente la cristalinidad del LDH amorfo [12]. Consiste en calentar a una temperatura cercana a 100 °C (sin nunca superar el punto crítico) y bajo presión autógena en un reactor de acero inoxidable cerrado, una suspensión acuosa de hidrotalcita extraída por cualquiera de los métodos de síntesis anteriores. Los reactores son capaces de soportar elevadas presiones, de forma que se consiguen altas presiones de vapor de agua que facilitan la interacción entre los componentes de la disolución. En otras palabras, esto conduce en un aumento de la cristalinidad del LDH [13]. Además, se genera la sinterización de las partículas conllevando a un aumento de su tamaño y, por ende, la disminución del área superficial específica. [6]
- **Tratamiento hidrotermal-microondas:** El tratamiento hidrotermal bajo irradiación microondas propicia una cristalinidad del material similar a la obtenida mediante tratamiento hidrotermal convencional [14] pero a una mayor velocidad, que se traducen a ahorro de energía y tiempo. El contacto directo entre la fuente de calor y el material no es necesario, ya que el equipo transfiere la energía térmica a la disolución mediante radiación electromagnética, conduciendo a la ausencia de gradientes de temperatura, que significa un calentamiento selectivo y controlado. En contraste, el tratamiento hidrotermal convencional calienta la muestra a través de procesos de conducción y convección [12, 13].

I.5. Aplicaciones

Debido a la versatilidad de composición, bajo coste y facilidad de producción y al efecto memoria, los LDH se pueden aplicar a una gran variedad de ámbitos. Destaca su uso como pigmentos cerámicos, adsorbentes, catalizadores y precursores de catalizadores, retardantes de combustión, estabilizadores para polímeros, antiácidos, intercambiadores de iones y en la liberación controlada de fármacos [7]. Esto tiene una gran incidencia en la industria agrícola, farmacéutica, médica, fotoquímica, electroquímica y medioambiental.

De todas las aplicaciones que tienen las hidrotalcitas, destaca el de catalizadores por su fácil preparación, bajo coste y propiedades fisicoquímicas [15]. Los óxidos obtenidos por la calcinación de las hidrotalcitas suelen tener un mejor rendimiento que su precursor por su alta área superficial específica, mayor porosidad, mayor número de sitios activos, propiedades básicas y estabilidad estructural [7, 16] .

I.5.1. Purificación de aguas residuales

Las industrias textil, agrícola, farmacéutica, cosmética, de papel y cuero generan aguas residuales que contienen tintes orgánicos, aditivos, medicamentos, pesticidas, insecticidas, que, debido a su alta estabilidad química, no pueden ser degradados biológicamente o eliminados mediante métodos convencionales en plantas de tratamiento, terminando en ríos y lagos [16].

En los últimos años se ha intentado degradar y eliminar estos compuestos químicos a través de Procesos Avanzados de Oxidación (AOP, por sus siglas en inglés). AOP es capaz de mineralizar totalmente los compuestos tóxicos y sus productos intermediarios en los sistemas acuosos. Para ello se emplean nanopartículas semiconductoras como TiO_2 , ZnO , CdS y SnO_2 [16, 17]. Esto es porque en los semiconductores se generan portadores de carga (electrones y huecos) que oxidan (huecos) y reducen (electrones) el medio circundante generando radicales hidroxilo y superóxido, que, a su vez, reaccionan con las moléculas orgánicas, degradándolas hasta la mineralización completa [16, 17].

Sin embargo, estos semiconductores son caros a cantidades industriales y no rinden comparativamente bien en estado puro. Por ende, se están buscando alternativas que contengan a estos semiconductores de manera que maximicen el rendimiento y minimicen la cantidad de semiconductor a emplear.

Diversos autores han demostrado que los LDH son la solución a esta incógnita. Además, también se ha descubierto que calcinar las hidrotalcitas a determinadas temperaturas mejora la actividad fotocatalítica debido a la formación de nanocristales de óxidos metálicos homogéneamente dispersos en todo el material [15]. Los óxidos obtenidos de la calcinación de precursores LDH han probado tener un área superficial específica y área superficial BET superiores (explicado en el capítulo II) y un mayor volumen de poros que las nanopartículas comerciales en estado puro; estas propiedades son deseables y necesarias para aumentar la actividad fotocatalítica de los materiales. Cabe destacar también que, añadido a la fotocatalisis, también existe una alta capacidad de adsorción/absorción de las hidrotalcitas, el efecto memoria que les permite reconstruirse, y, por ende, reutilizarse.

Muchos científicos han intentado modificar los absorbentes de ZnO de diferentes maneras, como aplicar ZnO de tamaño nanométrico con el objetivo de reducir la distancia de difusión (transferencia de masa interna) y aumentar área superficial de ZnO para proporcionar sitios más activos en los absorbentes de ZnO [18]. Por este motivo, la alúmina activada se utiliza ampliamente como soporte en una gran escala industrial, debido a que es barata y tiene un área superficial muy alta [19].

Abderrazek et al. han investigado la fotodecoloración del metileno azul empleando LDHs de Zn-Al a proporción molar Zn/Al = 3 en estado original y calcinados. Carriazo et al. han calcinado una hidrotalcita de base Zn-Al y han empleado los óxidos resultantes para fotodegradar el 2-propanol en régimen gas-sólido, llegando a la conclusión que aumentar la proporción molar Zn/Al mejora la actividad fotocatalítica del catalizador. También se ha probado en la degradación de fenol [17] y fármacos como el naproxeno de sodio y oxitetraciclina [16].

El 4-nitrofenol es usado para la síntesis de medicamentos, colorantes, explosivos y también se genera durante la producción de pesticidas o la fotodegradación de pesticidas que contienen nitrofenol. En consecuencia, el 4 nitrofenol se encuentra ampliamente en aguas residuales, industriales y agrícolas, así como en ríos y suelos [20].

Los métodos de degradación biológica demostraron ser ineficaces para degradar el 4-nitrofenol, especialmente en altas concentraciones [21]. Los procesos físicos como la adsorción, la extracción con solvente y la separación por membrana pueden retirar el 4-nitrofenol del cuerpo de agua, pero estos métodos tienen la mayor desventaja de que no proporcionan la degradación del compuesto, sino que solo lo transfieren de una disolución diluida a una concentrada que necesita tratamiento adicional. Afortunadamente se ha demostrado que las técnicas AOP eliminan el 4-nitrofenol, específicamente por su

aprovechamiento de radicales hidroxilos que oxidan al compuesto y sus derivados hasta conseguir su completa mineralización.

Rajamanickam et al. identificaron los productos intermediarios generados durante la fotodegradación del 4-nitrofenol con nanopartículas de ZnO. Para ello se empleó análisis por Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS) a la solución de 4-nitrofenol y ZnO tras 30 y 60 minutos de irradiación de luz solar. La *Figura 1.9.* muestra el esquema de degradación del 4-nitrofenol hasta llegar a su mineralización.

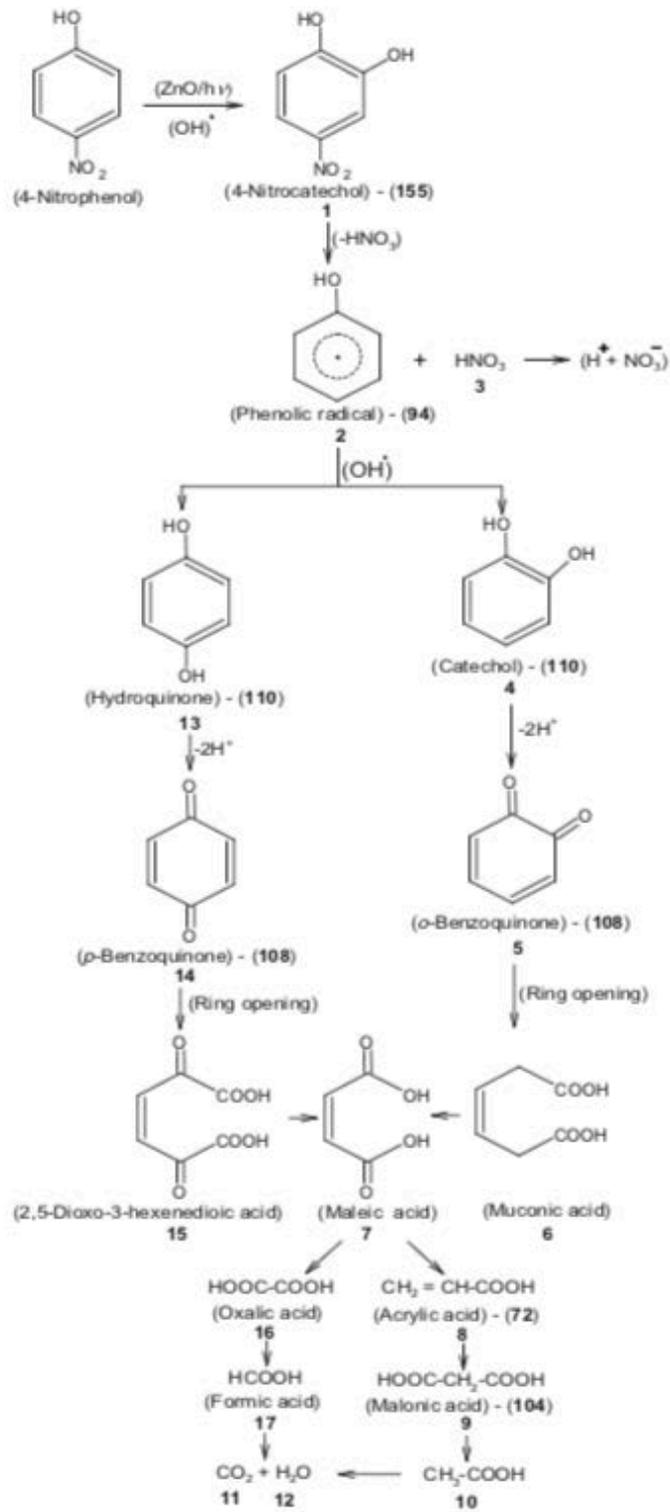


Figura-I.9. Ruta de degradación del 4-nitrofenol con ZnO [11].

I.6. Bibliografía

- [1] A. Ennadi, A. Legrouri, A. de Roy y J.P. Besse, «X-Ray Diffraction Pattern Simulation for Thermally Treated [Zn-Al-Cl]», Layered Double Hydroxide, Journal of Solid State Chemistry, 152, 568-572, 2000.
- [2] A. Ennadi, M. Khaldi, A. de Roy y J. P. Besse, «Structural Results About Localisation of Tetrahedral OXO-Anions Intercalated in Lamellar Double Hydroxides», Molecular Crystals and Liquid Crystals, 244, 373-378, 1994.
- [3] D. G. Evans y R. C. T. Slade, «Structural Aspects of Layered Double Hydroxides» en Layered Double Hydroxides, vol. 119, X. Duan y D. G. Evans (Eds.), Springer, Heidelberg, cap. 1, pp. 1-80, 2005.
- [4] L. E. Smart y E. Moore, Solid State Chemistry, Taylor & Francis Group, Boca Ratón, Florida, p. 46, 2005.
- [5] S. Paredes, M. Valenzuela, G. Fetter y O. Flores, «TiO₂/Mg-Al Layered Double Hydroxides Mechanical Mixtures as Efficient Photocatalysts in Phenol Degradation», Journal of Physics and Chemistry of Solids, 72, 914-919, 2011.

- [6] A. de Roy, C. Forano y J. Besse, «Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification» en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap. 1, pp. 1-39, 2001.
- [7] G. Mishra, B. Dash y S. Pandey, «Layered Double Hydroxides: A Brief Review from Fundamentals to Application as Evolving Biomaterials», *Applied Clay Science*, 153,172-186, 2018.
- [8] V. Rives y M. Ulibarri, «Layered Double Hydroxides (LDH) Intercalated with Metal Coordination Compounds and Oxometalates», *Coordination Chemistry Reviews*, 181, 61-120, 1999.
- [9] V. Drits y A. Bookin, «Crystal Structure and X-Ray Identification of Layered Double Hydroxides» en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap. 2, pp. 39-92, 2001.
- [10] F. Cavani, F. Trifiro y A. Vaccari, «Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications», *Catalysis Today*, 11, 173-301, 1991.
- [11] V. Rives, «Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods» en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap. 4, pp. 115-137, 2001.

- [12] F. Labajos, V. Rives y M.A. Ulibarri, «Effect of Hydrothermal and Thermal Treatments on the Physicochemical Properties of Mg-Al Hydrotalcite-Like Materials», *Journal of Materials Science*, 27, 1546-1552, 1992.
- [13] R. Trujillano, I. González-García, A. Morato y V. Rives, «Controlling the Synthesis Conditions for Tuning the Properties of Hydrotalcite-Like Materials at the Nano Scale», *ChemEngineering*, 2, 31-46, 2018.
- [14] P. Benito, I. Guinea, F. Labajos, J. Rocha y V. Rives, «Microwave-Hydrothermally Aged Zn,Al Hydrotalcite-Like Compounds: Influence of the Composition and the Irradiation Conditions», *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 292-302, 2008.
- [15] D. Carriazo, M. del Arco, E. García-López, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano y V. Rives, «Zn, Al Hydrotalcites Calcined at Different Temperatures: Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity in Gas-Solid Regime», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 342-343, 83-90, 2011.
- [16] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González y C. García-Mendoza, «Photodegradation of Sodium Naproxen and Oxytetracycline Hydrochloride in Aqueous Medium Using as Photocatalysts Mg-Al Calcined Hydrotalcites», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 277, 82-89, 2014.

- [17] S. Mancipe, F. Tzompantzi y H. Rojas, «Photocatalytic Degradation of Phenol Using MgAlSn», *Applied Clay Science*, 129, 71-78, 2016.
- [18] H. Tajizadegan, M. Rashidzadeh, M. Jafari y R. Ebrahimi-Kahrizsangi, «Novel ZnO–Al₂O₃ Composite Particles as Sorbent for Low Temperature H₂S Removal», *Chinese Chemical Letters*, 24, 167-169, 2013.
- [19] H. Qiherima, «Effect of Alumina Support on the Formation of the Active Phase of Selective Hydrodesulfurization Catalysts Co-Mo/Al₂O₃», *Chinese Journal of Catalysis*, 32, 240-249, 2011.
- [20] D. Rajamanickam y M. Shanthi, «Photocatalytic Degradation Of An Organic Pollutant By Zinc Oxide – Solar Process», *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1858–1868, 2016.
- [21] J. C. Spain, «Biodegradation of Nitroaromatic Compounds», *Annual Review Microbiology*, 49, 523-555, 1995.
- [22] K. Aberrazek, F. Srasra Najoua y E. Srsra, «Synthesis Characterization Of [Zn-Al] LDH: Study Of The Effect Of Calcination On The Photocatalytic Activity», *Applied Clay Science*, 119, 229-235, 2016.

CAPÍTULO II. MATERIALES DE PARTIDA Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.1. Materiales

Para la obtención de las muestras se han utilizado los reactivos que se indican en la *Tabla*

II.1.

Tabla-II.1. Reactivos y gases empleados

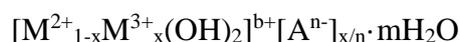
Fórmula	Nombre	Casa suministradora
Na_2CO_3	Carbonato de sodio anhidro	Panreac (Purísimo)
NaOH	Hidróxido de sodio (lentejas)	Panreac (Purísimo)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cinc hexahidratado	Panreac (98%)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de aluminio nonahidratado	Panreac (98%)
KBr	Bromuro de potasio	Panreac (para espectroscopia)
N_2	Nitrógeno N-35 (99.95 %)	L'Air Liquide España, S.A.
O_2	Oxígeno (99.995%)	L'Air Liquide España, S.A.
Nitrógeno líquido		L'Air Liquide España, S.A.
He	Helio, N-48 (99.999%)	L'Air Liquide España, S.A.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	4-nitrofenol	Sigma-Aldrich
ZnO	Óxido de zinc	Sigma-Aldrich

En la tabla incluyen los gases empleados en las diversas técnicas de caracterización. Los gases han sido suministrados en envases metálicos de acero y utilizados sin purificación posterior.

II.2. Síntesis de los sólidos laminares de estructura tipo hidrotalcita

En el presente estudio se ha sintetizado un hidróxido doble laminar (LDH) con Zn y Al en las láminas (relación molar $Zn^{2+}: Al^{3+} = 3:1$) y carbonato (CO_3^{2-}) en la interlámina.

Como se indicó en el capítulo I, la fórmula de los compuestos laminares tipo hidrotalcita es:



En nuestro caso, $M^{2+} = Zn^{2+}$, $M^{3+} = Al^{3+}$, y A^{n-} es CO_3^{2-} . A continuación, se detalla la síntesis del precipitado obtenido. El método de síntesis utilizado para preparar este LDH ha sido el de coprecipitación previamente descrito en bibliografía [1]. Se añadieron lentamente y a temperatura ambiente 200mL de una disolución acuosa conteniendo 30.00g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 12.61g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ desde un embudo de decantación (una gota por segundo) sobre 300mL de otra disolución acuosa de 3.56g Na_2CO_3 cuyo pH se ajustó previamente a 10 mediante la adición de NaOH 1M. La mezcla fue continuamente agitada magnéticamente. El pH se mantuvo constante durante todo el proceso mediante la adición de NaOH 1M utilizando un dosímetro controlado por un pH-metro (pH-Burette 24 CRISON). La *Figura II.1* muestra el equipo empleado durante el experimento. Al finalizar la adición, la suspensión tenía una apariencia densa de color

blanco lechoso. La suspensión obtenida se dividió en dos partes iguales con el fin de someterlas a dos tratamientos de envejecimiento distintos.



Figura-II.1. Equipo usado para la síntesis del LDH

Una de las dos mitades se agitó constantemente durante 24 horas y a temperatura ambiente. Posteriormente se centrifugó la suspensión a 1300 rpm durante 3 min para separar el sólido de las aguas madre. Dicho sólido fue lavado con agua destilada, repitiendo este proceso hasta eliminar totalmente los aniones nitrato. La ausencia de nitrato en las aguas de lavado se verificó añadiendo a una alícuota de las mismas

sulfato ferroso amónico en medio sulfúrico [2]. Finalmente, los geles obtenidos se secaron en estufa a 40 °C durante un día, y posteriormente se molieron usando un mortero de ágata, como se observa en la *Figura II.2*. La muestra obtenida mediante este procedimiento se denominó **ZnAl31**. Parte de esta muestra fue calcinada a 650 °C durante 2 horas en atmósfera estática de aire y también molida. Dicha temperatura de calcinación se determinó tras comprobar mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial que a partir de esa temperatura la muestra no sufría efectos térmicos ni variación de masa. El sólido obtenido tras calcinación se denominó **ZnAl31650**.



Figura-II.2. La muestra ZnAl31 durante la molienda.

La otra mitad de la suspensión obtenida fue sometida a un tratamiento hidrotermal en horno microondas a 100W y 100 °C durante 2 horas. Posteriormente, el precipitado se

lavó, secó y molió de la misma manera que la muestra ZnAl31. A este compuesto laminar se le denominó **ZnAl31MW**. Parte de esta muestra se calcinó a 650 °C durante 2 horas y se denominó **ZnAl31650MW**. La *Tabla II.2.* resume la descripción de las muestras. Tras el secado se obtuvieron 4.20g de ZnAl31, 5.06g de ZnAl31MW, 3.15g de ZnAl31650 y 3.70g de ZnAl31650MW.

Tabla-II.2. Relación de las muestras obtenidas

Muestra	Zn/Al*	Tratamiento
ZnAl31	3/1	Envejecimiento al aire, 24 h a T.A.
ZnAl31MW	3/1	Envejecimiento MW, 100 °C 2h
ZnAl31650	3/1	Calcinación 650 °C, 2h
ZnAl31650MW	3/1	Calcinación 650 °C, 2h

* Relación molar en la mezcla de reacción; T.A. = Temperatura ambiente; MW = Microondas

II.3. Métodos experimentales

En este apartado se describen los equipos utilizados en las diferentes técnicas empleadas para la caracterización de los sólidos obtenidos, así como las condiciones de los análisis realizados.

II.3.1. Análisis Químico Elemental

El Análisis Químico Elemental ha sido realizado en el Servicio General de Análisis Químico Aplicado de la Universidad de Salamanca mediante ICP-OES (Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente) en un equipo YOBIN IVON ULTIMA II, ver *Figura II.3*.

Esta técnica destructiva consiste en la ionización, excitación y posterior emisión de radiación de los elementos presentes en la muestra mediante la utilización de un plasma de argón como fuente de ionización. Para el análisis se emplea una pequeña cantidad de muestra.



Figura-II.3. Equipo de Análisis Químico de la Universidad de Salamanca.

II.3.2. Difracción de Rayos X en Polvo

Los diagramas de difracción de rayos X en polvo (PXRD) se registraron en un difractómetro Siemens D-5000, provisto de un tubo de Cu con un filtro de níquel y un sistema de rendijas consecutivas, necesarios para seleccionar la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.54050 \text{ \AA}$). El equipo está controlado por el programa Diffract Plus, el cual permite analizar los difractogramas. A partir de estos se ha determinado el tamaño promedio del cristalito (D), usando la ecuación de Scherrer,

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta * \cos(\theta)} * \left(\frac{180}{\pi}\right)$$

donde

- D_{hkl} es el tamaño medio del cristalito en la dirección perpendicular a los planos (hkl), en \AA .
- K es el factor de forma del cristal y su valor es 1.0,
- λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (1.54050 \AA)
- β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra, $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$ donde B es la anchura a altura mitad experimental y b es la constante de ensanchamiento instrumental. En nuestro caso se ha supuesto un valor de b igual a cero, dada la imposibilidad de determinarlo experimentalmente, por lo que el error que este hecho genera afectará por igual a todas las muestras, lo que permitirá establecer comparaciones entre los valores calculados para las diferentes muestras.
- θ es la posición del pico de difracción, en grados.

La *Figura II.4.* muestra una imagen del difractómetro. La intensidad de corriente utilizada fue de 30 mA y la tensión fue 40 kV (potencia 1200 W). El paso utilizado fue de 0.05° (2θ) y el tiempo de 1.5 s (velocidad de barrido de 2° (2θ)/min).

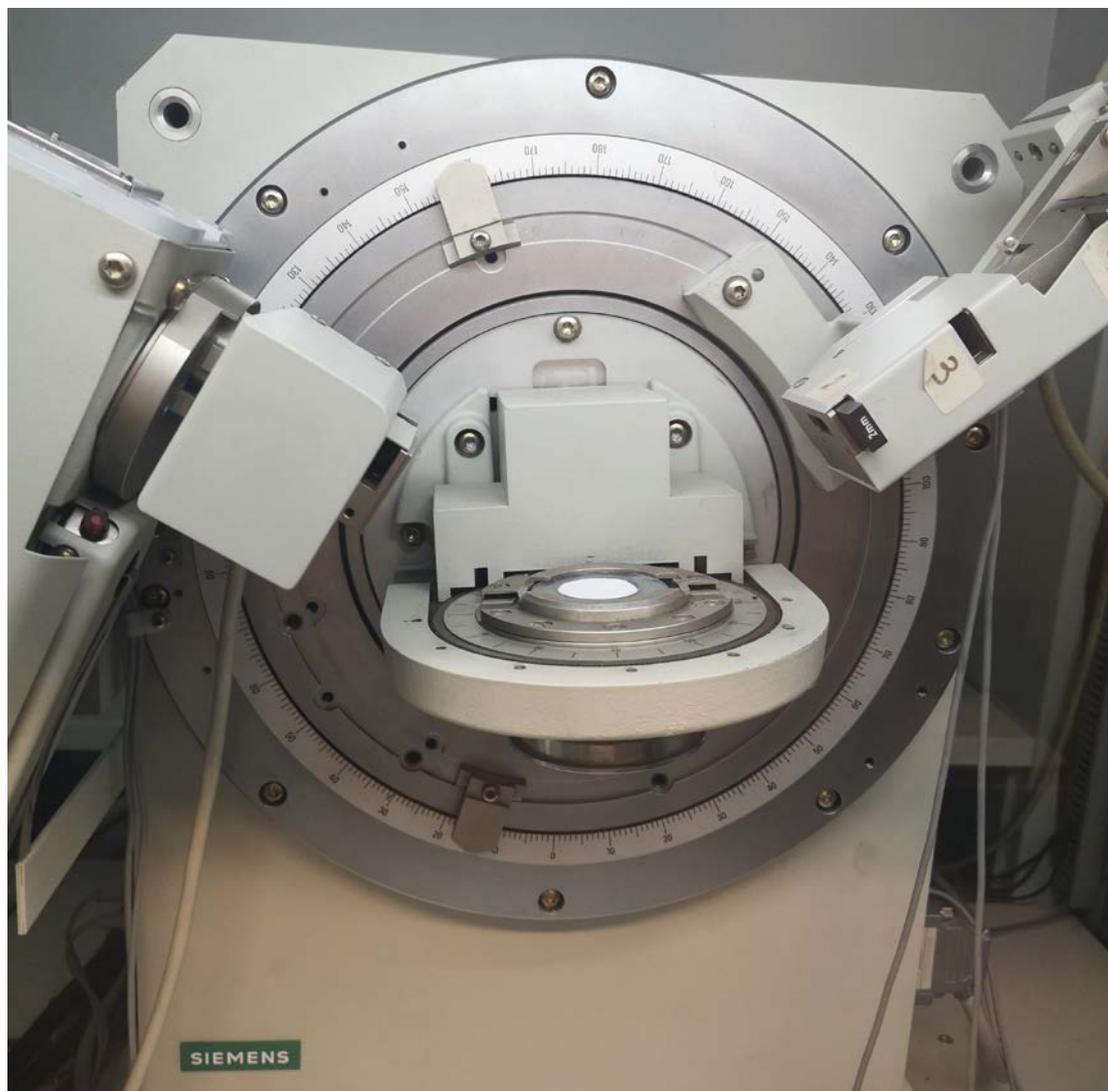


Figura-II.4. Equipo de difracción de rayos X.

El análisis mediante Difracción de Rayos X en Polvo (PXRD) se utilizó para conocer la estructura de las fases cristalinas y comprobar la reconstrucción del catalizador tras ser utilizado en la fotodegradación de 4-nitrofenol.

La técnica de PXRD es no destructiva; cuando el haz de rayos X incide en un material cristalino parte del rayo se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. El espaciado entre planos cristalinos característico de cada fase, d , la longitud de onda incidente, λ , y el ángulo de dispersión medido en los difractómetros, θ , se relacionan por la ley de Bragg,

$$\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

Para realizar el análisis, la muestra en forma de polvo molido muy fino, se compacta en un portamuestras y se expone a una radiación de rayos X monocromática.

Los difractogramas obtenidos fueron analizados utilizando el programa EVA (Graphics EVALuation Program) y, en los casos necesarios, la identificación de las fases obtenidas se ha llevado a cabo por comparación con los patrones del fichero Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [3], así como con los datos encontrados en la bibliografía.

II.3.3. Análisis Térmicos

Los análisis térmicos termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) se realizaron en un aparato SDT Q600, que realiza simultáneamente ambos análisis. La *Figura II.5* muestra una fotografía del dispositivo empleado. La cantidad de muestra utilizada es de alrededor de 10mg, el análisis se llevó a cabo con flujo continuo de O₂ (50 mL/min) y una rampa de temperatura de 10 °C/min partiendo de la temperatura ambiente hasta 1000 °C.

El DTA consiste en la detección de las variaciones de temperatura que tienen lugar entre la muestra y otra, que sirve de referencia y no experimenta ningún cambio en el intervalo

de temperatura considerado, en este caso se ha utilizado alúmina como referencia, en nuestro caso $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente calcinada a 1200 °C. Los efectos endo- o exotérmicos debidos a las reacciones producidas durante dicho calentamiento (evaporación, deshidratación, combustión, reacciones redox, etc.) son fácilmente detectables mediante el análisis del sólido con esta técnica.

El análisis TG se basa en la variación de masa que tiene lugar cuando la muestra se somete a un calentamiento controlado. La eliminación del agua y de otros compuestos volátiles lleva asociada una pérdida de masa que tiene lugar a distintas temperaturas según la sustancia de que se trate y las condiciones de calentamiento.

El estudio comparado de las curvas obtenidas mediante DTA y TG sobre la misma muestra permite detectar la naturaleza de las reacciones ocurridas en un intervalo de temperaturas así como las temperatura de formación de fases termicamente estables . La *Figura II.5* expone el equipo empleado.



Figura-II.5. Equipo de DTA-TG

II.3.4. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Para registrar los espectros se ha utilizado la técnica de pastillas de KBr de uso espectroscópico. Para preparar las pastillas el KBr debe estar previamente molido y seco en estufa a 110 °C. Posteriormente se debe realizar una dilución de la muestra a analizar en bromuro potásico, 1/300 aproximadamente, utilizando una pequeña cantidad de muestra (1 mg, aproximadamente). La mezcla debe estar bien homogeneizada.

Posteriormente, se prepara una pastilla por prensado a 8 T/cm² durante aproximadamente 2 minutos y se insertan dentro del espectrómetro. *La Figura II.6* representa la prensa hidráulica utilizada para fabricar las pastillas.



Figura-II.6. Prensa hidráulica.

Los espectros FT-IR de las muestras se registraron en el intervalo comprendido entre 4000 y 400 cm⁻¹, se promediaron 20 barridos con una resolución nominal de 4 cm⁻¹. El

equipo utilizado fue un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum-Two, que trabaja con una fuente de radiación infrarroja estándar (filamento incandescente) y un detector DTGS (sulfato de triglicerina deuterada). La *Figura II.7* muestra el espectrómetro empleado.

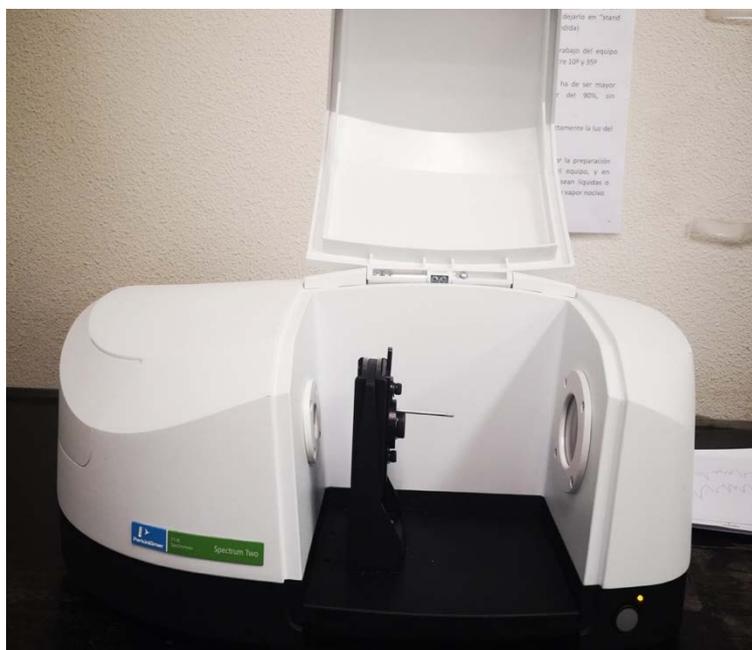


Figura-II.7. Equipo de espectroscopia FT-IR.

Para empezar el análisis FT-IR, primero se debe registrar el espectro de fondo causado por la atmósfera. Debido a que las condiciones de la atmósfera circundante no son exactamente iguales durante el registro del fondo, la cancelación de la banda correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica del CO₂ atmosférico (próxima a 2400-2100 cm⁻¹) no es perfecta, y en algunas ocasiones se registran pequeñas absorciones o emisiones de energía en esta parte del espectro, que serán ignorados en la interpretación de los espectros.

II.3.5. Superficie Específica y Porosidad

Los análisis de área superficial específica y porosidad de los distintos compuestos se realizaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (-196 °C).

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se registraron en un analizador Micromeritics Gemini VII 2390t, *Surface Area and Porosity*. En dicho aparato se realizó la isoterma completa de adsorción/desorción. Los análisis se editaron y ordenaron mediante el programa Micromeritics' Gemini VII Windows® software, suministrado por la casa Micromeritics.

Los sólidos son previamente desgasificados aplicando calor y flujo de un gas inerte, en este caso $110\text{ }^\circ\text{C}$ y corriente de N_2 durante 2 horas en un Micromeritics FlowPrep 060 Sample Degass System, sistema de preparación de muestras que se presenta en la *Figura II.8*.



Figura-II.8. *Micromeritics Gemini VII 2390t, Surface Area and Porosity (izquierda), y MicromeriticsFlowPrep 060 SampleDegassSystem (derecha).*

Aplicando el método B.E.T. [4], es posible la determinación del área superficial específica. Asimismo, se utiliza el método empírico de la *recta t* de Lippens y de Boer para la determinación del área superficial externa, así como del volumen total y del área equivalente a la adsorción en los microporos [5].

II.3.6 Reacción de Fotocatálisis

Se estudiaron las reacciones de fotodegradación de las muestras en la descontaminación de aguas utilizando un sistema MPDS-Basic de Pechl Ultraviolet, con un reactor PhotoLAB Batch-L y una lámpara TQ150-Z0 (potencia 150 W). El espectro de la radiación emitida por esta lámpara es continuo, con los picos principales a 366 nm (flujo de radiación, ϕ 6.4 W) y 313 nm (ϕ 4.3 W). En las reacciones con las hidrotalcitas (ZnAl₃ y ZnAl₃MW) y compuestos calcinados (ZnAl₃650) se añadieron 300.0 mg y 403.8 mg, respectivamente, a una disolución acuosa de 25mL y 25 ppm contaminante en EtOH/H₂O (1:1 v/v). La *Figura II.9* muestra el fotorreactor durante una de las pruebas de actividad fotocatalítica.



Figura-II.9. Equipo usado durante las pruebas de actividad fotocatalítica. Dentro del tubo está la lámpara UV.

El experimento consistió en tomar alícuotas de la mezcla catalizador-contaminante en la oscuridad (ausencia de luz) tras determinados tiempos de contacto y tras comprobar que la concentración del contaminante se mantenía constante se comenzó a irradiar la suspensión con la lámpara ultravioleta, tomando alícuotas a distintos tiempos hasta el final de la reacción. En total, el agua contaminada estuvo expuesta al catalizador 76 minutos a la oscuridad y 120 minutos a la luz ultravioleta. La mezcla estuvo continuamente agitada para evitar que el catalizador quedase depositado en el fondo del reactor.

II.3.7. Espectroscopia visible- ultravioleta (Vis-UV)

La espectroscopia Vis-UV es el análisis de la absorbancia de una probeta utilizando fotones en la región de radiación ultravioleta-visible del espectro. En nuestro caso, las posiciones de los máximos de absorbancia en el espectro sirven para caracterizar los compuestos orgánicos y determinar la concentración de contaminante.

El equipo empleado fue un espectrofotómetro Perkin-Elmer LAMBDA 35 y acoplado a un PC con software UV WINLAB 2.85, utilizando una rendija de 2nm y H₂O destilada como referencia, ver *Figura II.9*.



Figura-II.10. Espectrofotómetro UV-Vis

Para identificar los subproductos generados durante la reacción, 4 alícuotas de las disoluciones, las recogidas tras 3 minutos de reacción en la oscuridad y 10, 30 y 65 minutos bajo luz UV, fueron analizadas al Servicio de Espectrometría de Masas de la universidad de Salamanca. El equipo utilizado fue un espectrómetro de masas Agilent Trap XCT.

II.4. Bibliografía

- [1.] A. de Roy, C. Forano y J. Besse, «Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification» en Layered Double Hydroxides: Present and Future, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap. 1, pp. 1-39, 2001.
- [2.] A.F. Williams, «In Classical Analysis: Gravimetric and Titrimetric Determination of the Elements», C.L. Wilson y W.W. Wilson (Eds.), Elsevier, Amsterdam, Vol IC 207, 1967.
- [3.] JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards. JCPDS File. International Centre for Diffraction Data, Philadelphia, 1977.
- [4.] S. Brunauer, P. H. E. Emmet, E. Teller, «Adsorption of gases in multimolecular layers», Journal of the American Chemical Society, 20, 1553-1564, 1938.
- [5.] B. C. Lippens, J. H. De Boer, «Studies on Pore Systems in Catalysis», Journal of Catalysis, 4, 319-323, 1965.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. Caracterización de los catalizadores

III.1.1. Análisis Químico Elemental

Los resultados del Análisis Químico Elemental expresados en porcentajes máscicos de Zn y Al de la muestra ZnAl31 se recogen en la *Tabla III.1*.

Tabla III.1 Resultados Análisis Químico Elemental

Muestra	%Zn	%Al	Zn/Al*	Fórmula
ZnAl31	50.28	6.46	3.22	$[\text{Zn}_{0.769}\text{Al}_{0.239}\text{OH}]_2(\text{CO}_3)_{0.119} \cdot 0.71\text{H}_2\text{O}$
ZnAl31650				$\text{Zn}_{0.769}\text{O}_{0.769} + \text{Al}_{0.239}\text{O}_{0.359}$

* Relación molar

Dado que las dos muestras obtenidas en este estudio provienen de un mismo precipitado inicial y sólo se diferencian en el tratamiento de envejecimiento al que han sido sometidas, es de suponer que ambas tendrán la misma composición, por lo que sólo se ha analizado dicha muestra de partida. La fórmula del compuesto ha sido calculada a partir de los datos de análisis químico elemental para Zn y Al y la cantidad de carbonato se calculó a partir de la del catión Al^{3+} teniendo en cuenta la fórmula química general de los compuestos tipo hidrotalcita, $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1] y suponiendo que el carbonato es el único anión interlamilar, como cabe esperar dada la afinidad de estos compuestos por dicho anión.

El número de moléculas de agua de hidratación se determinó teniendo en cuenta el contenido en carbonato, grupos hidroxilos y agua que se eliminan durante la calcinación como vapor de agua y CO_2 y que son cuantificados mediante los datos obtenidos del

análisis termogravimétrico que se discutirán más adelante. También se ha calculado la fórmula molecular de los óxidos obtenidos tras la calcinación de las muestras. Aunque la calcinación a alta temperatura de las hidrotalcitas conduce habitualmente a la formación de la espinela y del óxido del catión divalente, la calcinación a la que esta muestra ha sido sometida es insuficiente para la cristalización de la espinela (como se indica más abajo según los datos de difracción de rayos X, por lo que la composición de esta muestra se indica simplemente como una mezcla de óxidos.). Tanto la fórmula de la hidrotalcita original como la de los óxidos se recogen en la *Tabla III.1*.

Los resultados de análisis químico elemental indican que la relación molar M^{2+}/M^{3+} es aproximadamente 3:1, valor esperado dado que es el de partida en la mezcla de síntesis original y ha tenido lugar una precipitación completa. Teniendo en cuenta que existen cálculos teóricos [2, 3] que predicen una máxima estabilidad para un factor estequiométrico ($Zn/(Zn+Al)$) de 0.25, que corresponde a una relación molar Zn^{2+}/Al^{3+} de 3, como en el mineral natural [4], se puede suponer a la vista de estos análisis que el compuesto obtenido es una hidrotalcita. La estructura característica de los hidróxidos dobles laminares tipo hidrotalcita se verá confirmada, en su caso, por los resultados de difracción de rayos X en polvo (PXRD).

III.1.2. Difracción de Rayos X en Polvo (PXRD)

Se han analizado mediante PXRD las muestras precursoras ($ZnAl_3$ y $ZnAl_3MW$) y las calcinadas ($ZnAl_31650$ y $ZnAl_31650MW$), con el fin de identificar las fases de los compuestos cristalinos en cada uno de los sólidos.

III.1.2.1. Difracción de rayos X de los precursores

Los difractogramas de las muestras sintetizadas están recogidos en las *Figuras III.1* y *III.2*. Ambos presentan reflexiones intensas en las posiciones características de los LDH con estructura tipo hidrotalcita, confirmadas por otros estudios similares [3-7]. En las figuras se incluyen, para las señales más relevantes, los índices de Miller de los planos de difracción de las fases obtenidas y en la *Tabla III.2*. se identifican las posiciones de los picos de difracción registrados para las muestras ZnAl31y ZnAl31MW, así como los índices hkl de los planos a los que pertenecen. En la *Figura III.3*.están representados conjuntamente ambos difractogramas a modo comparativo.

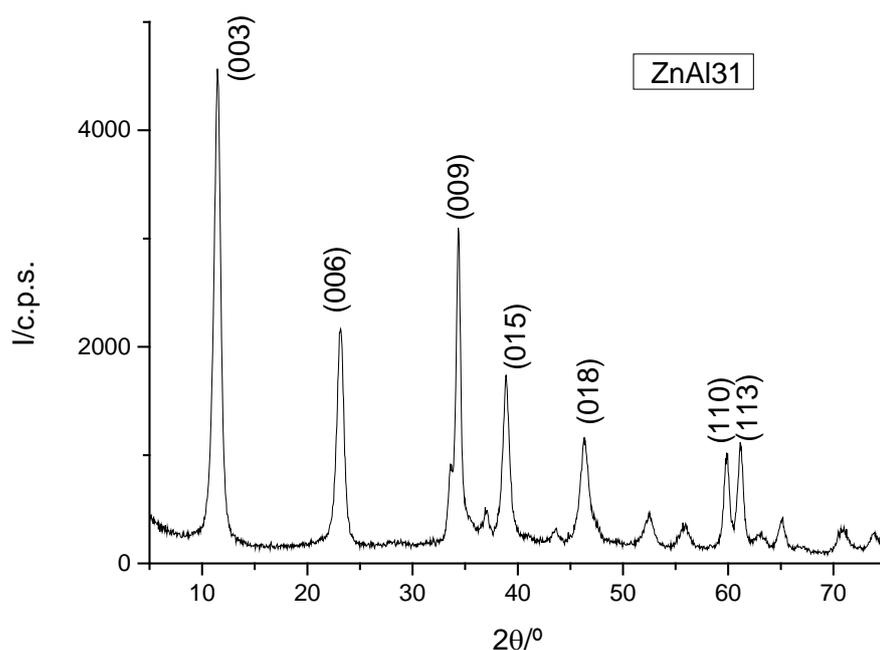


Figura-III.1. Difractograma de rayos X en polvo de la muestra ZnAl31

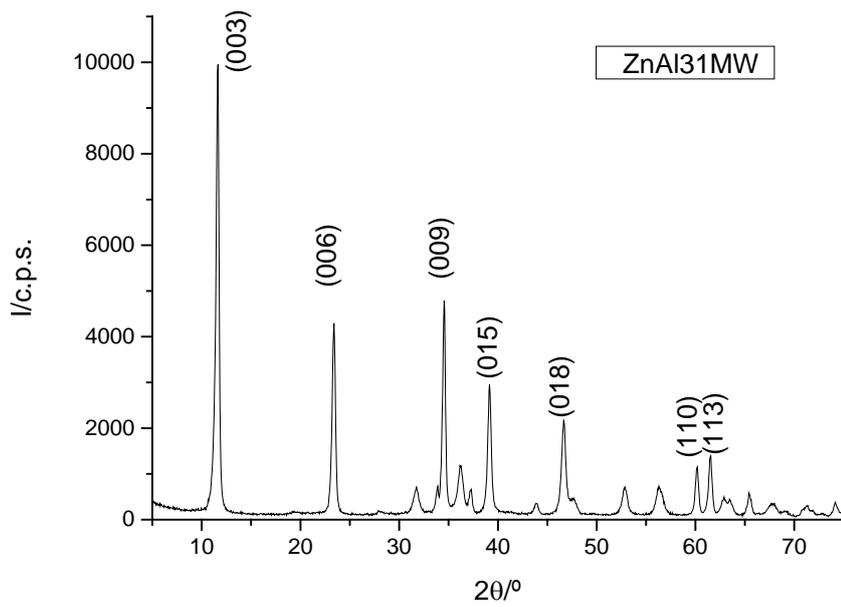


Figura-III.2. Difractograma de rayos X en polvo de la muestra ZnAl31MW

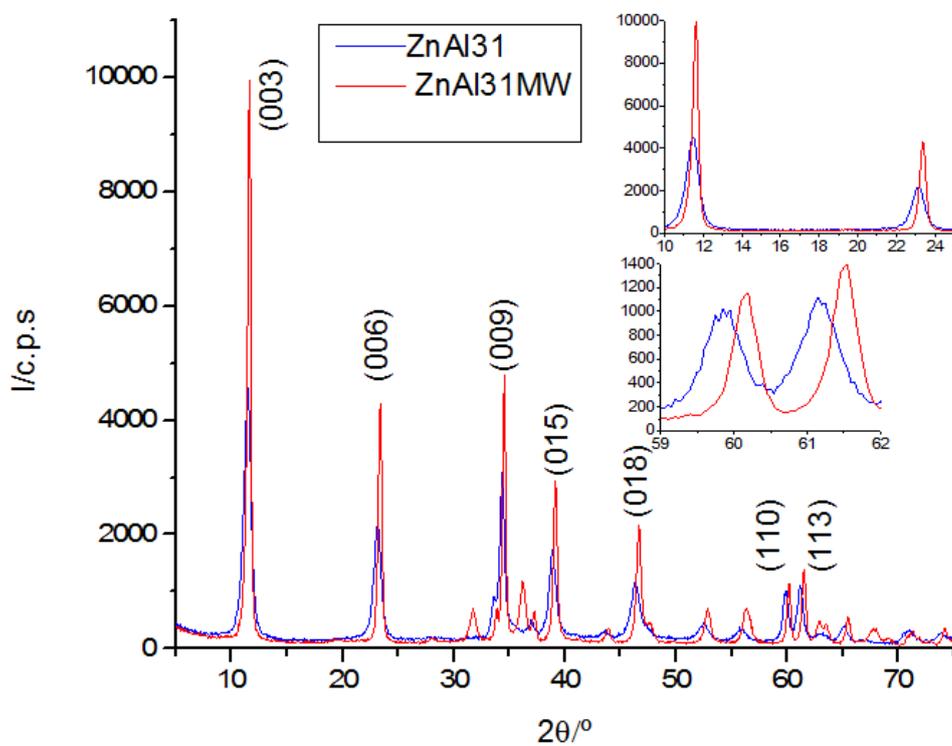


Figura-III.3. Comparación de los difractogramas de rayos X en polvo de las muestras ZnAl31 y ZnAl31MW

Las posiciones de los picos de difracción recogidas en la *Tabla III.2.*

Tabla-III.2. Posición ($2\theta^\circ$) y espaciado (\AA) de los picos de difracción e índices hkl de las muestras ZnAl31 y ZnAl31MW.

hkl	ZnAl31		ZnAl31MW	
	$2\theta /^\circ$	$d_{\text{obs.}}/\text{\AA}$	$2\theta /^\circ$	$d_{\text{obs.}}/\text{\AA}$
(003)	11.46	7.71	11.62	7.61
(006)	23.15	3.84	23.39	3.81
(101)	33.60	2.67	33.89	2.64
(009)	34.36	2.61	34.55	2.59
(104)	37.04	2.42	37.23	2.41
(015)	38.89	2.31	39.15	2.30
(018)	46.34	1.96	46.66	1.94
(1010)	52.51	1.74	52.89	1.73
(011)	55.68	1.65	56.34	1.63
(110)	59.89	1.54	60.16	1.54
(113)	61.18	1.51	61.52	1.50
(116)	65.10	1.43	65.46	1.43

Las posiciones coinciden con las encontradas en las fichas 14-191 y 38-0486 del fichero JCPDS, pertenecientes a compuestos con estructura tipo hidrotalcita, así como con las publicadas en trabajos de investigación sobre este tipo de compuestos [5].

Se observa que la muestra ZnAl31MW tiene picos de difracción más intensos, simétricos y estrechos que la muestra ZnAl31. Esto se evidencia especialmente en las reflexiones asociadas a los planos (003), (006), (009), (015) y (018), donde la intensidad de los picos de difracción de la muestra ZnAl31MW dobla a la encontrada para los de la muestra ZnAl31. Esto indica que el sólido ZnAl31MW tiene un grado de cristalinidad más alto que el ZnAl31, debido al tratamiento microondas al que fue sometido, lo que conduce a concluir que dicho tratamiento aumenta la cristalinidad del sólido, como ha sido probado en trabajos previos que versan sobre la incidencia del método de síntesis y el tratamiento de envejecimiento de este tipo de sólidos [6]. En la *Figura III.3.* se han ampliado dos intervalos de los difractogramas, que contienen los máximos de difracción cuyas anchuras y posiciones serán utilizadas para el cálculo del tamaño de los cristalitos y de los parámetros reticulares, respectivamente.

Se aprecian algunas reflexiones muy débiles en el difractograma de la muestra ZnAl31MW que no pertenecen a la estructura de la hidrotalcita y no se aprecian en el difractograma del sólido ZnAl31, como las registradas a 32° y 37° (2θ). Dichos picos pueden ser debidos a la formación de óxidos u oxihidróxidos de Zn durante el tratamiento hidrotermal y que estarían presentes como impurezas [5].

A partir de los espaciados de los picos de difracción se pueden determinar los parámetros de celda c y a . El parámetro a se calcula teniendo en cuenta el espaciado al que se registra el pico de difracción correspondiente al plano cristalográfico (110). Ésta es la distancia

promedio catión-catión dentro de una lámina tipo brucita y el parámetro cristalográfico se calcula mediante la siguiente ecuación [7]:

$$a=2d_{(110)}$$

El parámetro a tiene un valor de 3.054 Å [8, 9] para la hidrotalcita natural, y el calculado para las hidrotalcitas sintetizadas en este estudio es muy próximo a este valor, como se aprecia en la *Tabla III.3*.

Tabla-III.3. *Parámetros de red de las muestras.*

	ZnAl31	ZnAl31MW
c /Å	23.09	22.85
a /Å	3.086	3.074

El parámetro c está relacionado con el espaciado correspondiente al plano cristalográfico (003) y su valor da idea del espesor de la lámina y de la interlámina en el compuesto. El espaciado correspondiente a este plano es el doble del valor de espaciado $d_{(006)}$ y el triple del $d_{(009)}$, los armónicos de $d_{(003)}$. Dado que el error en la determinación del espaciado es mayor cuanto menor es el ángulo de difracción correspondiente, el parámetro c se calcula habitualmente (salvo que los picos sean extremadamente agudos) a partir de los espaciados de los planos $d_{(003)}$ y $d_{(006)}$, despreciando $d_{(009)}$, dado que su señal puede quedar solapada con otras debidas a planos no basales, que dificultan precisar sus posición con la precisión requerida. Para el cálculo del parámetro c se asume que el compuesto LDH es un politipo 3R [9], que es

el que adoptan los LDH preparados mediante el método de coprecipitación utilizado en este trabajo. Este politipo se caracteriza en que la celda unidad a lo largo del eje z corresponde al apilamiento de tres láminas:

$$c = 3 \cdot \frac{1}{2} (d_{003} + 2 * d_{006})$$

Los resultados de c para estas muestras son similares a los encontrados en la bibliografía para hidrotalcitas con carbonato interlaminar [9].

Otro parámetro calculado a partir de los difractogramas es el tamaño promedio de cristalito (D); la determinación se realiza a partir de la anchura a mitad de altura de los picos registrados en el difractograma [10]. Para la determinación del tamaño de cristalito se utilizó la ecuación de Scherrer, explicada en el capítulo II [11]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} * \left(\frac{180}{\pi}\right)$$

El tamaño de cristalito se ha calculado en la dirección perpendicular a las láminas, (003), y en la dirección paralela a las capas, (110). Los resultados obtenidos se incluyen en la *Tabla III.4*

Tabla-III.4. *Tamaño de cristalito y número de láminas apiladas*

hkl	ZnAl31			ZnAl31MW		
	β /°	D/Å	Láminas apiladas	β /°	D/Å	Láminas apiladas
003	0.36	229.08	29	0.17	480.67	63
110	0.26	363.38	-	0.19	508.30	-

El número de láminas apiladas en la dirección perpendicular al plano (003) se halla aproximadamente a partir del cociente del valor de D y c_0 , siendo c_0 la altura o espesor de una lámina tipo brucita más la del espacio interlamilar y es igual a $d_{(003)}$ (ver *Tabla III.3*). El valor c_0 se ha tomado igual al espesor de un LDH cuya interlámina sea ocupada por aniones carbonato, y ronda los 7.60Å para los LDH con fórmula $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [12]. En este caso c_0 es 7.71Å y 7.61Å para ZnAl31 y ZnAl31MW, respectivamente. Suponiendo que el grosor de la lámina tipo brucita es de 4.80 Å [13], el espacio restante (2.8-2.9 Å) es suficiente para que los aniones carbonato se orienten con su plano molecular paralelo al de las láminas tipo brucita [13]. Cabe destacar que el tamaño de cristalito $D_{(003)}$ de la muestra ZnAl31MW y el número de láminas apiladas dobla a ZnAl31. Otros autores observaron el mismo fenómeno y lo atribuyeron a una mejor cristalinidad, hecho que confirma lo deducido del estudio de los difractogramas de rayos X [6]. Por otro lado, el mayor valor de $D_{(110)}$ de la muestra ZnAl31MW confirma la incidencia del tratamiento de envejecimiento en el tamaño de cristal de la hidrotalcita obtenida [6].

III.1.2.2. Difracción de rayos X en polvo de las muestras calcinadas

Como se mencionó en el capítulo II, se calcinaron los sólidos obtenidos de la síntesis a 650 °C. En las Figuras III.4. y III.5. se representan los difractogramas de rayos X de las muestras ZnAl31650 y ZnAl31650MW.

En ambos difractogramas se identificó como única fase cristalina el óxido de cinc (ZnO) y no existen reflexiones de fases cristalinas de compuestos de Al, lo que indica que el óxido del metal divalente está disperso en una fase amorfa de Al₂O₃.

El ZnO parece cristalizar como cincita (ficha n° 36-1451 del fichero JCPDS) con estructura tipo wurtzita en un sistema hexagonal [13]. Estos resultados concuerdan con los encontrados en bibliografía sobre distintas hidrotalcitas de Zn y Al calcinadas [5, 14-18].

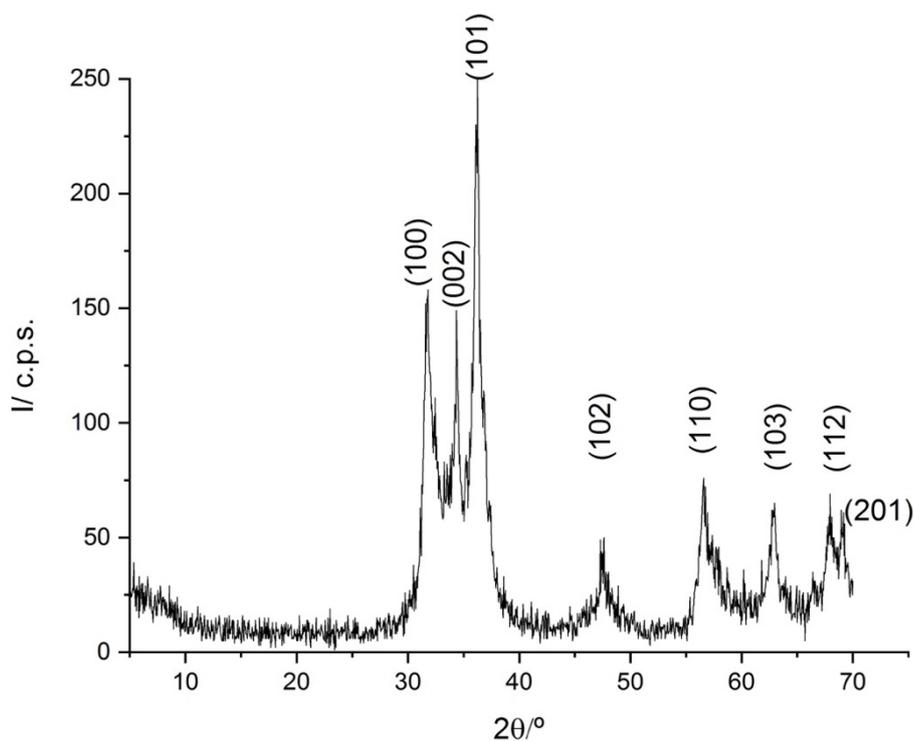


Figura-III.4. Difractograma de rayos X en polvo de la muestra ZnAl31650

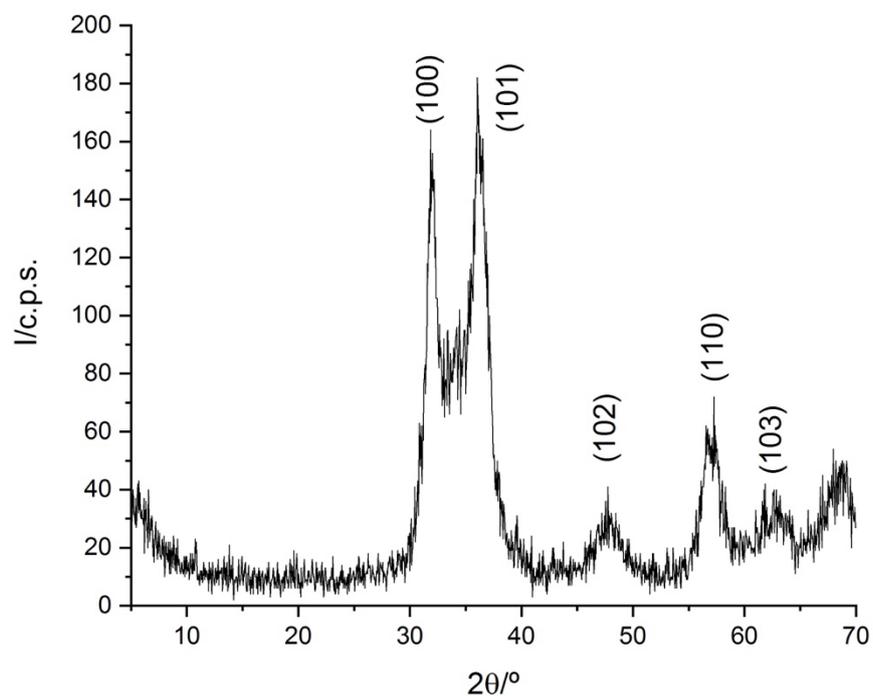


Figura-III.5. Difractograma de rayos X en polvo de la muestra ZnAl31650MW

En la *Tabla III.5* se recogen los valores de 2θ en grados y de espaciado (d) en Å a los que se registran los picos de difracción de las muestras calcinadas, así como los planos de difracción a los que corresponden.

Tabla-III.5. Posiciones de los picos de difracción 2θ ($^{\circ}$) y d (\AA) e índices hkl de los planos cristalinos de las muestras calcinadas

hkl	ZnAl31650		ZnAl31650MW	
	$2\theta/^{\circ}$	$d_{\text{obs}}/\text{\AA}$	$2\theta/^{\circ}$	$d_{\text{obs}}/\text{\AA}$
100	31.85	2.87	31.75	2.82
002	34.45	2.60	34.36	2.61
101	36.05	2.49	36.20	2.48
102	47.75	1.90	47.62	1.92
110	57.25	1.60	56.56	1.63
103	61.75	1.50	61.87	1.47
112	68.80	1.36	67.95	1.38
201	-	-	69.15	1.36

III.1.3. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Tras la caracterización estructural de las muestras mediante PXRD, se registraron los espectros FT-IR de las muestras. Para estas muestras se espera que los espectros registren

bandas características de grupos hidroxilos, moléculas de agua, del CO_3^{2-} así como las debidas a las interacciones Zn-O y Al-O.

III.1.3.1. Espectroscopia FT-IR de los precursores

Las Figuras III.6. y III.7. incluyen los espectros FT-IR de las muestras originales (ZnAl31y ZnAl31MW) y en la Tabla III.6 se recoge la información sobre las posiciones de las bandas identificadas, así como los modos vibracionales a los que pertenecen.

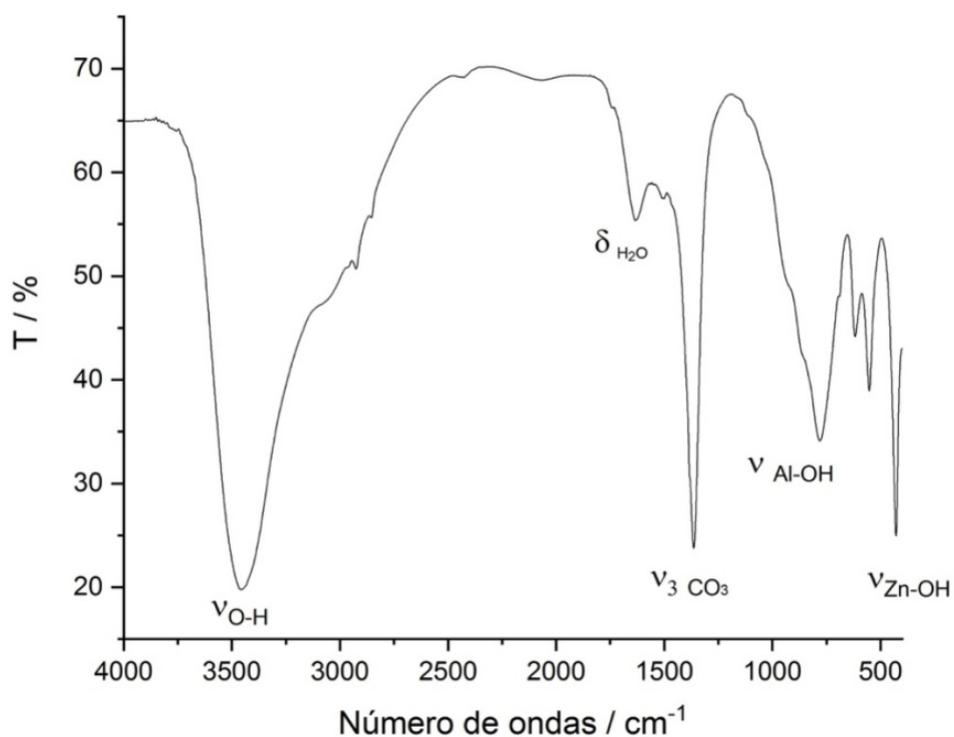


Figura-III.6. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31

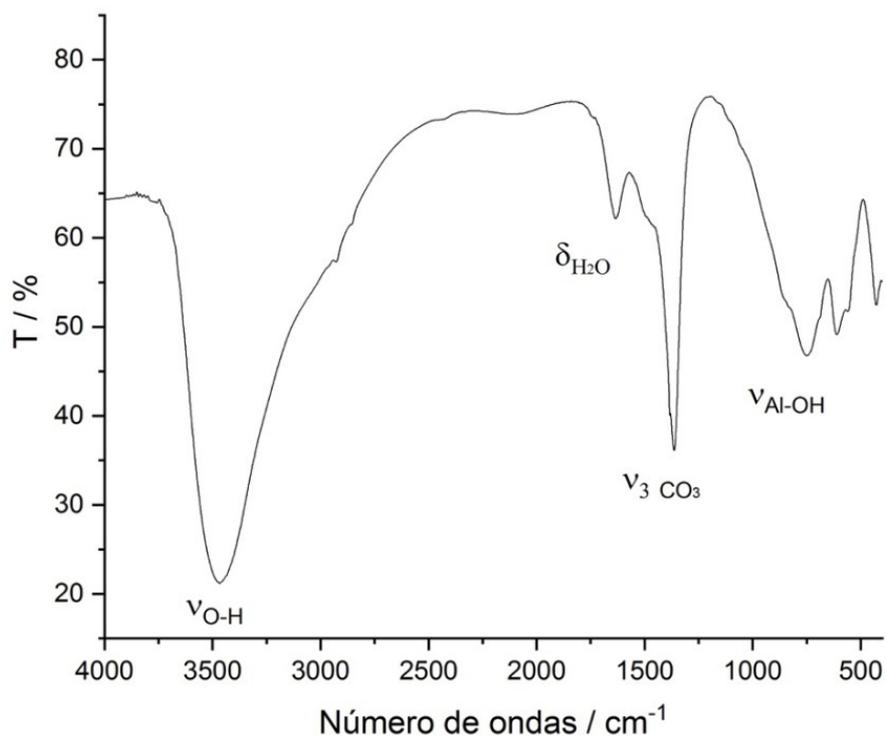


Figura-III.7. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31MW

Cabe destacar que las bandas registradas para la muestra ZnAl31MW son más simétricas y agudas y están mejor definidas que las registradas en el espectro de la muestra ZnAl31; esto es debido a un mejor orden tanto en las láminas como en la interlámina, donde los aniones carbonato y las moléculas de agua están distribuidos de forma más regular. Los pequeños desplazamientos en sus posiciones también se deben a la mayor cristalinidad de la muestra ZnAl31MW, dado que la posición de los mínimos de las bandas se define con mayor exactitud. Todo esto confirma la mayor cristalinidad deducida para esta muestra en los difractogramas de rayos X y reafirma el efecto positivo del tratamiento hidrotermal bajo irradiación microondas sobre el orden cristalino de los sólidos preparados.

Tabla-III.6. Posiciones (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas registradas en los espectros FT-IR de las muestras ZnAl31 y ZnAl31MW.

Asignación	ZnAl31/ cm^{-1}	ZnAl31MW / cm^{-1}
$\nu_{\text{O-H}}$	3467	3457
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1634	1634
$\nu_{\text{Zn-OH}}$	-	1501
ν_{CO_3}	1364	1364
$\nu_{\text{Al-OH}}$ / ν_{CO_3}	748	780
$\nu_{\text{Al-OH/Zn-OH}}$	611	618
$\nu_{\text{Al-OH}}$	559	554
$\nu_{\text{Zn-OH}}$	428	428

Aproximadamente a 3450 cm^{-1} se observa una banda ancha que corresponde a la vibración de tensión O-H de los grupos hidroxilo presentes en las capas tipo brucita [17-19] y de las moléculas de agua. El ensanchamiento de esta banda se debe a la existencia de enlaces O-H de distinta fuerza y a la presencia de enlaces de hidrógeno entre ellos, lo que debilita el enlace O-H, desplazando por consiguiente la banda hacia menores números

de onda. Además, el hombro mal definido a 3000 cm^{-1} en el espectro de la muestra sin tratamiento hidrotermal se debe al enlace O-H de grupos hidroxilo enlazados por puente de hidrógeno con los iones carbonato interlaminares [17, 20, 21]. Las bandas débiles que se observan hacia 2930 y 2860 cm^{-1} son debidas a los modos de tensión C-H de vapores de compuestos orgánicos presentes en el ambiente y adsorbidos sobre la superficie externa de la muestra o sobre el sistema óptico del mismo equipo en el que se han registrado los espectros. Dado que en la cámara donde se aloja la muestra durante la medida no se controla la atmósfera, la concentración de CO_2 durante el registro del espectro de fondo es diferente a la habida durante el registro del espectro de la muestra, con lo cual no se cancela completamente la señal de este en el espectro final y se registra una banda muy débil hacia 2300 cm^{-1} .

El modo vibracional de deformación angular $\delta_{\text{H-O-H}}$ de las moléculas de agua se registra alrededor de 1634 cm^{-1} en ambas muestras, posición coincidente con la encontrada en la bibliografía [5, 19, 21, 22].

Alrededor de 1364 cm^{-1} se aprecia una banda intensa que está asociada con la tensión antisimétrica ν_3 del carbonato ubicado en la región interlaminar [17, 19, 21]. La posición de esta banda es idéntica a la dada por Kooli et al. para una hidrotalcita con relación molar $\text{Zn/Al} = 3$.

Próxima a la banda a 1364 cm^{-1} , aparece un hombro que varios autores también han detectado y para la que proporcionan múltiples interpretaciones. Algunos autores [22-24] lo asocian con una disminución en la simetría del anión carbonato debido a la interacción del CO_3^{2-} mono o bidentado con la lámina tipo brucita. Por otro lado, otros científicos [12, 13] afirman que este hombro es consecuencia del desdoblamiento del modo ν_3 por una pérdida de la simetría del ion CO_3^{2-} , que conlleva la activación del modo ν_1

originalmente inactivo en el infrarrojo y que se detecta en este espectro como un hombro tremendamente débil próximo a 1080 cm^{-1} que efectivamente se ha detectado en los espectros de las muestras ZnAl₃1 y ZnAl₃1MW. Sin embargo, también se sostiene [14] que es debido a la deformación Zn-OH, pues este hombro desaparece con la disminución de Zn en el compuesto.

Las bandas registradas por debajo de 800 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión metal-oxígeno, metal-oxígeno-metal y metal-oxígeno-hidrógeno de los cationes de las capas tipo brucita [3, 6, 22, 23]. Así, se puede observar el modo de tensión Al-OH alrededor de 750 cm^{-1} y los modos de vibración de los grupos Zn-OH y Al-OH a 615 y 420 cm^{-1} , respectivamente.

III.1.3.2. Espectroscopia FT-IR de las muestras calcinadas

Se han registrado los espectros FT-IR las muestras ZnAl₃1650 y ZnAl₃1650MW con el fin de confirmar conclusiones sobre sus estructuras deducidas de los difractogramas de rayos X en polvo. Las *Figuras III.8.* y *III.9.* incluyen los espectros de las muestras ZnAl₃1650 y ZnAl₃1650MW, respectivamente.

Cabe destacar que es probable que las muestras hayan adsorbido H₂O y CO₂ de la atmósfera circundante durante el manejo de las mismas para su preparación en la forma en que los espectros deben ser registrados; dado el carácter básico de las muestras, el CO₂ se adsorbe sobre su superficie como carbonato y por lo tanto los espectros registran bandas debidas a los modos vibracionales de ambas especies.

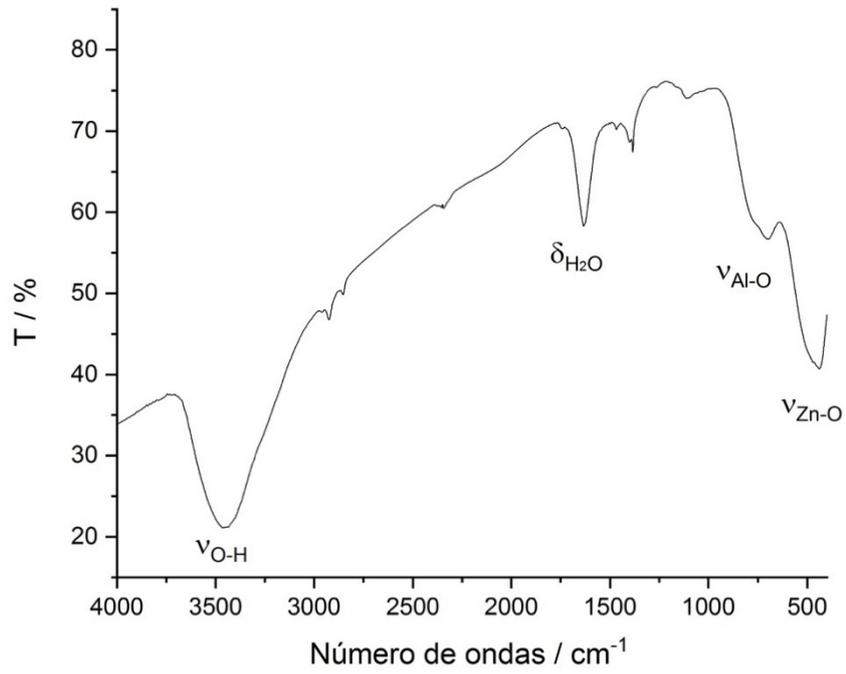


Figura-III.8. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31650

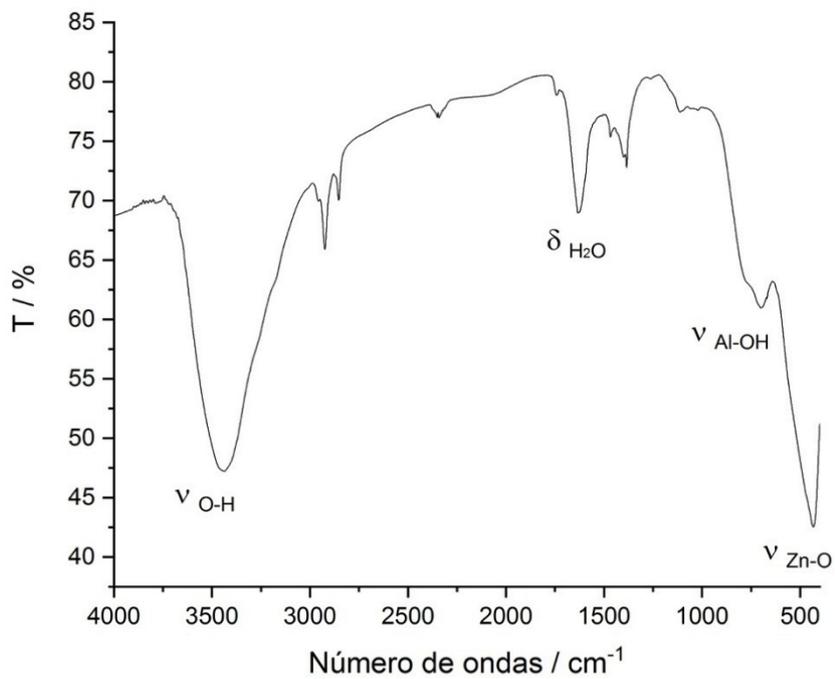


Figura-III.9. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31650MW

Así, en ambos espectros se observan hacia 3435 y 1635 cm^{-1} las bandas debidas a los modos vibracionales de tensión y deformación, respectivamente, de las moléculas de agua fisisorbida, pues aunque estas muestras durante su calcinación se han deshidratado, tienen una cierta cantidad de agua adsorbida en su superficie. Dichas bandas han sido identificadas por otros autores para espectros FT-IR de distintos LDH calcinados [5, 6].

La *Tabla III.7.* incluye las posiciones de las principales bandas registradas en los espectros, así como la asignación de estas a los modos vibracionales correspondientes.

Tabla-III.7. Posiciones (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas registradas en los espectros FT-IR de las muestras ZnAl31650 y ZnAl31650MW.

Asignación	ZnAl31650 / cm^{-1}	ZnAl31650MW / cm^{-1}
VO-H	3435	3436
$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1633	1634
ν_{CO_3}	1385	1385
$\nu_{\text{CO}_3}/\nu_{\text{Al-O}}$	1112	1110
$\nu_{\text{Al-O}}$	699	698
$\nu_{\text{Zn-O}}$	432	436

En el intervalo de 3000-2800 cm^{-1} se registran unos hombros debidos a vibraciones C-H de compuestos orgánicos adsorbidos, como se explicó anteriormente.

La banda a 1467 cm^{-1} puede ser el resultado de la combinación de los modos asociados a las bandas registradas a 558 cm^{-1} y 923 cm^{-1} [25].

A 1380 cm^{-1} se registra una banda débil correspondiente al modo ν_3 del CO_3^{2-} ; la baja intensidad se debe probablemente a que se trata de carbonato adsorbido en pequeñas cantidades sobre la superficie básica de estos sólidos [5, 9]. A 1110 cm^{-1} se registra una banda asignable al modo ν_1 del CO_3^{2-} , aunque más probablemente corresponde a la vibración de deformación Al-O [22]. Por debajo de 700 cm^{-1} se aprecian las bandas asociadas a las vibraciones de tensión Al-O y Zn-O [22, 26].

III.1.4. Análisis térmicos

III.1.4.1. Análisis térmico de la muestra precursora

Se han aplicado dos tipos de análisis térmicos, Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA), con el fin de cuantificar las pérdidas de masa y de identificar, en cada intervalo de temperatura, los efectos térmicos asociados a las mismas que presenta la muestra con el aumento de la temperatura de calentamiento.

Por otra parte, las curvas térmicas de los compuestos con estructura tipo hidrotalcita son muy características y pueden revelar datos acerca de la estructura y de la fortaleza de los enlaces presentes en estos compuestos [27].

Además de estudiar la evolución de la muestra original con la temperatura, se han utilizado los datos de análisis térmico para elegir la temperatura de calcinación necesaria para obtener el óxido a emplear como catalizador, así como para calcular la cantidad de

agua molecular y superficial [27] e identificar las pérdidas de masa y los efectos térmicos asociados a las mismas.

En la *Figura III.10.* están representadas las curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial. La gráfica de la derivada de la curva termogravimétrica (DTG) también está incluida con el fin de precisar las temperaturas del comienzo y el final de las etapas de pérdida de masa.

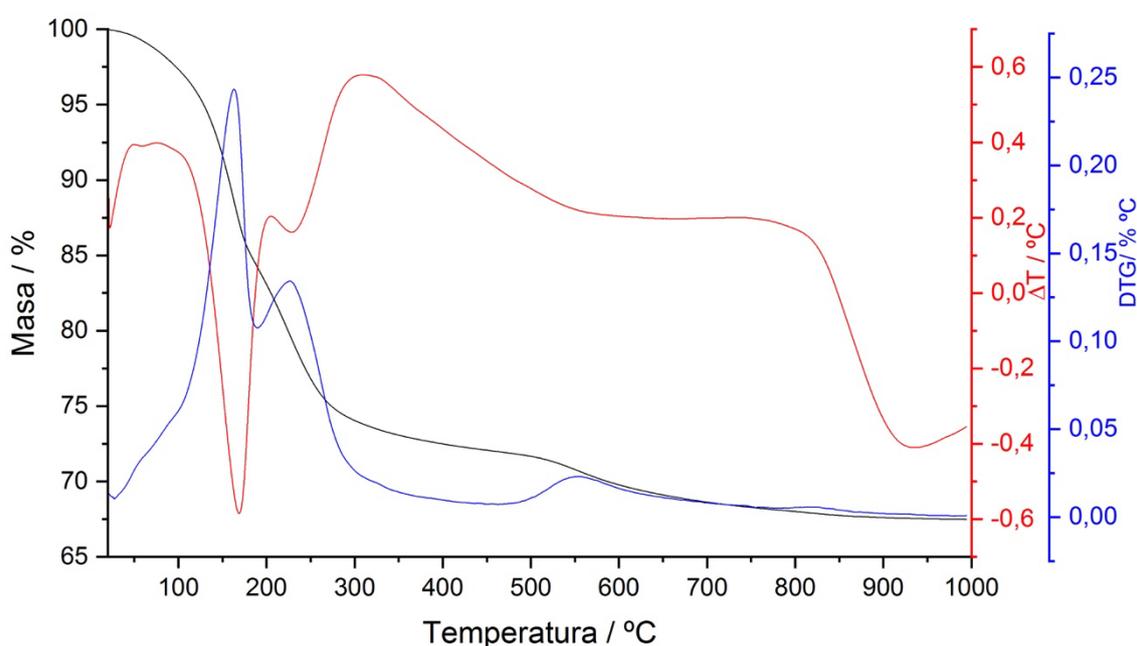


Figura-III.10. Curvas de DTA (en rojo), TG (en negro) y derivada de TG (DTG, en azul) de la muestra $ZnAl_3I$

La curva TG presenta una primera pérdida de masa, aproximadamente del 25% de la masa inicial de muestra, con un apreciable punto de inflexión cercano a 180 °C. Los máximos en la curva DTG se registran a 160 y 220 °C, que son las mismas temperaturas a las que la curva DTA presenta dos mínimos, indicando que se trata de efectos endotérmicos, posiblemente relacionados con la eliminación del agua interlaminar, los grupos hidroxilo

laminares (que se condensan formando moléculas de agua) y los iones carbonato interlaminares, en forma de CO₂ [5, 6, 20, 28]. En algunas ocasiones estos efectos aparecen más separados y se registran con mayor claridad [27].

Entre 300 y 650 °C se registra otra pérdida de masa, menor del 10% de la masa inicial de muestra, que se relaciona con un suave efecto endotérmico muy ancho. Esta pérdida de masa debe corresponder a la eliminación lenta de moléculas de agua y CO₂ residuales, que emigran hacia el exterior a través de los poros y canales generados durante el intenso proceso anterior de deshidratación-deshidroxilación-descarbonatación; no puede ser esta pérdida en este intervalo la correspondiente a la deshidroxilación-descarbonatación, debido al bajo valor de pérdida de masa que representa. La eliminación de estos componentes da lugar al colapso de la estructura, destruyéndose el entramado laminar y formándose una fase esencialmente amorfa que, al aumentar la temperatura, da lugar a la formación de los óxidos [17, 21].

En conjunto, a 650 °C se ha perdido alrededor del 32% de la masa inicial de la hidrotalcita, una cifra coincidente con la encontrada en distintas publicaciones sobre estos materiales [16, 19, 27]. La pérdida de masa posterior, hasta 1000 °C, es menor de 2-3% de la masa inicial de muestra y puede achacarse a fenómenos similares a los descritos.

III.1.5. Análisis textural

El estudio textural de las muestras sintetizadas se realizó mediante el análisis de las isothermas de adsorción y de desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. A partir de los resultados obtenidos se determinó la superficie externa (S_t) [28] el área superficial específica (S_{BET}) calculada por el método B.E.T. propuesto por Brunauer, Emmett y Teller [29] y el volumen total de poros.

El método de precipitación utilizado para preparar las muestras se espera que favorezca la formación de sólidos porosos y, por tanto, de alto desarrollo superficial; sin embargo, el grado de porosidad puede verse disminuido en las muestras con mayor cristalinidad, es decir, aquellas que fueron sometidas a un envejecimiento hidrotermal. En la *Figura III.11* están representadas las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sobre las muestras originales y las calcinadas.

Todas las isothermas pertenecen al tipo II de la clasificación de la IUPAC [12, 30, 31]. Este tipo de isoterma está relacionado con adsorbentes no porosos o mesoporosos, los cuales se caracterizan por una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones [7].

La rama de adsorción en la isoterma de la muestra ZnAl31MW coincide con la de desorción, es decir, se trata de una isoterma reversible. El resto de isothermas presentan un pequeño bucle de histéresis que podría identificarse con el tipo H3, de acuerdo con la clasificación IUPAC y con distintas publicaciones [15, 18, 32, 33]. Dicha histéresis está asociada a la presencia de poros asimétricos (tamaños y formas irregulares), específicamente con agregados de partículas de geometría tipo placas que generan poros en formas de rendija [5, 34].

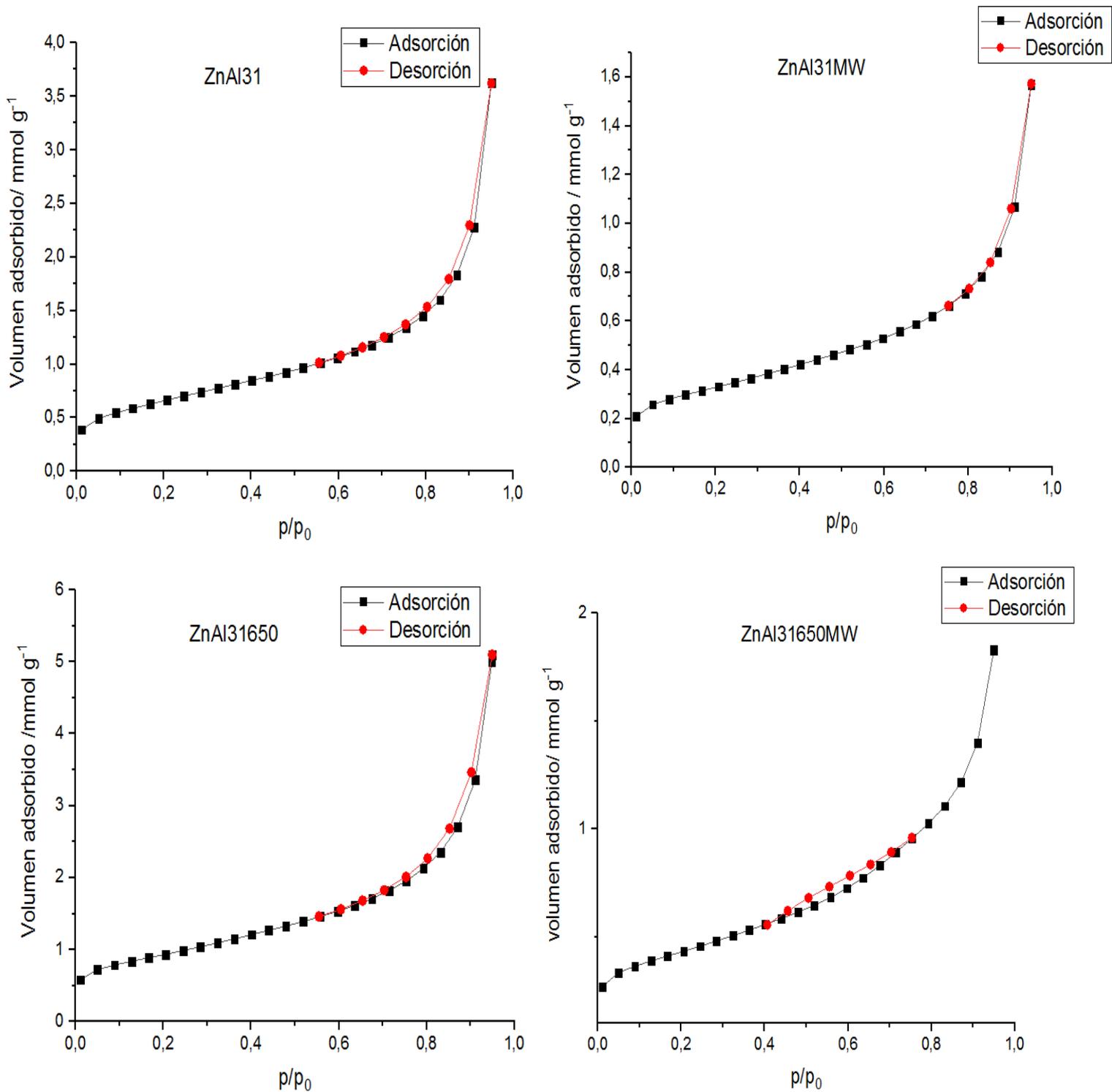


Figura-III.11. *Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras.*

Otro punto a considerar es la incidencia del tratamiento de envejecimiento hidrotérmal mediante radiación microondas en las propiedades superficiales de las muestras. Se puede

observar que la muestra que no fue sometida a dicho tratamiento y el óxido derivado de la misma por calcinación (ZnAl31 y ZnAl31650) tienen una capacidad de adsorción doble que la hidrotalcita envejecida bajo radiación microondas y el óxido correspondiente (ZnAl31MW y ZnAl31650MW) lo que está de acuerdo con trabajos previos de Trujillano et al. sobre la incidencia de los distintos tipos de envejecimiento en las propiedades texturales de las hidrotalcitas [6].

La *Tabla III.8.* resume los datos de superficie BET (S_{BET}), el área superficial externa, el área equivalente a la adsorción en microporos y el volumen total de poros. Cabe destacar que para la muestra ZnAl31 la superficie externa (S_t) y S_{BET} son iguales, lo que indica la ausencia de microporos en esta muestra. El porcentaje de microporos en las otras muestras es, de todos modos, reducido.

Tabla-III.8. Propiedades superficiales de las muestras

	S_{BET}/m^2g^{-1}	S_t/m^2g^{-1}	Área de microporos/ m^2g^{-1}	Volumen de poros/ $cm^3 g^{-1}$
ZnAl31	51	51	0	0.126
ZnAl31MW	26	23	3	0.054
ZnAl31650	73	66	7	0.173
ZnAl31650MW	34	30	3	0.063

De los datos de la *Tabla III.8.* destaca el aumento de área superficial específica en los óxidos ZnAl31650 y ZnAl31650MW con respecto a las muestras de las que provienen.

Es de esperar que las muestras calcinadas a 650 °C tengan mayor superficie específica, ya que durante este proceso térmico la estructura laminar colapsa y los componentes volátiles (H_2O y CO_2) se eliminan formando canales y conductos, dejando tras de sí los correspondientes óxidos [5, 7]. Reichle et al. observaron que la salida de los vapores de CO_2 y el H_2O generados durante la descomposición térmica son responsables del aumento de área superficial específica, pues estas moléculas en fase gaseosa se escapan del compuesto a través de poros finos que se generan en las capas tipo brucita [7, 32, 33, 35]. Cabe también destacar que la disminución de la superficie específica se “arrastra” en las muestras calcinadas como consecuencia del tratamiento hidrotermal microondas (de 51 a 26 m^2/g para la superficie BET); aunque éstas presentan mayor superficie específica que las muestras antes de la calcinación, la superficie sigue siendo mayor para la muestra calcinada preparada a partir de la muestra sin tratamiento hidrotermal microondas.

III.2. Actividad fotocatalítica

III.2.1. Pruebas de la actividad fotocatalítica

Se ha medido la actividad catalítica de las muestras en la reacción de fotocátalisis del contaminante, este trabajo es 4-nitrofenol. Para ello se ha preparado una disolución acuosa con 25ppm de 4-nitrofenol, de la que 700 mL se han introducido en el fotorreactor y a esta disolución se le ha añadido el catalizador. Se han probado como catalizadores los sólidos originales, ZnAl₃1 y ZnAl₃1MW y, a la vista de los resultados obtenidos con los mismos, se ha probado también uno de los calcinados, ZnAl₃1650. A modo comparativo se ha estudiado en las mismas condiciones la fotoactividad de un ZnO comercial de la casa Sigma-Aldrich como catalizador de referencia y finalmente se ha estudiado la fotolisis, es decir, la degradación del contaminante bajo la acción de la luz ultravioleta en las mismas condiciones experimentales, pero en ausencia del catalizador. En todos los casos (disolución, con o sin catalizador disperso) se sometió a agitación, extrayendo periódicamente pequeños volúmenes de esta, tal como se explicó en el Capítulo II.

En primer lugar, la suspensión se pone en agitación dentro de la cámara de reacción y se mantiene en la oscuridad hasta comprobar que se ha alcanzado una concentración constante del contaminante; llegado ese momento se irradia la suspensión con luz ultravioleta para estudiar la fotocátalisis. En los espectros registrados para estas alícuotas, la variación de absorbancia está relacionada con la concentración del compuesto químico. La *Figura III.12.* muestra la evolución del espectro UV-Vis de la solución del 4-nitrofenol en presencia del catalizador ZnAl₃1650. Los espectros obtenidos para el resto de los ensayos se pueden consultar en el Anexo 1.

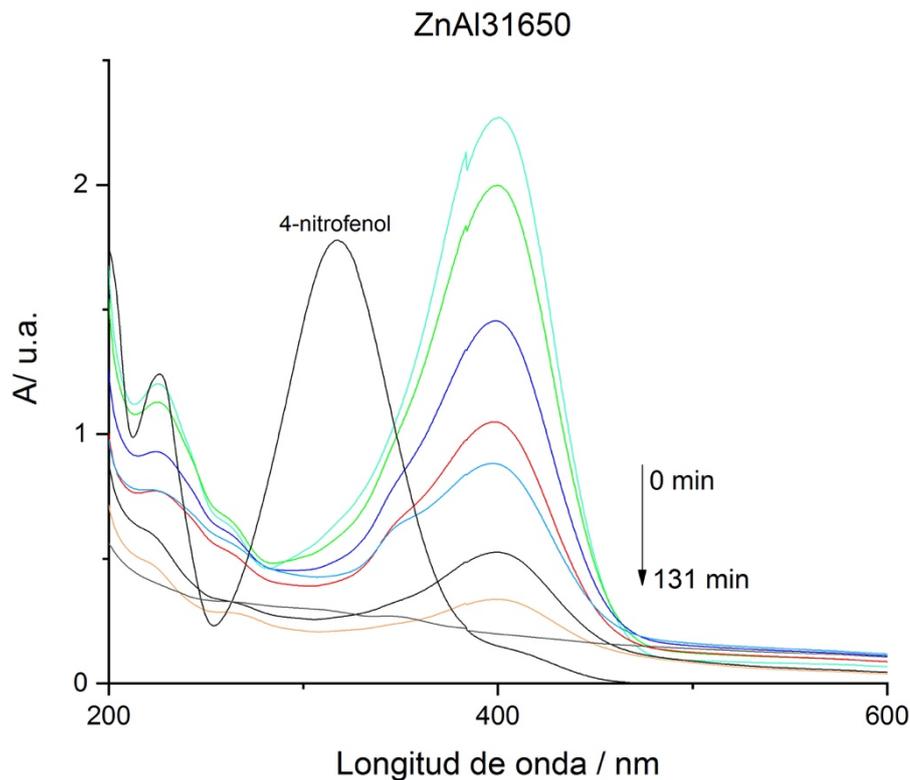


Figura-III.12. Espectro UV-Vis de alícuotas de la disolución de 4-nitrofenol tras distintos tiempos de reacción con ZnAl31650 bajo luz UV

En el espectro de la disolución original del contaminante se registra la banda típica de 4-nitrofenol a 316 nm [36]. Cuando a la disolución se le añade el catalizador, el 4-nitrofenol se desprotona debido a la basicidad de los catalizadores utilizados y en el espectro se registra una banda hacia 400 nm debida al grupo fenolato [18, 37]. Por este motivo la degradación del contaminante se ha estudiado teniendo como referencia la absorbancia máxima de dicha banda y siguiendo su disminución a medida que transcurre el tiempo de reacción. El pico agudo que se registra ligeramente por debajo de 400 nm se debe al “salto” del espejo por el cambio de la lámpara en el espectrofotómetro.

En las Figuras III.13 a III.16 se representa el cambio en la concentración relativa de contaminante en función del tiempo de reacción, con respecto a la concentración inicial.

En estas figuras se representa el porcentaje de concentración relativa experimental del contaminante (C/C_0*100) frente al tiempo (t) de reacción en minutos. C representa la concentración a tiempo (t) y C_0 la concentración a tiempo cero (antes de que comience la reacción).

En la *Figura III.13* están representados los datos para la degradación del 4-nitrofenol en contacto con los sólidos ZnAl31, ZnAl31MW o ZnO comercial y en ausencia de luz. En la oscuridad la disminución de concentración del contaminante es probablemente debida a la adsorción o absorción de este por parte del catalizador utilizado. Del estudio de las curvas se puede concluir que en la oscuridad no hay adsorción sobre el sólido ZnAl31MW. Sin embargo, con los sólidos ZnO y ZnAl31 la concentración relativa del contaminante disminuye alrededor de un 3 y un 11%, respectivamente, a los 50 minutos de reacción y se mantiene constante hasta la finalización del ensayo. Esta disminución es probablemente debida a la adsorción de este sobre la superficie de los sólidos, y cabe destacar que es mayor sobre el sólido ZnAl31.

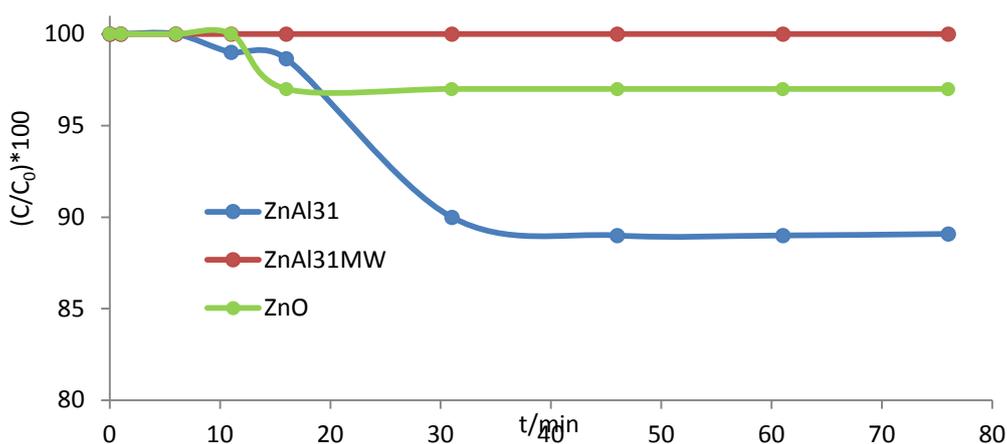


Figura-III.13. Reacción con ZnAl31, ZnAl31MW y ZnO comercial en oscuridad.

Tras 75 minutos de reacción en la oscuridad se prosiguió la reacción bajo luz UV, con el fin de comprobar la eficacia de los sólidos como fotocatalizadores. La concentración relativa del contaminante frente al tiempo de reacción bajo irradiación UV (fotocatálisis) está representada en la *Figura III.14*. Tras 40 minutos de iluminación la concentración relativa degradada está entre el 40 y el 50 % de la cantidad inicial y a los 50 minutos la actividad es la misma que la otra muestra. A partir de ese tiempo de reacción la degradación se estabiliza para la muestra ZnAl31MW y aumenta ligeramente para ZnO y ZnAl31, llegando ambas curvas a ser prácticamente iguales cuando el tiempo de reacción se prolonga. En otras palabras, los resultados experimentales indican que el tratamiento de envejecimiento al que fue sometida la muestra ZnAl31MW no mejora significativamente la actividad fotocatalítica de esta muestra frente a la de la muestra ZnAl31, que igualó la capacidad del óxido de zinc.

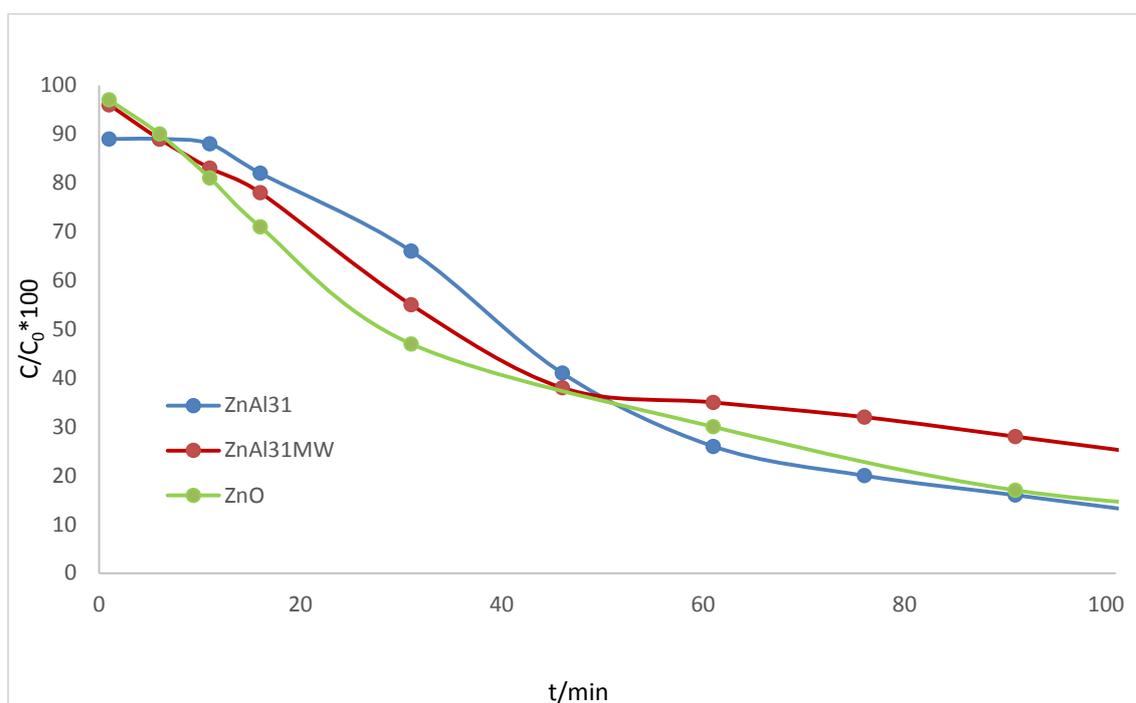


Figura-III.14. Fotocatálisis del 4-nitrofenol utilizando como catalizadores ZnAl31, ZnAl31MW y ZnO comercial.

En la *Figura III.15* se muestra el progreso de la reacción con los catalizadores ZnAl31650 y ZnO comercial en la oscuridad. Se aprecia que con la muestra ZnAl31650 la concentración relativa del contaminante disminuye paulatinamente y tras 75 minutos se alcanza un valor constante. Probablemente el sólido en ese tiempo ha adsorbido la máxima cantidad posible de 4-nitrofenol. La disminución de concentración del 4-nitrofenol es debida a su adsorción en la superficie del catalizador tal y como describen algunos autores [36]. En cambio, como se muestra en la *Figura III.13*, la concentración de 4-nitrofenol permanece prácticamente invariable en presencia de ZnO comercial. La diferencia puede ser debida a que el ZnO existene en la muestra ZnAl31650 está, al contrario que el ZnO comercial, fina y homogéneamente disperso en una matriz de alúmina amorfa como demuestran los resultados de difracción de rayos X en polvo (ver *Figura III.6*).

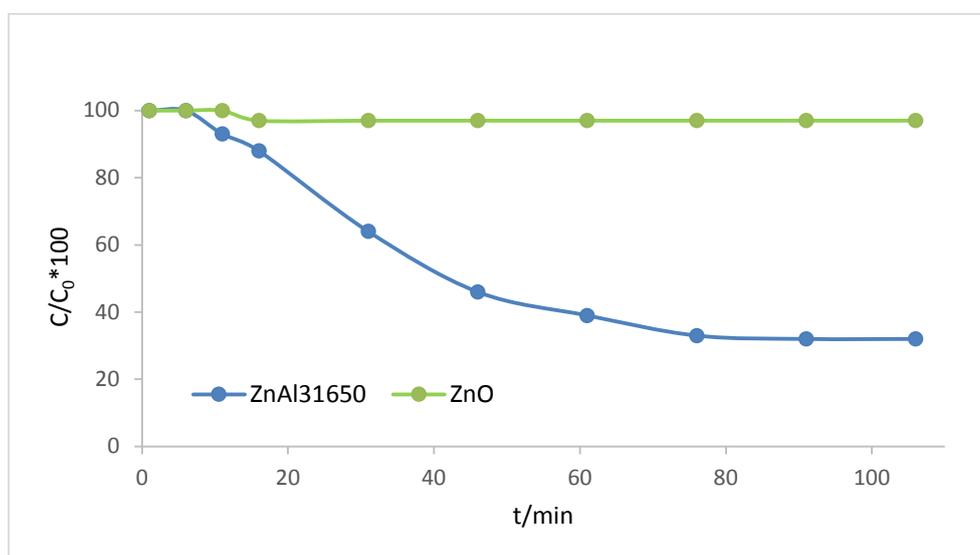


Figura-III.15. Reacción del 4-nitrofenol con ZnAl31650 y ZnO comercial en la oscuridad.

Asimismo, hay que tener en cuenta su valor superior de superficie específica, pues el valor S_{BET} del ZnO comercial está en torno a 6-10 m^2/g [26, 38]; y la posibilidad de

reconstruir la estructura laminar del precursor debido al “efecto memoria” de las hidrotalcitas.

Todos estos resultados concuerdan con las observaciones de Tajizadegan et al. [26], quienes indican que el área superficial BET y el volumen total de poros de un material compuesto de ZnO-Al₂O₃ aumentaba drásticamente comparado con el ZnO puro y estaba correlacionado con un aumento en la capacidad de adsorción. Asimismo, estos autores señalan que la adhesión del ZnO a partículas de alúmina, que tienen un área superficial muy superior, crea una estructura única en el material compuesto de ZnO - Al₂O₃.

La *Figura III.16.* presenta la evolución de la concentración de 4-nitrofenol sobre los catalizadores ZnAl₃1, ZnAl₃1650 y ZnO. También se incluye la curva de la fotólisis del compuesto orgánico sin catalizador. Los ensayos se detuvieron cuando los análisis de espectroscopia UV indicaron que la concentración no variaba con el tiempo de reacción. Se debe tener en cuenta que los ensayos de la actividad fotocatalítica comienzan tras los realizados en oscuridad, por lo que algunas curvas se inician con una concentración relativa inicial distinta al 100%, como es el caso del ZnAl₃1650, que ya había adsorbido parte del contaminante durante el ensayo en la oscuridad.

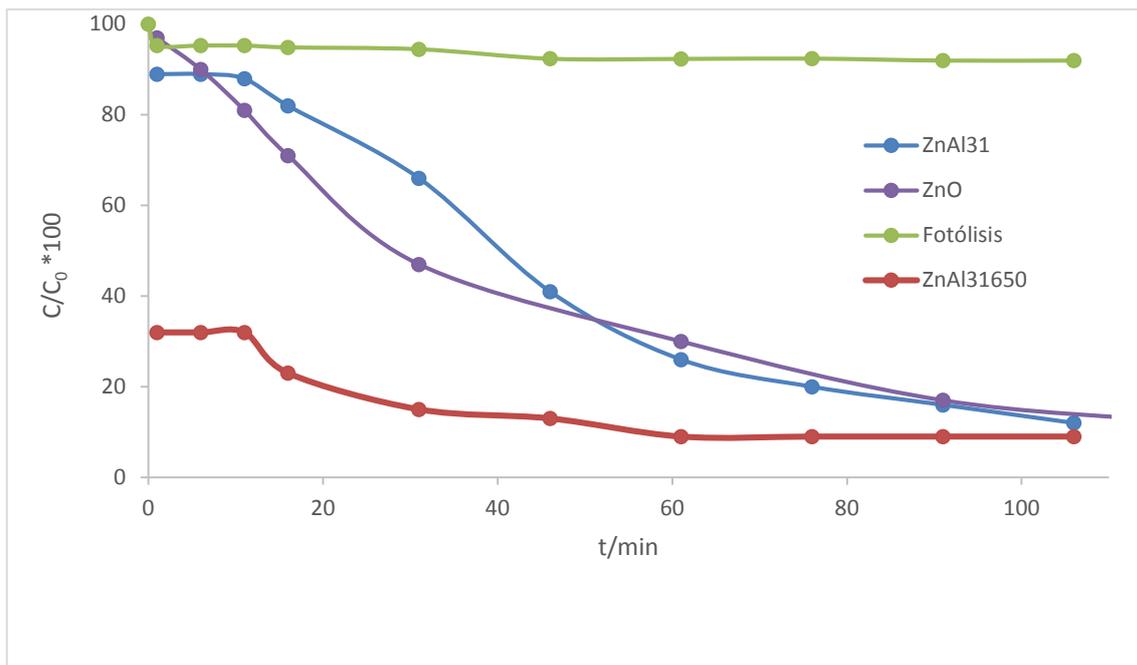


Figura-III.16. Fotocatálisis del 4-nitrofenol utilizando como catalizadores ZnAl31, ZnAl31650, ZnO y fotólisis

La curva correspondiente a la fotólisis (reacción solo con luz UV y sin catalizador) indica que el contaminante no se degrada o lo hace en una extensión muy pequeña en ausencia del catalizador. Estos resultados son los esperados y coinciden con los encontrados en estudios bibliográficos en los que se ensaya una reacción similar a la presentada en este trabajo [39].

Cabe destacar que en la reacción con ZnAl31650 tras la adsorción y después de 30 minutos de fotocatálisis la concentración del contaminante está por debajo del 15%, mientras que en las mismas condiciones con el ZnO puro como catalizador aun queda más del 40%. A los 60 minutos de reacción bajo la luz la diferencia de la concentración del contaminante es aun significativa para la reacción con ZnAl31650 en comparación con los otros dos catalizadores, queda un 9% frente a un 26-30 % cuando se utilizan aquéllos. En esta etapa esto podría ser debido tanto a la adsorción/absorción como a la fotocatálisis, aunque los resultados obtenidos durante todo el estudio indican que la

adsorción es limitada y tras la misma y bajo la irradiación de luz se da la degradación del contaminante por fotocátalisis.

El catalizador ZnAl₃1650 presenta más eficacia a tiempos cortos que los catalizadores no calcinados ZnAl₃1 y ZnAl₃1MW y que el ZnO puro, probablemente debido a que su estructura porosa tiene una buena proporción área/volumen. Estos resultados concuerdan con los encontrados en la bibliografía [40], donde se describe que las estructuras porosas crean excelentes canales que proporcionan una absorción de luz y respuesta fotocatalítica superior a través de los efectos de dispersión de luz. Además, las características químicas, estructurales y texturales del catalizador ZnAl₃1650 son responsables de su mayor rendimiento, ya que los pares electrón-hueco se pueden transferir rápidamente a la superficie de las partículas de ZnO y reaccionar con el agua y oxígeno adsorbidos en la superficie del mismo para generar especies altamente reactivas como radicales hidroxilo (-OH) tal y como está descrito en bibliografía [34, 40].

III.2.2 Espectrometría de masas

Esta técnica se ha utilizado para identificar, en la medida de lo posible, los posibles subproductos de la degradación del 4-nitrofenol. Para ello, se han analizado en el Servicio de Espectrometría de Masas de la Universidad de Salamanca las disoluciones del contaminante (que contienen los posibles productos de degradación) tratadas con el catalizador ZnAl₃1650 tras 5 min en la oscuridad (muestra CN5) y tras 10, 30 y 165 min bajo irradiación ultravioleta (muestras CNL2, CNL4 y CNL12, respectivamente), siempre en presencia del catalizador.

En la *Figura III.17*. se presenta el espectro de masas de la disolución recogida tras 5 minutos de reacción en la oscuridad (CN5). Como puede apreciarse, se registra una señal intensa a un valor de m/z cercano a 138, de intensidad relativa $1.4 \cdot 10^7$, que correspondería al 4-nitrofenol desprotonado. Alrededor de m/z 139 se observa una señal débil que corresponde a una pequeña porción de molécula de nitrofenol sin desprotonar. Dicha desprotonación es lógica, dado que el catalizador proporciona carácter básico a la disolución del contaminante y en este medio el 4-nitrofenol (masa 139.1) pierde el protón de la función alcohol y pasa a anión nitrofenolato (masa 138.1), como ya se ha confirmado mediante el análisis de los espectros de absorción UV-Vis previamente discutidos. La señal débil que se registra hacia un valor de m/z de 168 puede ser debida a la combinación de fragmentos formados en la cámara del espectrofotómetro de masas. Estos resultados confirman que en la oscuridad no se da la degradación del 4-nitrofenol y únicamente puede darse la adsorción/absorción de éste sobre la superficie del catalizador.

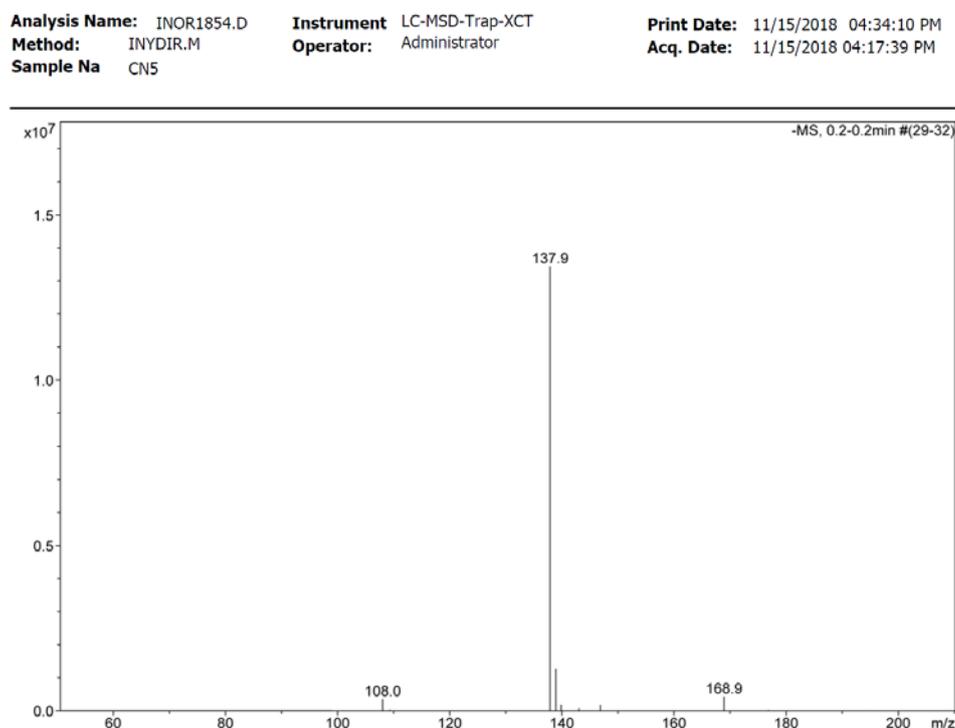


Figura-III.17. Espectro de masas de la muestra CN5.

La señal extremadamente débil a $m/z=108$ indica que se empieza a formar en el reactor diquinona, primer subproducto que indica la incipiente oxidación del sustrato que se acelerará al hacer incidir sobre el medio de reacción la luz ultravioleta, aunque no puede descartarse completamente que se trate, simplemente, de impurezas en el propio sistema de masas.

En el espectro de masas de la disolución CNL2, recogida tras diez minutos bajo luz ultravioleta, mostrado en la *Figura III.18.*, el dato más destacable es la disminución en intensidad de la señal debida al fragmento molecular del contaminante, que pasa de ser, aproximadamente, $1.5 \cdot 10^7$ para la muestra CN5, a $6 \cdot 10^6$ en la muestra CNL2, es decir, tras diez minutos de reacción.

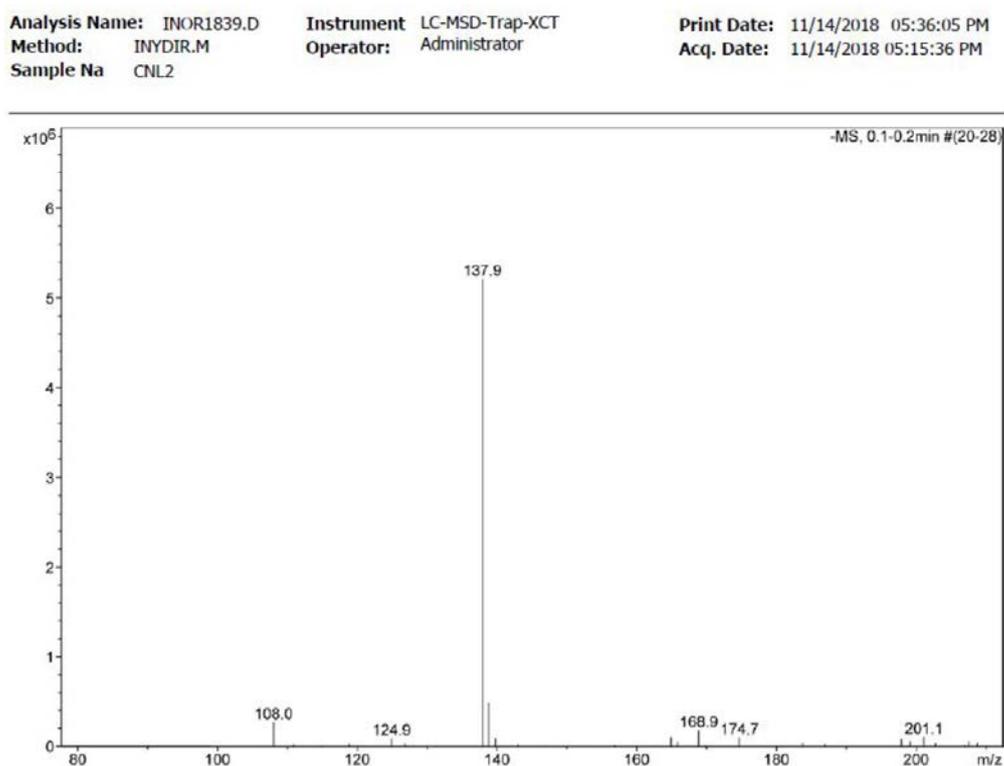


Figura-III.18. Espectro de masas de la muestra CNL2

En este espectro se registran, aunque muy débiles, señales a m/z 124.9, 174.7 y 201.1, que pueden corresponder a la molécula de hidroxibenzoquinona, y a moléculas formadas por agregados de subproductos formados durante la reacción o en la cámara del espectrómetro de masas. Estos datos indican que tras diez minutos de irradiación ultravioleta ya se están formando subproductos de la oxidación del 4-nitrofenol.

A medida que aumenta el tiempo de reacción se observa que se forman nuevos subproductos de degradación, ya que se registran nuevas señales en los espectros. En el espectro de la muestra CNL4 (*Figura III.19.*) se registran las señales anteriormente descritas, además de otra a m/z 153.9. Según resultados encontrados en la bibliografía [41] dicha señal podría ser debida a la molécula 4-nitrocatecol desprotonado, intermedio que se forma durante la degradación por hidroxilación previa a la oxidación del contaminante.

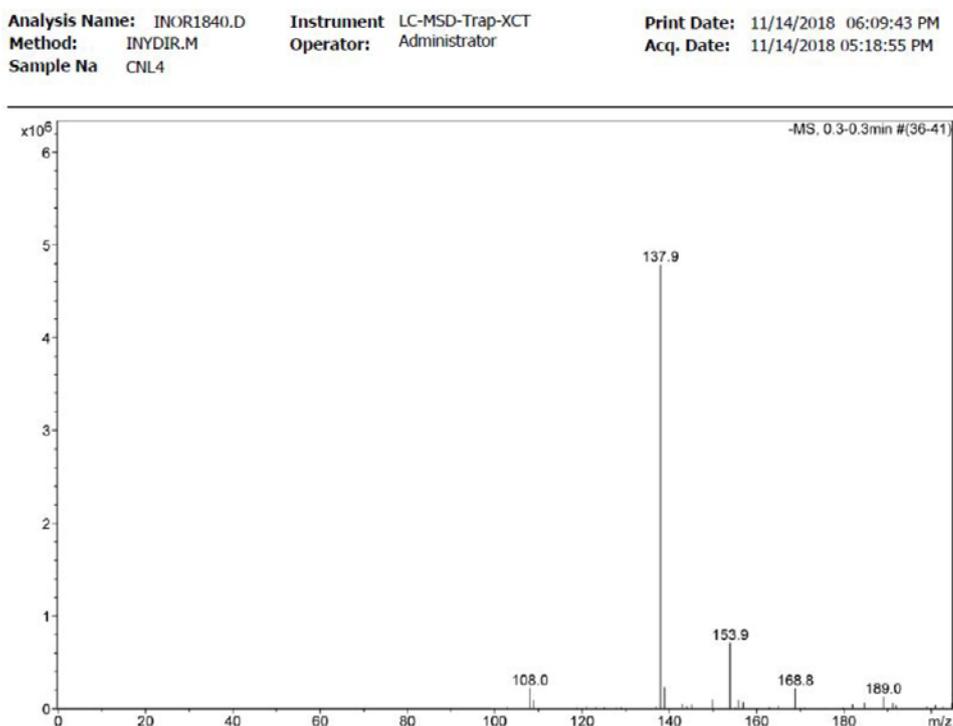


Figura-III.19.-Espectro de masas de la muestra CNL4

En la *Figura III.20.* está representado el espectro de masas de la última disolución recogida tras comprobar que la señal del nitrofenol desprotonado en el espectro visible

no tenía intensidad relevante. En este espectro la señal correspondiente a la molécula del contaminante es prácticamente nula y el espectro muestra señales de subproductos de reacción o de agregados de estos. Dichas señales indican que tras este tiempo de reacción la oxidación del contaminante se ha completado.

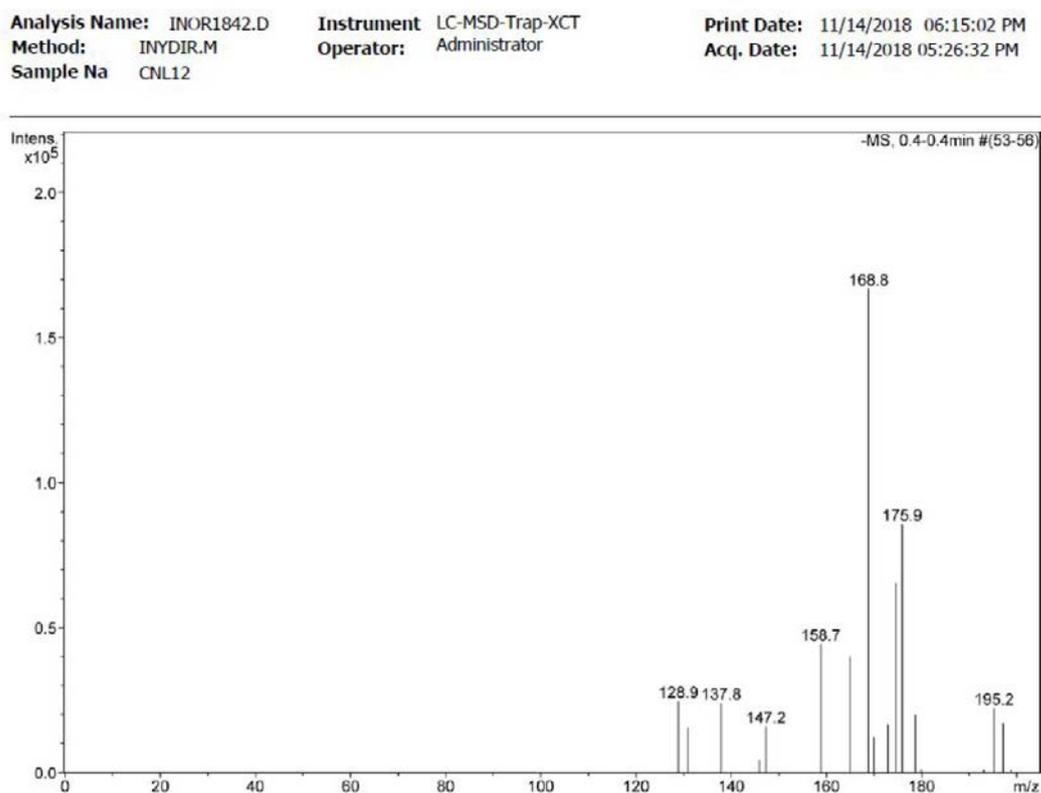


Figura-III.20. Espectro de masas de la muestra CNL12

Con el fin de confirmar la degradación del 4-nitrofenol durante la reacción de fotocatalisis, en la *Figura III.21.* se representa la evolución de la señal molecular del contaminante ($m/z=137.9$) con el tiempo de reacción en las muestras analizadas mediante esta técnica. En esta figura está representada la intensidad relativa de la señal frente al tiempo (en minutos) transcurrido desde la inyección de la disolución hasta su llegada a la cámara del espectrómetro de masas. Como se puede observar, al final de la reacción esta señal ha desaparecido completamente, es decir, tras 165 min de reacción fotocatalítica el

4-nitrofenol se ha degradado completamente, confirmando así los resultados hallados y explicados anteriormente mediante análisis por espectroscopia UV-Vis.

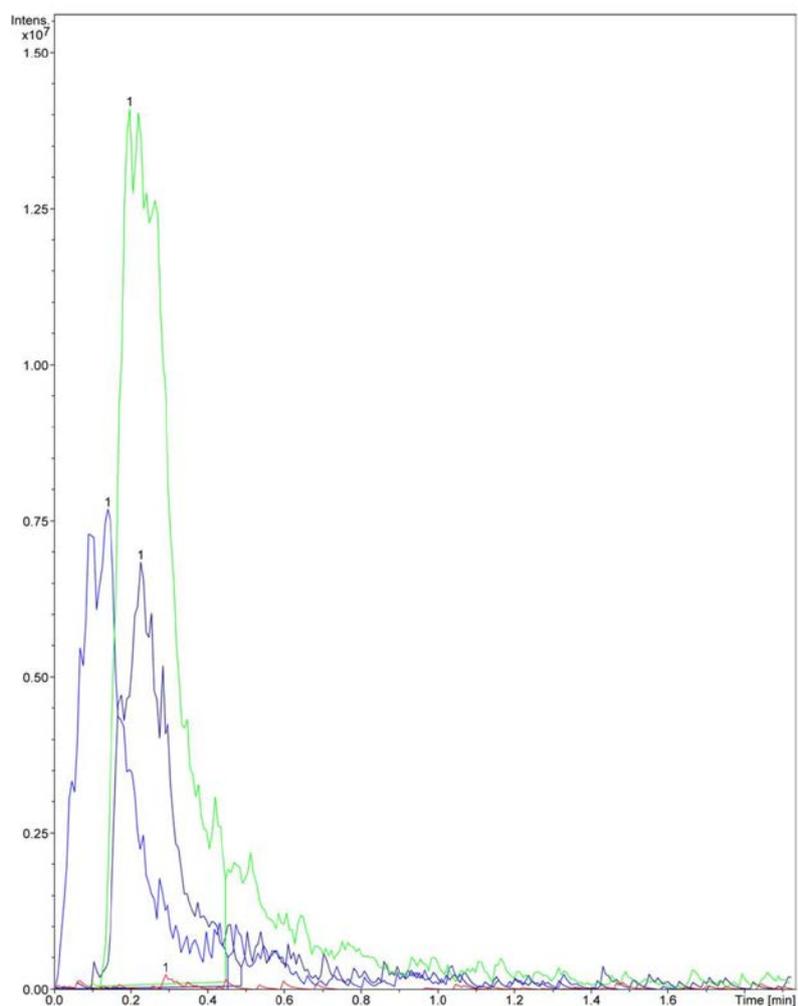
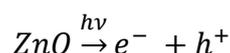
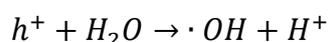
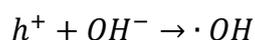


Figura-III.21. Evolución de la señal m/z 137.9 en las disoluciones analizadas mediante espectrometría de masas. CN5 (verde) CNL2 (azul) CNL4 (morado) CNL12 (rojo)

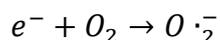
El mecanismo de la reacción se puede explicar teniendo en cuenta la formación de portadores de carga electrón-hueco cuando la luz UV incide sobre las muestras. Como la energía irradiada es mayor que la energía del gap del catalizador (el ZnO es un semiconductor con un band gap de 3.37 eV [36]), se generan portadores de carga, específicamente electrones en la banda de valencia (BV) y huecos en la banda de conducción (BC) [37].



El hueco promueve la degradación de la molécula orgánica a través de la formación intermedia de radicales hidroxilo de la propia superficie de las partículas de ZnO sólido (como todos los óxidos metálicos, la superficie del ZnO está hidroxilada, más aun teniendo en cuenta que se encuentra en una suspensión acuosa):

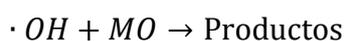
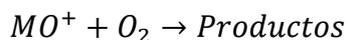


Por otro lado, los electrones generados reducen a las moléculas de oxígeno produciendo iones superóxido,



Los radicales reaccionan con moléculas de agua produciendo radicales hidroxilo que favorecen la degradación del 4-nitrofenol [34, 37].

Los poros presentes en todas las muestras, especialmente en la muestra ZnAl31650, proporcionan canales ideales para la difusión del 4-nitrofenol y el máximo contacto con la superficie del óxido, aumentando de esta forma la eficiencia de la radiación UV [36]. Al iluminar las muestras de ZnO y ZnAl31650, los fenolatos adsorbidos extraen electrones de la banda de conducción y los atrapan en la superficie en forma de iones. El ZnO degrada al 4-nitrofenol cuando los radicales hidroxilo y los huecos oxidan las moléculas orgánicas (MO),



Los adsorbatos se degradan por una reacción redox con los portadores de carga. Los demás portadores de carga continúan desplazándose a través de la red porosa hasta reaccionar. De acuerdo con la bibliografía, la movilidad electrónica puede mejorarse al reducir la densidad de defectos, como disminuir los límites de grano, dando lugar a un aumento en la actividad fotocatalítica [40].

III.2.3. Caracterización del catalizador ZnAl₃1650 recuperado

Tras los ensayos de actividad fotocatalítica se recuperó, mediante filtración, el catalizador ZnAl₃1650, y se secó en una estufa al aire a 40 °C, identificando este sólido como ZnAl₃1650Rec, que se caracterizó con el fin de determinar su posible reutilización. Asimismo, se pretendía verificar si se reconstruyó la estructura hidrotalcita dado el efecto memoria que tienen estos compuestos [42-44]. Para confirmar estas hipótesis se realizaron análisis PXRD y FT-IR.

El difractograma de rayos X en polvo del sólido ZnAl₃1650Rec está representado en la *Figura III.22*. En esta figura se incluye también el difractograma del catalizador sin usar (ZnAl₃1650). En la misma figura y a modo comparativo se incluye un intervalo ampliado de los difractogramas de la muestra ZnAl₃1650Rec y de la hidrotalcita original ZnAl₃1.

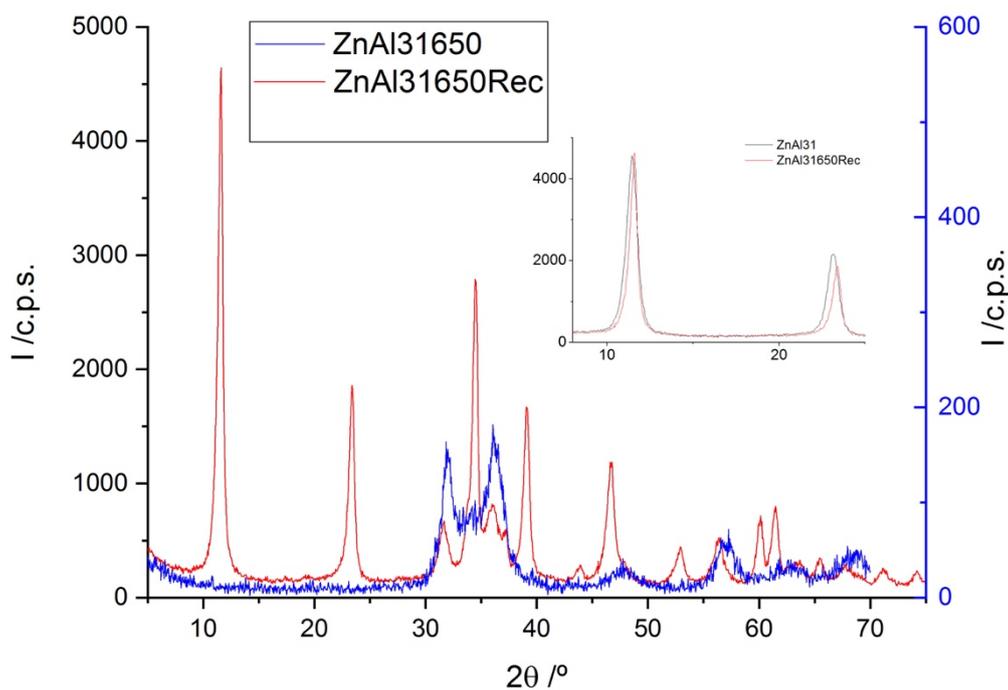


Figura-III.22. PXRD de las muestras ZnAl31650 y ZnAl31650Rec. En el recuadro, PXRD de las muestras ZnAl31Rec y ZnAl31

En el difractograma de la muestra recuperada se observan picos de difracción cuyas posiciones e intensidades relativas indican que el catalizador tras o durante la reacción se ha regenerado estructuralmente reconstruyendo la estructura laminar tipo hidrotalcita. De todos modos, la difracción subyacente entre 30 y 40 ° (2θ) en el difractograma del sólido reconstruido sugiere que aun permanece una pequeña porción de ZnO. El ligero desplazamiento en las posiciones de los picos puede deberse al distinto grado de hidratación de los sólidos analizados. Este hecho coincide con lo descrito en diversos artículos sobre el efecto memoria de los compuestos laminares tipo hidrotalcita, en los que se describe cómo en presencia de agua y aniones los sólidos procedentes de la calcinación de estos compuestos reconstruyen la estructura laminar [27, 43]. Es imposible mediante esta técnica diferenciar si el anión interlaminar es el carbonato o el fenolato, ya

que este último podría estar neutralizando la carga de las láminas en posición horizontal y en ese caso el espaciado interlaminar sería similar al provocado por la presencia de carbonato en el mismo. El carbonato provendría del CO₂ formado como producto final de la oxidación del 4-nitrofenol.

Con el fin de determinar la naturaleza del anión interlaminar se realizó un análisis mediante espectroscopia FT-IR de la muestra ZnAl31650Rec; el espectro está representado en la *Figura III.23*. La *Tabla III.9*. resume las asignaciones y posiciones de las bandas registradas.

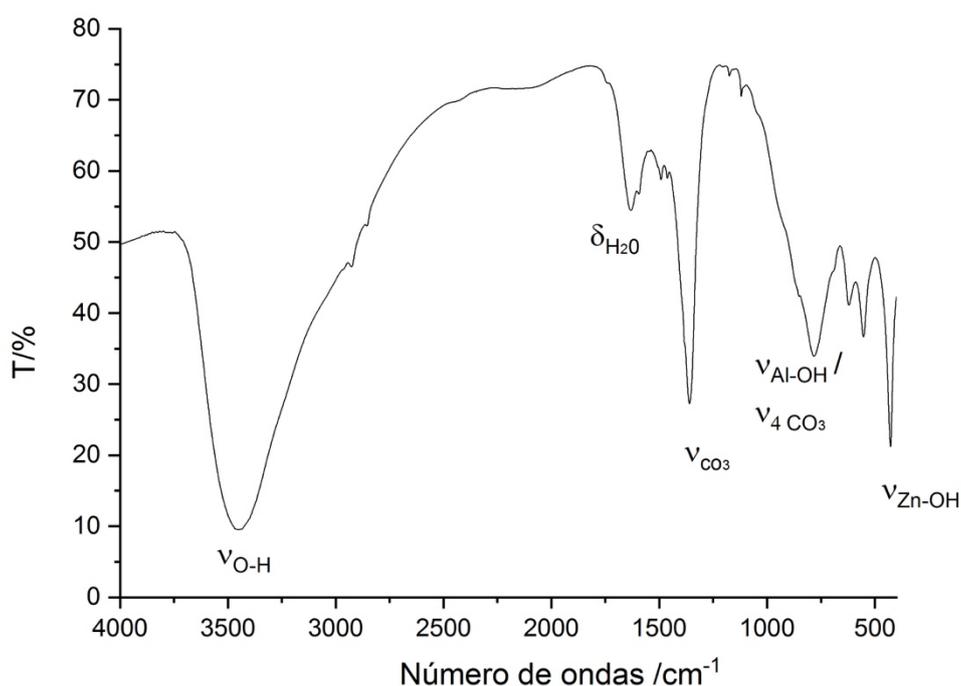


Figura-III.23. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31650Rec

En el espectro se registran bandas similares a las halladas en los espectros de las muestras ZnAl31 y ZnAl31MW, *Figuras III.6.* y *III.7.*

Tabla-III.9. Posición y asignación de las bandas registradas en el espectro FT-IR de la muestra ZnAl31650Rec

Asignación	ZnAl31650Rec / cm ⁻¹
ν _{O-H}	3467
δ _{H₂O}	1631
ν _{CO₃}	1360
ν _{Al-OH} / ν _{CO₃}	782
ν _{Al-OH} / ν _{Zn-OH}	621
ν _{Al-OH}	553
ν _{Zn-OH}	429

Hacia 3452 y 1631 cm⁻¹ se observan las bandas debidas a los modos de tensión O-H y deformación H-O-H de las moléculas de agua y los grupos -OH contenidos en las capas tipo brucita y el hombro asociado con el enlace de hidrógeno alrededor de 3100cm⁻¹ y las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los metales Zn-O y Al-O. Cabe destacar que se ha detectado la presencia de bandas que se atribuyen a los modos de vibración del carbonato. A pesar de que la calcinación de la muestra conlleva la eliminación del carbonato interlamilar, (ver *Figuras III.8.* y *III.9.*), las bandas características de este anion son muy intensas, por lo que no debe tratarse exclusivamente de carbonato adsorbido sobre la superficie de las partículas. Hay que tener en cuenta que, junto con los productos de degradación identificados por espectrometría de masas, el producto final de la fotodegradación del 4-nitrofenol es CO₂, por lo que en las condiciones básicas de la suspensión, debe haberse formado especies carbonato que, al intercalarse

entre las láminas de los sólidos, conducen a la reconstrucción de la estructura. Las bandas muy débiles que se registran a ambos lados de la banda principal del carbonato están muy probablemente originadas por algunos fragmentos orgánicos adsorbidos sobre la superficie externa de los sólidos.

La recuperación del fotocatalizador y regeneración de la estructura tipo hidrotalcita demuestran la posibilidad de su reutilización, de manera que no quedan residuos a desechar en el proceso de degradación ya que además de su recuperación, la reacción con el catalizador ZnAl₃1650 conlleva la mineralización casi completa del 4-nitrofenol.

III.3. Bibliografía

- [1] F. Calvani, F. Trifiro y A. Vaccari, «Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications», *Catalysis Today*, 11, 173-301, 1991.
- [2] A. de Roy, C. Forano y J. Besse, «Layered Double Hydroxides: Synthesis and Post-Synthesis Modification», en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap.1, pp. 1-39, 2001.
- [3] D.G. Evans y R. C. T. Slade, «Structural Aspects of Layered Double Hydroxides» en *Layered Double Hydroxides*, vol. 119, X. Duan y D.G. Evans (Eds.), Springer, Heidelberg, cap.1, pp. 3-80, 2005.
- [4] V. Rives y M. Vicente, «Materiales laminares: arcillas e hidrotalcitas», en *Materiales porosos y de alta superficie*, 2ª ed., Pearson, Madrid, cap. 5, pp. 103-138, 2014.
- [5] P. Benito, I. Guinea, F. Labajos, J. Rocha y V. Rives, «Microwave-Hydrothermally Aged Zn,Al Hydrotalcite-Like Compounds: Influence of the Composition and the Irradiation Conditions», *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 292-302, 2008.

- [6] R. Trujillano, I. González-García, A. Morato y V. Rives, «Controlling the Synthesis Conditions for Tuning the Properties of Hydrotalcite-Like Materials at the Nano Scale», *ChemEngineering*, 2, 31-46, 2018.
- [7] V. Drits y A. Bookin, «Crystal Structure and X-Ray identification of Layered Double Hydroxides,» en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap. 2., pp. 39-92, 2001.
- [8] M. Herrero, «Influencia de la radiación microondas sobre las propiedades de los compuestos tipo hidrotalcita conteniendo cobalto» Trabajo de Grado, Universidad de Salamanca, Salamanca, 2004.
- [9] A. Bookin y V. Drits, «Polytype Diversity of the Hydrotalcite-Like Minerals Possible Polytypes And Their Diffraction Features», *Clays and Clay Minerals*, 41, 551-557, 1993.
- [10] L. Alexander y H. Klug, «Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer», *Journal of Applied Physics*, 21, 137–142, 1950.
- [11] R. Jenkins y J. de Vries, *Worked Examples in X-Rays Analysis*, 2ª ed., The Macmillan Press Limited, Londres, pp. 132-135, 1978.
- [12] V. Rives, «Characterization of Layered Double Hydroxides and their Decomposition Products», *Materials Chemistry and Physics*, 75, 19-25, 2002.

- [13] F. Labajos, Preparación y caracterización de hidróxidos dobles laminares $[M_{1-x}M'_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O]$ ($M=Mg^{2+}, Ni^{2+}, M'=Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}$). Tesis doctoral, Universidad de Salamanca, Salamanca, 1993.
- [14] K. Abderrazek, F. Srasra Najoua y E. Srsra, «Synthesis characterization of [Zn-Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity», Applied Clay Science, 119, 229-235, 2016.
- [15] D. Carriazo, M. del Arco, E. García-López, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano y V. Rives, «Zn, Al Hydrotalcites Calcined at Different Temperatures: Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity in Gas-Solid Regime», Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 342-343, 83-90, 2011.
- [16] A. Becheri, M. Durr, P. Lo Nostro y P. Baglioni, «Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles: Application to Textiles as UV-Absorbers», Journal of Nanoparticle Research, 10, 679–689, 2008.
- [17] F. Kooli, K. Kosuge y A. Tsunashima, «Mg-Zn-Al-CO₃ and Zn-Cu-Al-CO₃ Hydrotalcite-Like Compounds: Preparation and Characterization», Journal of Materials Science, 30, 4591-4597, 1995.
- [18] S. Mancipe, F. Tzompantzi y H. Rojas, «Photocatalytic Degradation of Phenol Using MgAlSn», Applied Clay Science, 129, 71-78, 2016.

- [19] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, V. Rosetti, E. Scavetti, D. Tonelli y A. Vaccari, «Electrochemical Synthesis of Novel Structured Catalysts for H₂ production», *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 563–572, 2009.
- [20] F. Labajos, V. Rives y M.A. Ulibarri, «Effect of Hydrothermal and Thermal Treatments on the Physicochemical Properties of Mg-Al Hydrotalcite-Like Materials», *Journal of Materials Science*, 27, 1546-1552, 1992.
- [21] J. Klopogge, L. Hickey y R. Frost, «FT-Raman and FT-IR Spectroscopic Study of Synthetic Mg/Zn/Al-Hydrotalcites», *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 967-974, 2004.
- [22] J. Klopogge y R. L. Frost, «Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Layered Double Hydroxides (LDHs)» en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap. 5. p. 207, 2001.
- [23] Y. Shen, D. Liu, L. Fan, S. Li y L. Gao, «Simultaneous Incorporation of Palladium and Zirconium Ions in Mg-Al Layered Double Hydroxides by Co-Precipitation», *Applied Clay Sciences*, 54, 179-183, 2011.
- [24] L. Cochechi, P. Barvinschi, R. Pode, E. Popovici y E. Seftel, «Structural Characterization of some Mg/Zn-Al Type Hydrotalcites Prepared for Chromate Sorption from Wastewater», *Chemical Bulletin of Politehnica of University Timisoara*, 55, 2010.

- [25] L. Chmielarz, A. Węgrzyn, A. Kowalczyk, S. Witkowski, R. Walton y A. Matusiewicz, «Studies Of Zn-Al-Ce Mixed Oxides as Catalysts for Diesel Soot Combustion», 65, 45-54, 2010.
- [26] H. Tajizadegan, M. Rashidzadeh, M. Jafari y R. Ebrahimi-Kahrizsangi, «Novel ZnO–Al₂O₃ composite particles as sorbent for low temperature H₂S removal», Chinese Chemical Letters, 24, 167-169, 2013.
- [27] V. Rives, «Study of Layered Double Hydroxides by Thermal Methods,» en Layered Double Hydroxides: Present and Future, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap. 4, pp. 115-137, 2001.
- [28] B. Lippens y J. De Boer, «Studies On Pore Systems in Catalysis», Journal of Catalysis, 4, 319-323, 1965.
- [29] S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller, «Adorption of Gases in Multimolecular Layers», Journal of the American Chemical Society , 60, 309-319, 1938.
- [30] K. S. W. Sing, D.H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol y T. Siemieniewska, «Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity», Pure and Applied Chemistry, 57, 603-619, 1985.

- [31] S. Lowell, J. Shields, M. Thomas y M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, Nueva York, 2004.
- [32] Y. Qi, Z. Cheng y Z. Zhou, «Seam Reforming of Methane over Ni Catalysts Prepared from Hydrotalcite-Type Precursors: Catalytic Activity and Reaction Kinetics», *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23, 76-85, 2014.
- [33] V. Rives, «Surface Texture and Electron Microscopy Studies of Layered Double Hydroxides» en *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap. 8, pp. 259-261, 2001.
- [34] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González y C. García-Mendoza, «Photodegradation of sodium Naproxen and Oxytetracycline Hydrochloride in Aqueous Medium Using as Photocatalysts Mg-Al Calcined Hydrotalcites», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 277, 82-89, 2014.
- [35] W. T. Reichle, S. Y. Kang y D. S. Everhardt, «The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral», *Journal of Catalysis*, 101, 352-359, 1986.
- [36] D. Rajamanickam y M. Shanthi, «Photocatalytic Degradation of an Organic Pollutant by Zinc Oxide – Solar Process», *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1858–1868, 2016.

- [37] S. Mancipe, F. Tzompantzi y R. Gómez, «Photocatalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol over Cds/Mgal Layered Double Hydroxide Catalysts under UV Irradiation», *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 122, 625-634, 2017.
- [38] B. Lombardi, M. Dapino, P. Montardit y R. M. Torres Sánchez, «Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple», *Jornadas SAM - CONAMET - AAS*, 2001.
- [39] D. Chen y K. R. Ajay, «Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ Suspension», *Water Research Journal*, 32, 3223-3234, 1998.
- [40] A. Barhoum, J. Melcher, G. Van Assche, H. Rahier, M. Bechelany, M. Fleisch y D. Bahnemann, «Synthesis, Growth Mechanism, and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanostructures: Porous Microparticles versus Nonporous Nanoparticles», *Journal of Materials Science*, 52, 2746–2762, 2017.
- [41] A. Gosh, A. C. M. Khurana, M. Takeo, A. Chakraborti y R. Jain, «Degradation of 4-Nitrophenol, 2-Chloro-4-Nitrophenol and 2,4-Dinitrophenol by Rhodococcus Imtechensis Strain RKJ300», *Environmental Science Technology*, 44, 1069-1077, 2010.

- [42] J.He, M. Wei, B.Li, Y.Kang, D.G Evans y X. Duan, «Preparation of Layered Double Hydroxides», en Layered Double Hydroxides, vol. 119, X. Duan y D.G. Evans (Eds.), Springer, Heidelberg, cap. 2, pp. 89-120, 2005.
- [43] G. Mishra, B. Dash y S. Pandey, «Layered Double Hydroxides: a Brief Review from Fundamentals to Application as Evolving Biomaterials», Applied Clay Science, 153, 172-186, 2018.
- [44] M. A. Ulibarri y M. Hermosín, «Layered Double Hydroxides in Water Decontamination,» en Layered Double Hydroxides: Present and Future, V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Nueva York, cap. 9, pp. 285-321, 2001.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

Los cálculos de la relación molar Zn/Al realizados a partir de los resultados de análisis químico elemental de Zn y Al del sólido sintetizado han dado un resultado coincidente con la relación molar de la disolución inicial.

Los difractogramas de rayos X de los sólidos originales presentan picos de difracción que coinciden con los típicos de hidróxidos dobles laminares tipo hidrotalcita. El difractograma de la muestra sometida a tratamiento hidrotermal en horno microondas revela que dicho tratamiento aumenta la cristalinidad del sólido.

Tras calcinar las muestras originales a 650 °C se obtuvieron sólidos cuyos difractogramas registraban picos de ZnO cristalino homogéneamente disperso sobre una fase amorfa de Al₂O₃, tal y como se esperaba dado que este sólido era el requerido para testarlo como catalizador en la fotodegradación de un contaminante, el 4-nitrofenol.

De los datos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de los sólidos originales y de los óxidos obtenidos tras su calcinación se concluyó que, el tratamiento hidrotermal daba lugar a una hidrotalcita de menor superficie específica que la hidrotalcita obtenida sin dicho tratamiento. La calcinación de las hidrotalcitas originales provocó un aumento de la superficie específica en los sólidos calcinados con respecto a los originales.

Las muestras originales se ensayaron como catalizadores en la degradación del 4-nitrofenol. Se ensayó la reacción de los mismos primero en la oscuridad y seguidamente bajo irradiación. Los resultados indican que durante el tiempo de contacto en la oscuridad el contaminante es adsorbido únicamente por la muestra ZnAl31 y además que el tratamiento de envejecimiento al que fue sometida no mejora significativamente la

actividad fotocatalítica de esta muestra frente a la muestra ZnAl31 que igualó la capacidad del óxido de zinc.

El ensayo de la actividad catalítica de la muestra ZnAl31650 tras la adsorción en la oscuridad más 30 minutos de fotocatalisis disminuyó la concentración del contaminante en un 85% mientras que en las mismas condiciones el ZnO puro como catalizador la disminuye menos del 60%. A los 60 minutos de reacción bajo la luz la diferencia de la concentración del contaminante es aun significativa para la reacción con ZnAl31650 en comparación con los otros dos catalizadores, habiendo degradado más del 90% frente a un 70 % cuando se utilizan aquellos.

Los resultados de análisis mediante Espectrometría de Masas de algunas de las alícuotas de la disolución recogidas durante la reacción de la disolución del contaminante con el catalizador ZnAl31650 y el análisis mediante espectroscopia UV-Vis confirman la mineralización del 4-nitrofenol.

La caracterización mediante difracción de rayos X del catalizador ZnAl31650 recuperado tras terminar la reacción (ZnAl31650Rec) indicó que éste había recuperado la estructura inicial de hidrotalcita. El espectro de FT-IR del sólido recuperado registraba bandas propias del contaminante, lo que hace suponer que éste podía haber sido tanto adsorbido como absorbido en el espacio interlamiar al recuperar el catalizador la estructura laminar.

CAPÍTULO V. PERSPECTIVAS DE FUTURO

El hecho de que los materiales calcinados regeneren su estructura tipo hidrotalcita abre un campo de investigación. En primer lugar, se podría medir el tiempo que tarda el material calcinado en la regeneración completa. También se puede evaluar la reutilización y reciclado de la hidrotalcita como catalizador y su eficiencia. Asimismo, podría analizarse cómo afectan a las propiedades catalíticas la variación de la relación molar de Zn y Al, aumentando la cantidad de Zn, el cual, en forma de óxido es el responsable de la fotocatalisis [1].

Asimismo, se pueden mejorar las propiedades fotocatalíticas manipulando las formas y tamaños de las partículas que componen los catalizadores [1, 2]. La variación de eficiencia fotónica es altamente dependiente de la morfología, tamaño y área superficial de las partículas [3]: cuanto más pequeño sea el tamaño de cristalitos, mayor actividad fotocatalítica [2]. Por otro lado, se ha hallado que ZnO con morfología plana tiene mejor rendimiento que ZnO aglomerado [4]. Como se pudo observar en esta investigación, aumentar el área superficial a través de la calcinación aumenta la capacidad de adsorción/absorción del semiconductor, por lo que se deberían buscar métodos que mejoren el área superficial y volumen de poros de este óxido.

Se puede optimizar también la cantidad de catalizador a añadir en la disolución con el objeto de encontrar la menor masa de sólido para la mejor eficiencia fotocatalítica y velocidad de reacción. Rajamanickam y Shanti señalan que una carga de nanopartículas de ZnO de 75mg/ml produce la mejor eficiencia catalítica, con 80% de eliminación de 4-nitrofenol tras 60 minutos de irradiación UV y que cantidades mayores producen un efecto de apantallamiento.

El pH es el parámetro más importante que influye sobre la degradación fotocatalítica en la disolución, pues afecta de una manera directa la eficiencia del fotocatalizador. Aunque

en la presente investigación no se reguló el pH de la disolución, un nuevo parámetro sería medir la eficiencia fotocatalítica en medios alcalinos y ácidos, con el fin de identificar el pH óptimo para la degradación del 4-nitrofenol. Abderrazek et al. señalan que las hidrotalcitas de base Zn-Al funcionan mejor en pH ácidos. Rajamanickam y Shanthi indican que a pH 5 mejora el rendimiento del fotocatalizador en un 25,1% con respecto a una disolución de 4-nitrofenol a pH 1 [6].

Algunos autores han empleado el análisis de cromatografía de gases en combinación con espectrometría de masas (GC-MS) para identificar los productos intermediarios tras la degradación del 4-nitrofenol. La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es otro parámetro útil que podría emplearse para caracterizar el contenido de materia orgánica o el grado de mineralización presente después de la actividad fotocatalítica [5, 6].

V.1. Bibliografía

- [1] D. Carriazo, M. del Arco, E. García-López, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano y V. Rives, «Zn, Al Hydrotalcites Calcined at Different Temperatures: Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity in Gas-Solid Regime», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 342-343, 83-90, 2011.
- [2] A. Barhoum, J. Melcher, G. Van Assche, H. Rahier, M. Bechelany, M. Fleisch y D. Bahnemann, «Synthesis, Growth Mechanism, and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanostructures: Porous Microparticles versus Nonporous Nanoparticles», *Journal of Materials Science*, 52, 2746–2762, 2017.
- [3] A. Becheri, M. Durr, P. Lo Nostro y P. Baglioni, «Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles: Application to Textiles as UV-Absorbers», *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 679–689, 2008.
- [4] H. Tajizadegan, M. Rashidzadeh, M. Jafari y R. Ebrahimi-Kahrizangi, «Novel ZnO–Al₂O₃ composite particles as sorbent for low temperature H₂S removal», *Chinese Chemical Letters*, 24, 167-169, 2013.
- [5] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González y C. García-Mendoza, «Photodegradation of Sodium Naproxen and Oxytetracycline Hydrochloride in

Aqueous Medium Using as Photocatalysts Mg-Al Calcined Hydrotalcites», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 277, 82-89, 2014.

- [6] D. Rajamanickam y M. Shanthi, «Photocatalytic Degradation Of An Organic Pollutant By Zinc Oxide – Solar Process», *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 1858–1868, 2016.

ANEXOS

Anexo 1: Espectros UV-Vis de las muestras

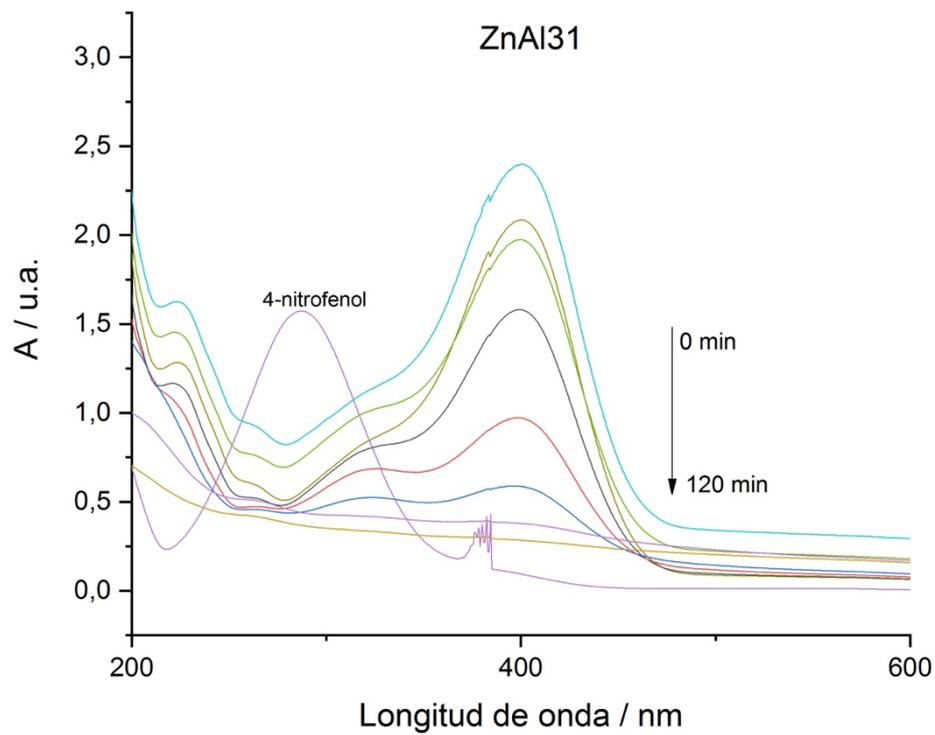


Figura A1.-Espectros Vis-UV de las alícuotas recogidas en la reacción del contaminante con ZnAl31

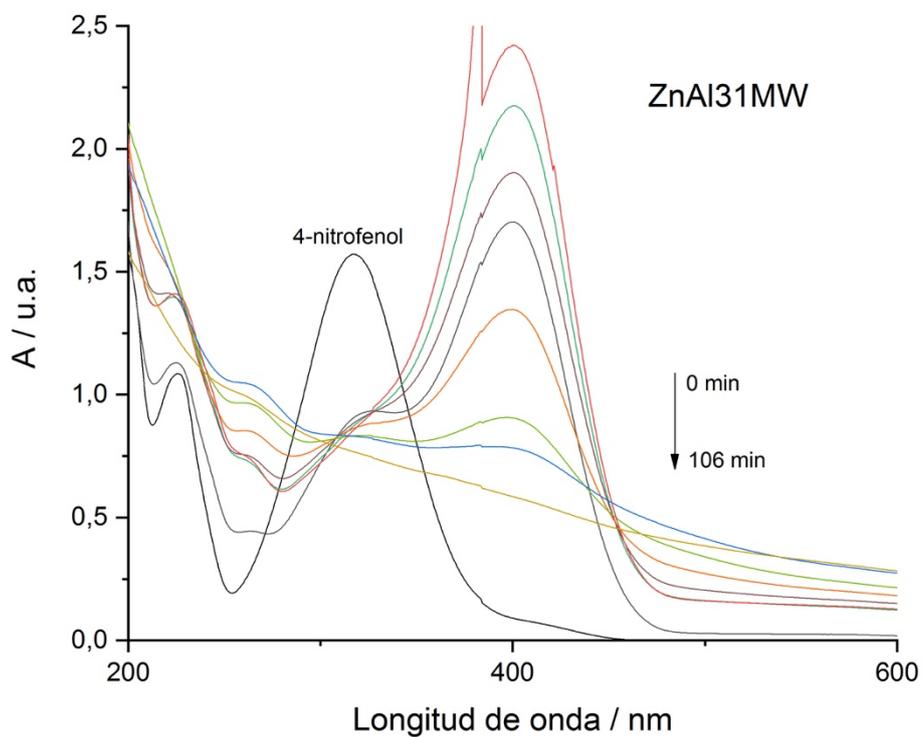


Figura A2.-Espectros Vis-UV de las alícuotas recogidas en la reacción del contaminante con ZnAl31MW

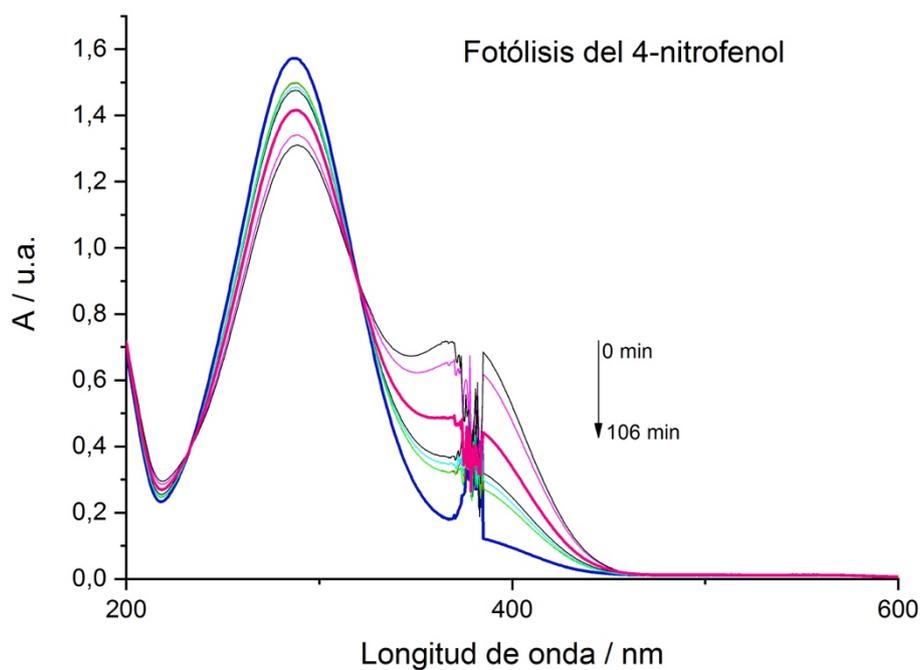


Figura A3.-Espectros Vis-UV de las alícuotas recogidas en la reacción de fotólisis

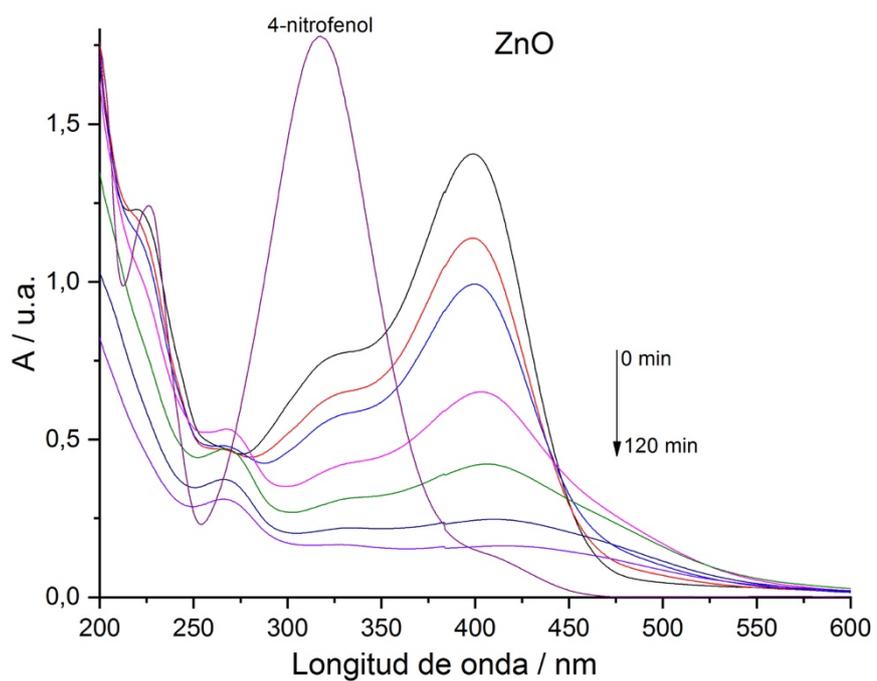


Figura A4.-Espectros Vis-UV de las alícuotas recogidas en la reacción del contaminante con ZnO

Anexo 2: Comunicación Reunión de la SECAT'19



Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

O/P

Fotodegradación de 4-nitrofenol por derivados de hidrotalcita TRUJILLANO, R*, NÁJERA, C., RIVES, V.

¹ GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008-Salamanca, España
* rakel@usal.es

1. Introducción

Aunque en la bibliografía se ha descrito la utilización de sistemas laminares y de los óxidos mixtos derivados de su descomposición térmica como fotocatalizadores, no se trata de sistemas de tan amplio uso como el dióxido de titanio. Se puede citar el estudio de la decoloración de azul de metileno mediante catalizadores basados en hidrotalcitas realizado por Abderrazek et al. en 2016 y las medidas de la actividad fotocatalítica de partículas de ZnO en la oxidación de metanol, realizada en 2017 por Barhoum et al.^{1,2}

En este estudio se describe la síntesis de sistemas laminares tipo hidrotalcita de Zn²⁺ y Al³⁺ y carbonato como anión interlaminar y el uso posterior de los mismos y de sus derivados como fotocatalizadores en la descomposición de 4-nitrofenol (4-NP). La hidrotalcita es un hidroxicarbonato laminar también denominado LDH, acrónimo del inglés Layered Double Hydroxide o arcilla catiónica, por ser de estructura similar a la de las arcillas propiamente dichas, pero con carga positiva en las láminas. Estos sólidos evolucionan a óxidos mixtos bien dispersos tras ser calcinados a temperaturas iguales o superiores a 500°C. Tanto los materiales originales como los óxidos derivados pueden comportarse como catalizadores o precursores de catalizadores en distintas reacciones industrialmente interesantes.³⁻⁶

Existen múltiples métodos de síntesis de estos sólidos⁷; en este caso se ha utilizado el de coprecipitación a pH constante. Los parámetros de síntesis y la modificación post-síntesis conduce a la variación de las propiedades de los sólidos obtenidos⁸. Con el fin de comparar los resultados dicha modificación, ésta se ha realizado mediante envejecimiento al aire o mediante tratamiento hidrotermal de la mezcla de síntesis bajo radiación microondas.

El 4-nitrofenol (4-NP) es uno de los contaminantes más habituales en aguas industriales, ya que se usa para la síntesis de medicamentos, fungicidas, colorantes, explosivos, agentes colorantes para el cuero, y también se genera durante la formulación o degradación de pesticidas que contienen el resto de nitrofenol⁹⁻¹².

Por estas razones y por estudios recientes encontrados en bibliografía,^{1,2} los materiales sintetizados originales y los derivados de su calcinación se han probado en la degradación fotocatalítica de 4-nitrofenol.

2. Experimental

Se han sintetizado Hidrotalcitas de Zn-Al con carbonato en la interlámina añadiendo lentamente una disolución acuosa de los cationes con relación molar Zn/Al =3/1 a otra de carbonato; el pH de la mezcla se mantuvo constante a 10 mediante la adición de NaOH 1M. Tras la adición, una parte de la suspensión se mantuvo en agitación al aire durante 24 horas y la otra se sometió a tratamiento hidrotermal en horno microondas a 100°C durante 2 horas, obteniendo las muestras denominadas ZnAl31 y ZnAl31MW, respectivamente. Ambas se calcinaron a 650°C (muestras ZnAl31-650 y ZnAl31MW-650) con el fin de obtener mezclas de óxidos bien dispersos, que se utilizaron en la reacción de fotocatalisis.

Los sólidos sintetizados y los óxidos obtenidos tras su calcinación se han caracterizado mediante Análisis Químico Elemental, Difracción de Rayos X en polvo (PXRD), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), análisis térmicos (TG y DTA) e isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C. La reacción de degradación se ha realizado en un reactor PhotoLABBatch-L utilizando una lámpara TQ150-Z0 de

luz ultravioleta; las disoluciones se analizaron mediante espectroscopia Visible-Ultravioleta para determinar la cantidad de reactivo.

3. Resultados y discusión

Los dos sólidos iniciales poseen la misma composición química (50.28% Zn, 6.45% Al, relación molar Zn/Al=3.22) y les corresponde la fórmula $[Zn_{0.76}Al_{0.24}(OH)_2](CO_3)_{0.12} \cdot nH_2O$

Los PXRD (Fig. 1-A) de las muestras iniciales presentan picos intensos en las posiciones características de la estructura tipo hidrotalcita; también se registran picos débiles probablemente debidos a ZnO cocrystalizado. Tras calcar a 650 °C, temperatura a la que, según las curvas TG/DTA, Fig. 1-B, ya ha finalizado la descomposición y emisión de gases y vapores, se formó ZnO disperso en una fase amorfa de Al_2O_3 que se utilizó en la fotodegradación catalítica de 4-nitrofenol. En la figura están representados los diagramas de PXRD de las muestras ZnAl31, ZNAI31650 y del sólido tras la reacción de fotocatalisis, ZnAl650Rec. Tras la reacción se ha producido la reconstrucción de la fase laminar. Con fines comparativos, la reacción se ensayó también con ZnO comercial, y también se comprobó la fotólisis del contaminante en ausencia de catalizador. Los resultados se resumen en la Fig. 1-C. No se observa adsorción ni degradación en la oscuridad sobre ZnO, pero con la muestra ZnAl650, en las mismas condiciones, la adsorción alcanza el 39% tras 75 min de contacto.

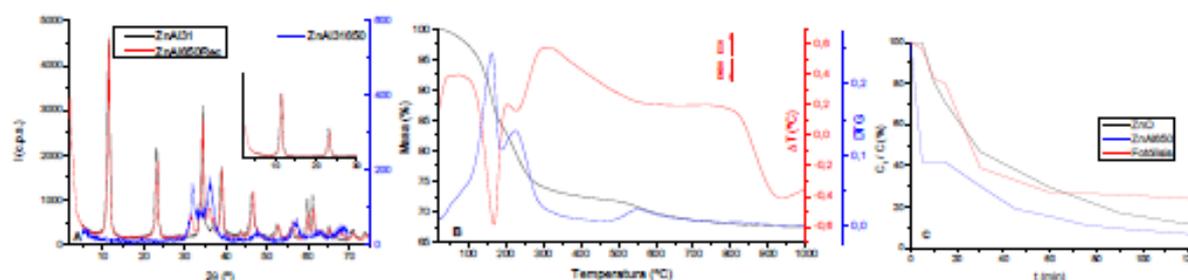


Figura 1. PXRD (A), análisis TG-DTA (B), resultados de fotocatalisis (C).

4. Conclusiones

La calcinación de la hidrotalcita ZnAl-CO₃ a 650 °C da lugar a la formación de ZnO disperso sobre alúmina amorfa. La efectividad del sólido calcinado como fotocatalizador en la fotodegradación de 4-nitrofenol es mayor que la del ZnO comercial. Tras la reacción el sólido ZnAl650 recupera la estructura laminar y puede ser reutilizado.

Referencias

1. K. Abderrazek, F. S. Najoua, S. Srasra, *Appl. Clay Sci.* 119 (2016) 229–235.
2. A. Barhoum, J. Melcher, G. Van Assche, H. Rahier, M. Bechelany, M. Fleisch, D. Bahnemann, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 2746–2762.
3. F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, V. Rosetti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 563–572.
4. R. Chai, Y. Li, Q. Zhang, S. Fan, Z. Zhang, P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, *Chem. Catal. Chem.* 9 (2017) 268–272.
5. R. Chai, S. Fan, Z. Zhang, P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 4517–4522.
6. R. Chai, Z. Zhang, P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, *Microporous and Mesoporous Mater.* 253 (2017) 123–128.
7. V. Rives (Ed.), *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers, New York, NY, USA (2001).
8. R. Trujillano, I. González-García, A. Morato, V. Rives, *ChemEngineering*, 2 (2018) 31–46.
9. D. Rajamanickam, M. Shanthi, *Arabian J. Chem.* 9 (2016) 1858–1868.
- [10] Y. Zheng, J. Shu, Z. Wang, *Mater. Lett.* 158 (2015) 339–342.
- [11] V. Uberoi, S.K. Bhattacharya, *Water Environ. Res.*, 69 (1997) 146–156.
- [12] R. Kidak, N.H. Ince, *Ultrason. Sonochem.*, 13 (2006) 195–199.

Anexo 3: Índice de figuras y tablas

3.1. Índice de figuras

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Figura-I.1 Estructura del CdI_2 [4].	12
Figura-I.2. Estructura de la brucita [7].	13
Figura-I.3. Estructura de LDH [7].	14
Figura-I.4. Achatamiento de un octaedro $\text{M}(\text{OH})_6$ en una capa brucítica de base [Zn, Al] [6].	15
Figura-I.5. Evolución del espaciado basal en función de los aniones intercalados [6].	18
Figura-I.6. Modelo de distribución atómica en el espacio interlaminar [2].	19
Figura-I.7. Posición de los átomos intersticiales entre capas tipo brucita [10].	20
Figura-I.8. Representación esquemática de los tres métodos de síntesis de LDH [7]. .	22
Figura-I.9. Ruta de degradación del 4-nitrofenol con ZnO [11].	28

CAPÍTULO II: MATERIALES DE PARTIDA Y MÉTODOS

EXPERIMENTALES

Figura- II.1. Equipo usado para la síntesis del LDH.	39
Figura-II.2. La muestra ZnAl_3 durante la molienda.	40
Figura-II.3. Equipo de Análisis Químico de la Universidad de Salamanca.	42

Figura-II.4. Equipo de difracción de rayos X.	44
Figura-II.5. Equipo de DTA-TG	46
Figura- II.6. Prensa hidráulica.	47
Figura- II.7. Equipo de espectroscopia FT-IR.	48
Figura-II.8. Micromeritics Gemini VII 2390t, Surface Area and Porosity (izquierda), y MicromeriticsFlowPrep 060 SampleDegassSystem (derecha).....	49
Figura-II.9. Equipo usado durante las pruebas de actividad fotocatalítica. Dentro del tubo está la lámpara UV.	51
Figura-II.10. Espectrofotómetro UV-Vis.....	52

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura-III.1. Difractograma de rayos X en polvo de la muestra ZnAl31	59
Figura-III.2. Difractograma de rayos X en polvo de la muestra ZnAl31MW	60
Figura-III.3. Comparación de los difractogramas de rayos X en polvo de las muestras ZnAl31 y ZnAl31MW	60
Figura-III.4. Difractograma de rayos X en polvo de la muestra ZnAl31650	66
Figura-III.5. Difractograma de rayos X en polvo de la muestra ZnAl31650MW	67
Figura-III.6. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31	69
Figura-III.7. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31MW.....	70
Figura-III.8. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31650.....	74

Figura-III.9. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31650MW.....	74
Figura-III.10. Curvas de DTA (en rojo), TG (en negro) y derivada de TG (DTG, en azul) de la muestra ZnAl31	77
Figura-III.11. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de las muestras.	80
Figura-III.12. Espectro UV-Vis de alícuotas de la disolución de 4-nitrofenol tras distintos tiempos de reacción con ZnAl31650 bajo luz UV	84
Figura-III.13. Reacción con ZnAl31, ZnAl31MW y ZnO comercial en oscuridad.	85
Figura-III.14. Fotocatálisis del 4-nitrofenol utilizando como catalizadores ZnAl31, ZnAl31MW y ZnO comercial.	86
Figura-III.15. Reacción del 4-nitrofenol con ZnAl31650 y ZnO comercial en la oscuridad.....	87
Figura-III.16. Fotocatálisis del 4-nitrofenol utilizando como catalizadores ZnAl31, ZnAl31650, ZnO y fotólisis	89
Figura-III.17. Espectro de masas de la muestra CN5.	91
Figura-III.18. Espectro de masas de la muestra CNL2.....	92
Figura-III.19. -Espectro de masas de la muestra CNL4	95
Figura-III.20. Espectro de masas de la muestra CNL12.....	94
Figura-III.21. Evolución de la señal m/z 137.9 en las disoluciones analizadas mediante espectrometría de masas. CN5 (verde) CNL2 (azul) CNL4 (morado) CNL12 (rojo)....	95

Figura-III.22. PXRD de las muestras ZnAl31650 y ZnAl31650Rec. En el recuadro, PXRD de las muestras ZnAl31Rec y ZnAl31	98
---	----

Figura-III.23. Espectro FT-IR de la muestra ZnAl31650Rec.....	99
--	----

ANEXOS

Figura A.1. Espectros Vis-UV de las alícuotas recogidas en la reacción del contaminante con ZnAl31.....	123
---	-----

Figura A.2. Espectros Vis-UV de las alícuotas recogidas en la reacción del contaminante con ZnAl31MW.....	124
---	-----

Figura A.3. Espectros Vis-UV de las alícuotas recogidas en la reacción de fotólisis.....	124
--	-----

Figura A.4. Espectros Vis-UV de las alícuotas recogidas en la reacción del contaminante con ZnO.....	125
--	-----

3.2. Índice de tablas

CAPÍTULO II. MATERIALES DE PARTIDA Y MÉTODOS

EXPERIMENTALES

Tabla-II.1. Reactivos y gases empleados	37
--	----

Tabla-II.2. Relación de las muestras obtenidas.....	41
--	----

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla III.1 Resultados Análisis Químico Elemental.....	57
Tabla-III.2. Posición ($2\theta/^\circ$) y espaciado (\AA) de los picos de difracción e índices hkl de las muestras ZnAl31 y ZnAl31MW.	61
Tabla-III.3. Parámetros de red de las muestras.....	63
Tabla-III.4. Tamaño de cristalito y número de láminas apiladas.....	65
Tabla-III.5. Posiciones de los picos de difracción 2θ ($^\circ$) y d (\AA) e índices hkl de los planos cristalinos de las muestras calcinadas.....	68
Tabla-III.6. Posiciones (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas registradas en los espectros FT-IR de las muestras ZnAl31 y ZnAl31MW.....	71
Tabla-III.7. Posiciones (cm^{-1}) y asignaciones de las bandas registradas en los espectros FT-IR de las muestras ZnAl31650 y ZnAl31650MW.....	75
Tabla-III.8. Propiedades superficiales de las muestras	81
Tabla-III.9. Posición y asignación de las bandas registradas en el espectro FT-IR de la muestra ZnAl31650Rec	100