

Aplicación de los hidróxidos dobles laminares como fotocatalizadores en la eliminación de gases NO_x



Universidad de Córdoba

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica e ingeniería Química

Instituto Universitario de Investigación en Nanoquímica

Memoria de Tesis presentada por:

Fredy Alexander Rodríguez Rivas

Para aspirar al grado de “Doctor por la Universidad de Córdoba”

TITULO: *Aplicación de los hidróxidos dobles laminares como fotocatalizadores en la eliminación de gases NOx*

AUTOR: *Fredy Alexander Rodriguez Rivas*

© Edita: UCOPress. 2019
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/ucopress@uco.es>

Dña. Ivana Pavlovic Milicevic Profesora Titular de Universidad y Dña. Cristobalina Barriga Carrasco, Catedrática de Universidad (actualmente jubilada) de Química Inorgánica del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba

CERTIFICAN:

Que el presente Trabajo de Investigación, Título de la Tesis: **Aplicación de hidróxidos dobles laminares como fotocatalizadores en la eliminación de gases NOx** y que constituye la Memoria que presenta el Ldo. D. Fredy Alexander Rodríguez Rivas para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad de Córdoba en Ciencias Químicas, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, bajo nuestra dirección, y reúne las condiciones exigidas para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste, expedimos y firmamos el presente certificado en Córdoba, a 5 de Julio de 2019.

Fdo.: Ivana Pavlovic Milicevic

Fdo.: Cristobalina Barriga Carrasco



TÍTULO DE LA TESIS: APLICACIÓN DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES COMO FOTOCATALIZADORES EN LA ELIMINACIÓN DE GASES NO_x

DOCTORANDO/A: FREDY ALEXANDER RODRÍGUEZ RIVAS

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivadas de la misma).

El Ldo. Fredy Alexander Rodríguez Rivas ha llevado a cabo con éxito el desarrollo de la Tesis Doctoral "Aplicación de hidróxidos dobles laminares como fotocatalizadores en la eliminación de gases NO_x" bajo la dirección de las doctoras abajo firmantes en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, en el marco del desarrollo del Proyecto Nacional (MAT2017-88284-P) y en colaboración con la Fundación Carolina.

Este trabajo ha permitido avanzar en la línea de investigación del grupo FQM-214, dedicado al estudio de los procesos de eliminación de contaminantes usando hidróxidos dobles laminares y ha contribuido a la formación del doctorando tanto en el uso de la instrumentación científica como en la discusión e interpretación de los resultados obtenidos. La intensa labor investigadora realizada por el Ldo. Rodríguez Rivas ha permitido alcanzar los objetivos marcados en el Proyecto inicial de la Tesis Doctoral de manera sobresaliente, obteniendo resultados relevantes que han dado lugar a la publicación, de momento, de un artículo científico en la revista internacional de alto prestigio (1er decil) y cuatro comunicaciones en congresos científicos.

En nuestra opinión, la memoria que se presenta reúne los requisitos necesarios para optar al grado de Doctor por la Universidad de Córdoba

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 5 de Julio de 2019

Firma de los directores

Fdo.: Ivana Pavlovic Milicevic

Fdo.: Cristobalina Barriga Carrasco
(hasta el momento de su jubilación)

Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a Dios por alcanzar este gran logro, que aun cuando por momentos parecía imposible, finalmente pudo realizarse. Gracias también por darme esta oportunidad, por respaldarme en todos mis proyectos y por hacer realidad todos estos deseos.

El enorme desafío que ha supuesto esta tesis doctoral no hubiera sido posible sin la ayuda de muchas personas con las que he pasado un tiempo maravilloso y a las cuales quiero dedicarles unas breves palabras:

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres por todo su apoyo y ejemplo, por enseñarme los enormes valores del respeto, amabilidad y saber pedir ayuda cuando se necesita.

Quiero dedicar un enorme agradecimiento a mis dos directoras de tesis, las Dras. Ivana Pavlovic Milicevic y Cristobalina Barriga Carrasco por la oportunidad ofrecida para realizar este trabajo en su grupo de investigación. Gracias por la confianza depositada en mí, por transmitirme sus conocimientos, por su paciencia y por desarrollar en mí las competencias necesarias para lograr este trabajo.

De igual modo quiero agradecer de manera excepcional al Dr. Luis Sánchez Granados por su disponibilidad, ayuda y los conocimientos en el área de la fotoquímica, que también ha contribuido en gran medida a mi formación.

A los Dres. Manuel Cruz Yusta, Julián Morales Palomino y Álvaro Caballero Amores por compartir sus conocimientos e ideas, por su disposición en ayudarme en mi formación científica.

También quiero agradecer al grupo de investigación AGR-165 por ayudarme en tantas dificultades técnicas que se me plantearon a lo largo del desarrollo de mi tesis. A José María, Dani, Adri, Mónica y Juanma por todos los buenos momentos vividos durante la hora del desayuno con esos aperitivos tan buenos que suelen tener, gracias por todo chicos.

A todo el Departamento de Química Inorgánica, donde he tenido el privilegio de hacer muy buenos amigos, empezando por la gente con la que compartí durante mi etapa de máster, a Mari Ángeles por su alegría y bonita forma de ver la vida, a Rocío y Karima

por ayudarme en numerosas ocasiones y tratarme muy bien como compañero de laboratorio. Y durante la etapa del desarrollo de mi tesis, quiero agradecer por todos los buenos momentos compartidos a Almudena, Jose, Celia, Pilar, Rafa, Javi, Maricarmen, Fabiano, Mercedes y Rubén, que son chicos geniales y lo he pasado muy bien a su lado en las tardes de laboratorio, desayunos, congresos, tapeos, comidas, ferias, cumpleaños.

Un agradecimiento especial a mis compañeros de laboratorio Adrián Pastor y Fernando Luna, ya que con sus ánimos y conocimientos ayudaron a hacer más llevadero el desarrollo de este trabajo de gran envergadura.

También agradecer de manera muy especial a todos los cordobeses que hicieron mi estancia más agradable, amigos que se convirtieron en hermanos, muchas gracias a Alberto, Martha, Pedro, Josu, Jesús, Nacho, Sami, Pablo, Jesús y María Urbano, también a las familias Gracia, García y Ballesteros, muchas gracias de corazón por tratarme como uno de ustedes.

A todas las personas maravillosas con las que he coincidido en nuestro periodo como becarios “carolinos” Guille, Guillu, Mario, Oscar, Bethzy, Rosany, Andrés, Manu, David, Eli, Silvia, Marce, entre otros, que siempre estarán en mis mejores recuerdos por esta bella ciudad. Y a todos mis amigos que están en Honduras y que siempre me brindaron palabras de ánimo les estoy eternamente agradecido.

No puedo acabar sin antes agradecer a todas las instituciones que han hecho posible la realización de esta Tesis Doctoral, al Proyecto Nacional MAT2017-88284-P, la Junta de Andalucía mediante el grupo de investigación FQM-214 y FQM-175, así como al SCAI de la Universidad de Córdoba, la Universidad Nacional Autónoma de Honduras y la Fundación Carolina por la oportunidad de financiar mis estudios de doctorado y contribuir al desarrollo de mi querido país Honduras.

Índice

Preámbulo

Preamble

1. Introducción	2
1.1. Contaminantes atmosféricos	2
1.2. Contaminación atmosférica en España	4
1.3. Procesos de tratamiento de contaminantes atmosféricos	5
1.3.1. El proceso de catálisis	6
1.3.1.1. Fotocatálisis	6
1.3.1.2. Proceso de fotocatálisis en materiales semiconductores	7
1.3.2. Mecanismo de activación de las reacciones de oxidación fotocatalítica en semiconductores	12
1.3.2.1. Factores que influyen en el proceso de fotocatálisis como método de descontaminación	14
1.4. Eliminación de contaminantes por reacciones de oxidación fotocatalítica	17
1.5. Hidróxidos dobles laminares (HDL) como material fotocatalizador	18
1.5.1. Antecedentes	18
1.5.2. Estructura de los HDL	19
1.5.2.1. Composición química de las láminas	20
1.5.2.2. Aniones interlaminares	21
1.5.3. Métodos de síntesis de HDL	22
1.5.3.1. Método de coprecipitación	23
1.5.3.2. Método de intercambio iónico	24
1.5.3.3. Método de reconstrucción	24
1.6. Propiedades de los HDL	25
1.7. Aplicaciones de los HDL	25
1.7.1. Aplicación de HDL como material fotocatalizador	26
1.8. Bibliografía	28
2. Hipótesis y Objetivos	40
2.1. Hipótesis de partida	40
3. Materiales y métodos	43
3.1. Materiales	43
3.2. Métodos experimentales	43
3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)	43
3.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)	44
3.2.3. Espectrofotometría de masas con plasma de acoplamiento inducido (ICP-MS)	46

3.2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa	47
3.2.5. Análisis Termogravimétrico (ATG)	48
3.2.6. Microscopia electrónica de barrido	50
3.2.7. Determinación de superficie específica	51
3.2.7.1. Método B.E.T	53
3.2.7.2. Método t	53
3.2.8. Análisis de Quimioluminiscencia de gases NO _x	54
3.2.9. Caracterización del proceso de fotocatalisis (Colorimetría)	57
3.2.10. Análisis de Fotoluminiscencia	59
3.2.11. Bibliografía	61
4. Resultados y discusión	64
4.1. Sistema ZnAl-CO ₃	64
4.1.1. Introducción	64
4.1.2. Síntesis de las muestras ZnAl-CO ₃	65
4.1.3. Caracterización de las muestras	66
4.1.3.1. Difracción de rayos X	66
4.1.3.2. Análisis químico elemental	68
4.1.3.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)	70
4.1.3.4. Análisis termogravimétrico	72
Intervalo de temperatura (°C)	72
4.1.3.5. Microscopia electrónica de barrido	73
4.1.3.6. Superficie específica y porosidad	74
4.1.3.7. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa	76
4.1.4. Pruebas de la capacidad fotocatalítica de-NO _x de las muestras	78
4.1.5 Conclusiones	89
4.1.6. Bibliografía	90
4.2. Sistema ZnAlCr-CO ₃	96
4.2.1. Introducción	96
4.2.2. Síntesis de muestras	96
4.2.3. Caracterización de las muestras	97
4.2.3.1. Difracción de rayos X	97
4.2.3.2. Análisis químico elemental	100
4.2.3.3. Espectroscopia de Infrarrojo	101
4.2.3.4. Análisis termogravimétrico	103
4.2.3.5. Microscopia electrónica de barrido	105
4.2.3.6. Superficie específica y porosidad	106

4.2.3.7. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa	108
4.2.4. Prueba fotocatalítica de-NO _x de las muestras	109
4.2.5. Conclusiones	118
4.2.6. Bibliografía	119
5. Resumen Global	125
5. Global Abstract	130
6. Conclusiones generales	136
7. Informes	139

Preámbulo

Preámbulo

La contaminación atmosférica es uno de los grandes problemas medioambientales, especialmente en las ciudades, ya que la mayor concentración de la población y la industrialización persistente en estas zonas provocan mayor emisión de contaminantes a la atmósfera. Respirar aire limpio que no cause riesgo para la salud de las personas y que no provoque el deterioro o daño permanente en los ecosistemas es un importante objetivo de las políticas medioambientales que buscan una mejor calidad de vida.

Casi todas las ciudades se enfrentan a serios problemas de contaminación atmosférica, producto de las emisiones de sus industrias y de sus sistemas de transporte y además esta contaminación se extiende cada vez más a diferentes zonas rurales en las que no se observaban estos problemas.

Los gases de óxidos de nitrógeno ($\text{NO} + \text{NO}_2$, conocidos como gases NO_x) junto con los compuestos orgánicos volátiles, fracción BTEX (Benceno, Tolueno, Etanol y Xileno) y CO_2 , son las principales emisiones originadas por los diferentes medios de transporte. Los óxidos de nitrógenos presentan una elevada toxicidad y pueden afectar directamente al sistema respiratorio, generando diversas afecciones como son enfisemas, bronquitis e incluso hasta la muerte. Los gases NO_x , además de causar severos daños en la salud, son responsables de grandes problemas medioambientales, tales como la niebla fotoquímica, la lluvia ácida, el ozono troposférico, la disminución de la capa de ozono y su contribución al calentamiento global.

Gracias al arduo trabajo de investigación, innovación y desarrollo de la industria química se ha logrado proponer métodos de prevención y técnicas que aportan soluciones a la contaminación atmosférica. Una técnica muy prometedora en este ámbito es la fotocatalisis, una nueva tecnología de remediación in-situ en presencia de luz solar.

Sin embargo, como la implementación de esta tecnología es reciente y los fotocatalizadores más usados (la mayoría basados en TiO_2) presentan ciertas desventajas, su uso es limitado y no se logra el rendimiento deseado.

Preámbulo

Con esta visión general, este trabajo de investigación aborda la síntesis y caracterización de hidróxidos dobles laminares (HDL) también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita (HT), para ser estudiados como nuevos materiales fotocatalizadores para la eliminación de gases NO_x.

Preámbulo

Preamble

Air pollution is one of the major environmental problems, especially in cities, since the greater concentration of the population and persistent industrialization in these areas cause greater emission of pollutants into the atmosphere. Breathing clean air that does not cause a risk to the health of people and that does not cause deterioration or permanent damage to ecosystems is an important objective of environmental policies that seek a better quality of life.

Almost all cities face serious air pollution problems, as a result of the emissions from their industries and their transport systems, and this pollution is increasingly extended to different rural areas where these problems were not observed.

The nitrogen oxides gases ($\text{NO} + \text{NO}_2$, known as NO_x gases) together with the volatile organic compounds, BTEX fraction (Benzene, Toluene, Ethanol and Xylene) and CO_2 , are the main emissions originated by the different means of transport. Nitrogen oxides have a high toxicity and can directly affect the respiratory system, generating various conditions such as emphysema, bronchitis and even death. NO_x gases, in addition to causing severe health damage, are responsible for major environmental problems, such as photochemical fog, acid rain, tropospheric ozone, the reduction of the ozone layer and its contribution to global warming.

Thanks to the hard work of research, innovation and development of the chemical industry, it has been possible to propose prevention methods and techniques that provide solutions to air pollution. A very promising technique in this field is photocatalysis, a new in-situ remediation technology in the presence of sunlight.

However, as the implementation of this technology is recent and the most used photocatalysts (most based on TiO_2) have certain disadvantages, their use is limited and the desired performance is not achieved.

With this general vision, this research work addresses the synthesis and characterization of double layered hydroxides (HDL) also known as hydrotalcite (HT) type compounds, to be studied as new photocatalyst materials for the elimination of NO_x gases.

Capítulo 1
Introducción

1. Introducción

La contaminación atmosférica es la presencia en la atmosfera de cualquier materia, sustancia o forma de energía que implica molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza tal como lo indica el Ministerio Español de Medio Ambiente¹. Por lo que queda evidenciado que este fenómeno es nada deseado, ya que al modificar la composición normal del aire se producen daños directos o indirectos en la salud de las personas, comprometiendo las actividades laborales y recreativas de los individuos. Además el deterioro de los bienes públicos y privados como el ensuciamiento de estructuras e inmobiliario urbano que incluyen edificios de patrimonio histórico generan un aspecto sucio poco agradable y hasta insalubre de las ciudades.

1.1. Contaminantes atmosféricos

El origen de los contaminantes en la atmosfera puede deberse a causas naturales como son las cenizas y diversos gases de las erupciones volcánicas o a diversas actividades humanas, siendo estas las responsable de la mayor producción de sustancias contaminantes que se liberan a la atmosfera, sobre todo en los procesos de quema de combustible fósil y emisiones procedentes de la industria y de los sistemas de transporte², entre los cuales podemos mencionar los siguientes:

- CO (monóxido de carbono): Gas muy toxico que puede causar muerte en animales y humanos ya que tiene mucha afinidad y puede unirse a la hemoglobina de la sangre, desplazando el oxígeno. Se produce mediante la combustión incompleta de los combustibles fósiles.
- CO₂ (Dióxido de carbono): Gas responsable del efecto invernadero contribuyendo así el cambio climático en nuestro planeta. Se produce fundamentalmente por la combustión de combustibles fósiles en los motores de combustión de los sistemas de transporte.
- SOx (Óxidos de azufre): Gases que a elevadas concentraciones pueden provocar irritaciones respiratorias y oculares, provocan graves daños a los cultivos ya que provocan necrosis a las plantas, provocan la lluvia acida. Son el producto de la

Introducción

combustión de cualquier producto que contenga azufre, sobre todo los carbones de baja calidad que se usan en las centrales térmicas.

- COVs (Compuestos orgánicos volátiles): Son compuesto que contienen esencialmente carbono combinados con otros elementos como flúor, cloro, oxígeno, bromo, azufre, hidrógeno, nitrógeno y presentan elevada presión de vapor convirtiéndose fácilmente en vapores o gases. Son muy comunes en ambientes interiores, y provocan dolor de cabeza, irritaciones, náuseas entre otros efectos nocivos al ser respirados. Son producto de combustión de madera, gasolina, carbón o gas natural, también son liberados por disolventes, pinturas y otros productos empleados en lugares de trabajo o residencias. Algunos COVs comúnmente se encuentran formando parte de perfumes, refrigerantes, pinturas y pesticidas.
- Partículas en suspensión menores de diez micras (PM_{10}) y negro de humo: estos generalmente provienen de los vehículos especialmente, las centrales térmicas y los procesos industriales. La respiración de estos en las personas está relacionada con el cáncer de pulmón y otras causas de mortalidad cardiopulmonar y respiratoria.
- NOx (óxidos de nitrógeno NO y NO₂): Son gases tóxicos que afectan a la salud humana, siendo capaces de provocar edemas pulmonares, bronquitis y otras enfermedades respiratorias al ser respirado y que además contribuyen a la formación de la lluvia ácida. Estos gases provienen mayoritariamente de la oxidación del nitrógeno del aire en los motores de combustión.

A estos contaminantes se les conoce con el nombre de contaminantes primarios ya que son emitidos directamente a la atmósfera. Además de los efectos perjudiciales que provocan por sí solos pueden sufrir transformaciones físico-químicas al interactuar entre sí por diferentes procesos y una vez que son liberados, forman los denominados contaminantes secundarios. Como por ejemplo, las distintas reacciones provocadas entre los óxidos de nitrógeno (NOx) y los hidrocarburos en la presencia de la luz solar, originando una serie de compuestos, entre ellos el ozono (O₃), generando lo que se conoce como niebla fotoquímica o “smog” en la capa baja de la atmósfera, destrucción de la capa de ozono, además de contribuir a la degradación del bosque y a la destrucción del ecosistema a través de la lluvia ácida.

1.2. Contaminación atmosférica en España

En España, la evaluación de la calidad del aire está a cargo de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural. El procedimiento para realizar dicha evaluación está referido en el capítulo 11 del Real Decreto 102/2011³. Con carácter previo a la evaluación, las comunidades autónomas dividen su territorio en zonas y aglomeraciones basándose en criterios de homogeneidad en cuanto emisión y concentración de contaminantes. En cada una de estas zonas se lleva a cabo la evaluación y gestión de la calidad del aire mediante la ubicación de estaciones de medidas que controlan los parámetros exigidos por el real decreto 102/2011. Dichos parámetros están recogidos en la Tabla 1.1.⁴, y se definen como:

- Valor límite: Nivel fijado basándose en el conocimiento científico, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y además bienes de cualquier naturaleza.
- Nivel objetivo: Nivel de contaminante que debe alcanzarse, en la medida de lo posible, en un momento determinado para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos sobre la salud humana, el medioambiente en su conjunto y además bienes de cualquier naturaleza.
- Umbral de alerta: Nivel a partir del cual una exposición de breve duración supone un riesgo para la salud humana que afecta al conjunto de la población y requiere la adopción de medidas inmediatas por parte de las administraciones competentes.

Tabla 1.1 Valores límite, valores objetivo y umbrales de alerta para alguno de los principales contaminantes atmosféricos en España

Contaminante	Valor	
	Límite/Objetivo/ Umbral de Alerta	Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
PM ₁₀	Media Anual	40
	Media Diaria	50

Introducción

SO ₂	Media Diaria	125
	Media Horaria	350
	Umbral de Alerta	500
NO ₂	Media Diaria	40
	Media Horaria	200
	Umbral de Alerta	400
CO	Media Máxima	10
O ₃	Media Máxima	120
	Umbral de Alerta	240

1.3. Procesos de tratamiento de contaminantes atmosféricos

El paso más efectivo en la lucha contra la contaminación atmosférica, aunque no siempre posible sería la sustitución de combustible o cualquier materia prima con indicios potencialmente contaminantes.

Actualmente entre los diferentes tratamientos de aire contaminado se encuentran los siguientes⁵:

- a) Físicos: tales como la absorción, adsorción y condensación⁶. No son tecnologías destructivas y además generan residuos líquidos y sólidos y que necesitan un tratamiento posterior.
- b) Químicos: tales como reacciones ácido-base, oxidación térmica y catalítica, ozonización entre otros^{7,8}. Son técnica de elevado coste energético y de materia prima, general subproductos de elevada toxicidad.

Introducción

c) Bioquímicos: como los biofiltros, lavados biológicos y lodos activos.

Muchos de los procesos aquí mencionados no presentan soluciones adecuadas ya que son tratamientos costosos y generan residuos, siendo ineficientes en determinadas situaciones.

Una de las técnicas más prometedoras en la lucha contra la contaminación atmosférica es la conversión de sustancias contaminantes en especies menos tóxicas por medio de la utilización del proceso de catálisis.

1.3.1. El proceso de catálisis

Es la acción producida por una sustancia conocida como catalizador, la cual consiste en acelerar la velocidad de una reacción química, de tal manera que la masa del catalizador no se modifica durante la reacción. Las reacciones de catálisis pueden ser de dos tipos⁹:

- Catálisis homogénea: en la que los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, generalmente en estado líquido. En este caso se suele requerir un proceso adicional para la separación del catalizador.
- Catálisis heterogénea: en la que los reactivos y el catalizador se encuentran en fases diferentes que pueden ser sólido-líquido, sólido-gas, etc. A diferencia de la catálisis homogénea esta no requiere de un proceso adicional para poder separar el catalizador, el cuál debe caracterizarse por una amplia superficie de contacto, ya que esta es determinante en la actividad catalítica.

Es conveniente mencionar que diversos estudios proponen la fotocatalisis heterogénea, responsable de un conjunto de reacciones de oxidación, como una alternativa económica y de alto rendimiento para la eliminación de compuestos tóxicos mediante la utilización de luz solar o radiación ultravioleta (UV)¹⁰.

1.3.1.1. Fotocatálisis

Cuando la activación del catalizador involucra la adsorción de la luz por parte de este, el proceso se denomina fotocatalisis y el catalizador fotocatalizador. La oxidación

Introducción

fotocatalítica es un conjunto de reacciones de oxidación-reducción (redox) que tiene lugar en la superficie de materiales conocidos como semiconductores, cuando estos son expuestos a una radiación electromagnética de longitud de onda adecuada. Estas reacciones son el producto del contacto de especies altamente oxidantes muy reactivas generadas “in situ” en el material a consecuencia de la absorción de dicha luz y las especies químicas que se encuentren presentes en el entorno.

Diversas investigaciones científicas presentan el uso de estas reacciones como alternativas de descontaminación ambiental, debido a que las especies químicas altamente oxidantes producidas son capaces de oxidar y por lo tanto degradar un elevado número de especies químicas contaminantes. También se han obtenido resultados prometedores de su eficacia en descontaminación de agua, o en la adopción de propiedades autolimpiantes y desinfectante en diversos materiales ¹¹.

1.3.1.2. Proceso de fotocátalisis en materiales semiconductores

Un semiconductor es un sólido, generalmente cristalino, que posee una conductividad eléctrica relativamente baja y que aumenta con el aumento de la temperatura. Las propiedades fotocatalíticas de un semiconductor están relacionadas con su estructura electrónica.

La estructura electrónica de un semiconductor se puede explicar a partir de la teoría de orbitales moleculares (TOM)¹². En esta, se consideran a los sólidos cristalinos como un conjunto de átomos casi infinito que forman una estructura con alta periodicidad y ordenamiento, donde cada átomo aporta electrones a dicha estructura. En base a esta teoría, los sólidos pueden clasificarse en conductores, semiconductores y aislantes en función a su conductividad eléctrica. Para describir básicamente esta teoría, se puede considerar, a modo de ejemplo, una línea de átomos que pertenecen a un determinado sólido cristalino, donde cada átomo tiene en su capa de valencia un orbital atómico “s” que solapa con los orbitales “s” de sus vecinos cercanos. Cuando la línea consiste en solo 2 átomos, según la TOM, se formarán dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro anti-enlazante. Si se agrega un tercer átomo, se formará un tercer orbital molecular, siendo el de en medio del conjunto formado un orbital de no enlace. A medida que vaya aumentando el número de átomos, cada uno de ellos aportará un orbital atómico y se formarán más orbitales moleculares, dando lugar finalmente a un gran número de

Introducción

orbitales moleculares con separación energética muy pequeña, que se considera como una banda casi continua de niveles energéticos (Figuras 1.1 y 1. 2).

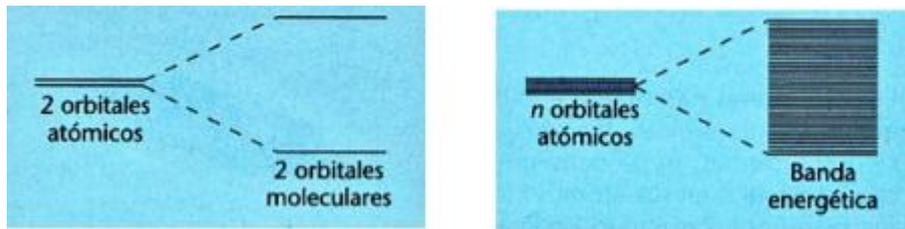


Figura 1.1 Formación de banda energética constituida por orbitales moleculares a partir del solapamiento de los orbitales atómicos.

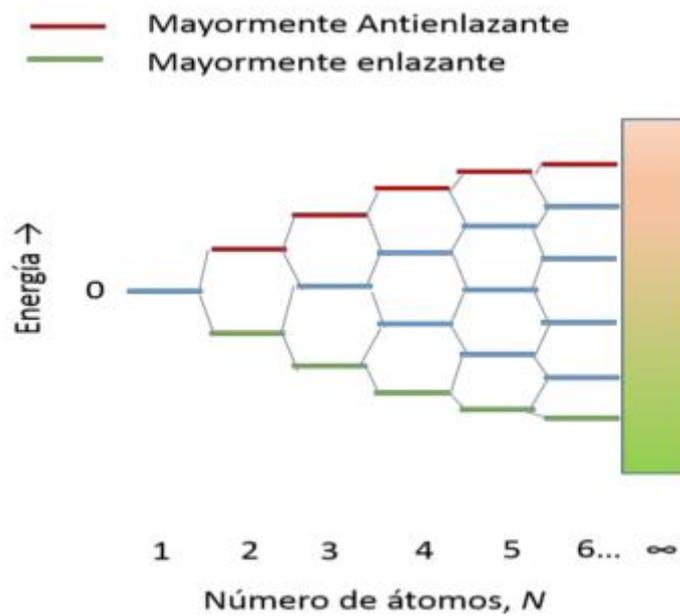


Figura 1.2 Energía de los orbitales que se forman al alinearse N átomos unidimensionalmente

Introducción

Esta banda anteriormente descrita, por ser construida por orbitales s, se llama banda s. De igual forma si se dispone de orbitales p y/o d en la misma capa de valencia, sería posible construir bandas p y d. Dependiendo del grado de solapamiento de los orbitales, las distintas bandas formadas pueden estar próximas en energía, cuando el grado de solapamiento de energía es elevado, o por el contrario las distintas bandas podrían estar muy separadas cuando el grado de solapamiento es muy bajo, estableciéndose una brecha energética entre las bandas que es conocida como banda prohibida o “banda gap”.

De acuerdo con el principio de construcción progresiva (Aufbau), los electrones ocupan los orbitales moleculares que constituyen las bandas comenzando por aquellos con menor energía. El orbital molecular más alto ocupado por electrones a $T=0$ K se le conoce como nivel de Fermi. La banda que contiene los niveles vacíos de menor energía se le conoce como banda de conducción (BC) y a la banda que contiene al nivel de Fermi es conocida como banda de valencia (BV). Si alguna banda no está totalmente llena o no existiera banda prohibida entre las distintas bandas, los electrones cercanos al nivel de Fermi pueden pasar a niveles energéticos o bandas cercanas que se encuentren vacías, volviéndose móviles y viajando con relativa libertad a través del sólido, en cuyo caso se trata de un material conductor. Al contrario, si los electrones en el nivel de Fermi necesitaran un aporte energético externo para atravesar la banda gap se trata de un material semiconductor.

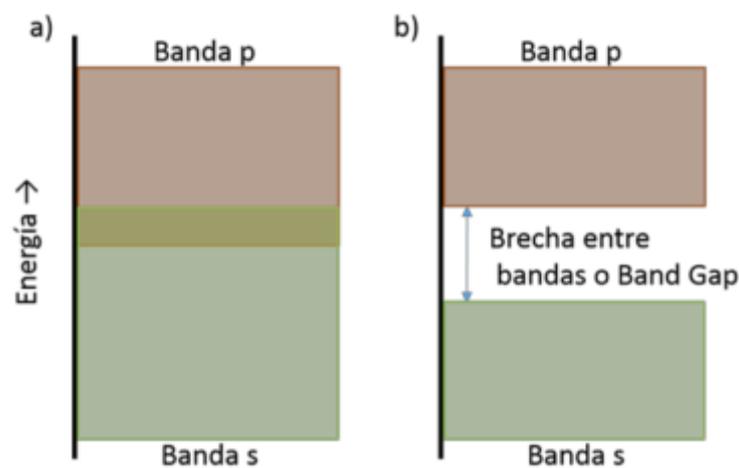


Figura 1. 3 a) Bandas s y p solapadas de un sólido b) bandas s y p de un sólido con banda prohibida o gap entre ellas

Introducción

En el caso de los sólidos que se comportan como un aislante, la anchura de la banda gap es grande, por lo que es necesario aportar mucha energía para provocar la promoción de los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción.

Los semiconductores pueden ser divididos en intrínsecos y extrínsecos. Los intrínsecos presentan un valor pequeño de la banda gap entre la banda de valencia y la banda de conducción, y sus propiedades son inherentes al material, mientras que los semiconductores extrínsecos son aquellos que necesitan la presencia de otros elementos, para reducir la banda gap, por lo que estos materiales se suelen someter a un proceso conocido como “dopado”

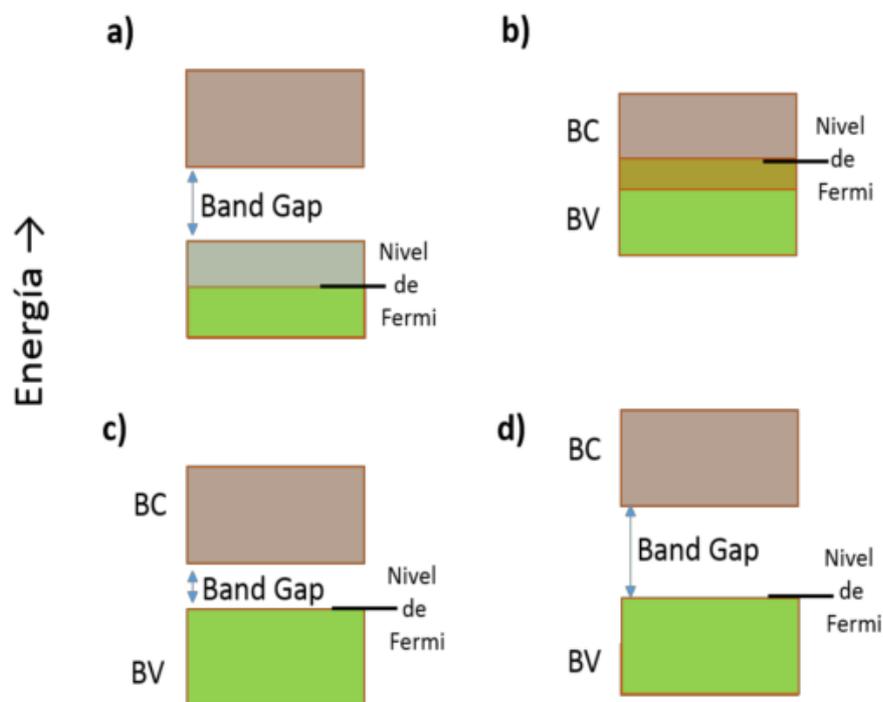


Figura 1. 4 a) Sólido conductor con el nivel de Fermi en una banda semillena b) sólido conductor con la BV y BC solapadas c) Sólido semiconductor d) sólido aislante.

El proceso de dopado consiste en la sustitución de algunos átomos del elemento que constituyen una red cristalina por átomos de elementos de distinta naturaleza, llamados dopantes o impurezas, que se introducen en una proporción determinada. Si se considera un semiconductor constituido por un elemento del grupo 14 o IVA, como por ejemplo Si o Ge, dependiendo del tipo de átomo dopante el semiconductor puede ser de tipo n o

Introducción

p. Cuando el átomo dopante pertenece al grupo 15 o VA (normalmente fósforo y/o arsénico) con un electrón más en su capa de valencia que el elemento anfitrión (Si o Ge) y con niveles atómicos próximos a la banda de conducción del anfitrión, se denomina semiconductor tipo n. El nivel de Fermi se sitúa entonces en esa nueva banda donadora (nueva banda de valencia) y de esta manera se reduce la banda gap. En este tipo de semiconductor n indica portadores de carga negativa, en este caso electrones. Por otro lado, cuando los dopantes poseen menos electrones en su capa de valencia que el elemento anfitrión, por cada dopante se generan huecos positivos en la red cristalina. El conjunto de estos huecos positivos da lugar a la formación de una banda aceptora de electrones que se sitúa, desde el punto de vista energético, solo ligeramente por encima de la banda de valencia del anfitrión. Mediante pequeños aportes energéticos se puede provocar el movimiento de electrones hacia esa banda aceptora que pasaría a estar ocupada. Esto hará que aumente el número de huecos electrónicos en la banda de valencia, en los cuales los huecos podrán desplazarse y aumentar la conductividad eléctrica a valores propios de un semiconductor. A este tipo de semiconductores extrínsecos se le conoce como semiconductores de tipo p, en donde la p significa portadores de carga positiva, siendo los principales dopantes elementos del grupo 13 o IIIA como aluminio, boro, indio y galio.

Existen diversos materiales semiconductores, entre los intrínsecos comúnmente utilizados se encuentran los cristales puros de germanio y silicio. Entre los extrínsecos, de tipo n, destacan los óxidos de los metales de transición como es el caso del TiO_2 , ZnO o Fe_2O_3 . Los defectos en el material, como vacantes de oxígeno en el TiO_2 , introduce estados localizados de Ti^{3+} (impurezas donadoras) próximos a la banda de conducción. Estos óxidos y calcogenuros son termodinámicamente estables como compuestos no estequiométricos, con deficiencia del anión. Esta deficiencia implica la presencia de vacantes aniónicas alrededor de las cuales el déficit de carga negativa es compensado con una disminución de la carga positiva de los cationes a su alrededor. En el caso del TiO_2 , que formalmente sería TiO_{2-x} , las vacantes de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. En la realidad, estos iones Ti^{3+} actúan como donadores de electrones, y el material es un semiconductor tipo n.

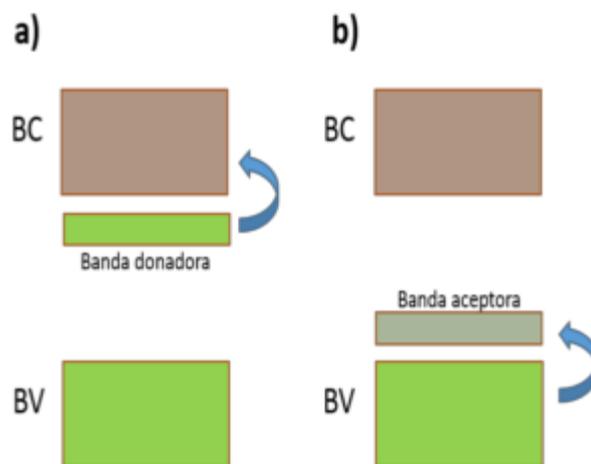


Figura 1.5 a) Semiconductor extrínseco n b) Semiconductor extrínseco p

1.3.2. Mecanismo de activación de las reacciones de oxidación fotocatalítica en semiconductores

Cuando un semiconductor se expone a una radiación electromagnética en la que los fotones que la componen tienen una energía igual o mayor a la energía de su banda Gap, dando lugar a la transferencia de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, se generan pares electrón-hueco (e^-/h^+).

El par e^-/h^+ generado es capaz de dirigirse a la superficie donde puede permanecer bajo condiciones metaestables y participar en reacciones redox, que a su vez pueden provocar la degradación de sustancias adheridas en la superficie, por ejemplo, algún contaminante.

Los huecos electrónicos (h^+) que se generan en la banda de valencia pueden reaccionar con las moléculas de agua y grupos OH^- que se encuentran absorbidos en la superficie del semiconductor que se encuentre sometido a condiciones normales de humedad produciendo radicales OH^\cdot y H_2O^\cdot que de igual manera quedan retenidos en la superficie del fotocatalizador¹³. Los radicales OH^\cdot son altamente reactivos con una variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas, pudiendo mineralizarlos, es decir dar como productos finales dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos¹⁴. Entre tanto los electrones promovidos a la banda de conducción (e^-) ya sea en forma libre o atrapados en la superficie pueden reaccionar con las moléculas de oxígeno presentes en el medio

Introducción

reduciéndolo a radicales superóxidos ($O_2^{\cdot -}$) de esta forma se reducen las probabilidades de recombinación de par (e^-/h^+). Estos tipos de especies reactivas generadas se le conocen con el nombre de ROS (Reactive Oxidizing Species) y poseen un alto poder oxidante.

Por último, son las especies ROS resultantes las que participan en las reacciones redox en la superficie del semiconductor al interactuar estas con diferentes sustancias presentes en el medio, mientras el semiconductor permanece intacto tras el proceso. El proceso se representa en la Figura 1.6.

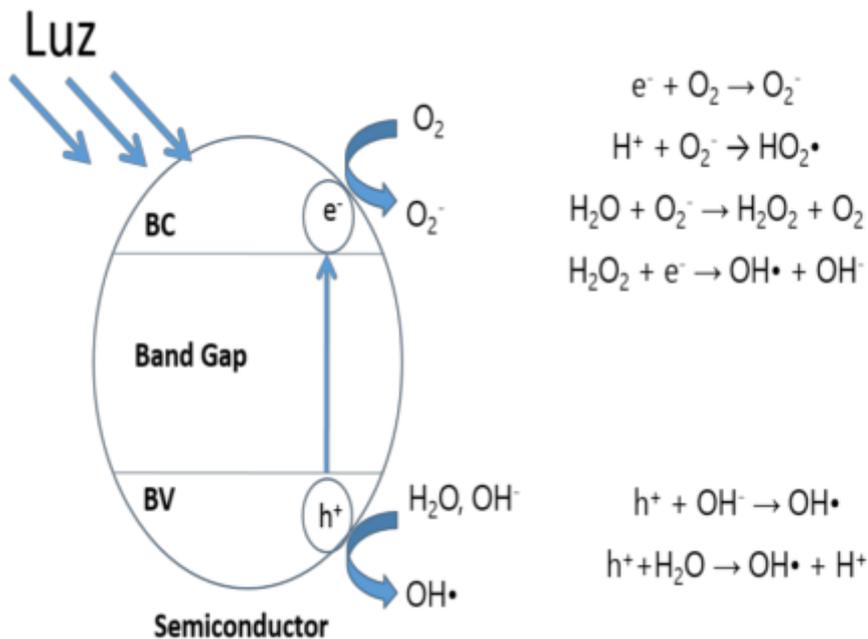


Figura 1.6 Representación gráfica del conjunto de reacciones del proceso de formación de especies ROS que se llevan a cabo en la superficie de un semiconductor

La oxidación fotocatalítica no es selectiva y se puede utilizar para el tratamiento de la eliminación de diferentes contaminantes, incluso mezclas de ellos. Este proceso es complejo y depende de una variedad de factores como: la naturaleza del fotocatalizador, los valores de concentración del contaminante, el proceso de adsorción del contaminante, el medio en donde se realiza la reacción, etc.

1.3.2.1. Factores que influyen en el proceso de fotocatalisis como método de descontaminación

a) Naturaleza del fotocatalizador: son muchas las sustancias con propiedades semiconductoras que pueden activar el proceso fotocatalítico aprovechando la luz solar, entre ellas óxidos y calcogenuros metálicos (TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , etc). Sin embargo para que estos se puedan utilizar como fotocatalizadores en procesos de eliminación de contaminantes, deben cumplir una serie de requisitos tales como¹⁵:

- Abundancia natural.
- Bajo coste económico.
- Baja toxicidad.
- Elevada estabilidad química frente la descomposición de sus elementos en el medio en donde se encuentren. Esto ocurre cuando su energía de formación de Gibbs debe de ser elevada. La Tabla 1.2 muestra los semiconductores más utilizados en este sentido¹⁶. Otros semiconductores son poco estables y al contacto con el agua se descomponen, lo que limita su uso en este medio. Este es el caso de los semiconductores utilizados en electrónica como el Si, Se, Ge, GaAs o InP.

Tabla 1.2 Energía de formación de Gibbs de algunos Semiconductores.

Semiconductor	Energía de formación de Gibbs ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
TiO_2 (Rutilio)	889.4
TiO_2 (Anatasa)	883.3
ZnO	320.5
$\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$	743.5
ZnS	201.3
CdS	156.5
ZnSe	163.0

Introducción

- Posición energética de los niveles electrónicos intermedia entre los materiales efectivos para la oxidación y adecuados para la reducción.
- El valor del ancho de la banda prohibida o banda gap que permita la activación del semiconductor mediante la radiación visible o ultravioleta.
- El potencial redox de la banda de valencia debe ser lo suficientemente positivo, para que una vez formados los huecos electrónicos, estos sean capaces de oxidar los iones hidroxilo y las moléculas de agua que se encuentran sobre la superficie del material semiconductor y formar de esta manera los radicales hidroxilo, muy reactivos. Mientras que el potencial de la banda de conducción debe ser lo suficientemente negativo, para que los electrones que han sido promocionados a esta banda puedan reducir las de oxígeno, que se encuentran en ese medio, a radicales superóxidos u otra especie presentes¹⁶. En la Figura 1.7 se muestran los potenciales redox correspondientes a la banda de conducción y a la banda de valencia expresada en voltios respecto al potencial del electrodo normal del hidrogeno (NHE) de diferentes semiconductores. En esta figura se puede apreciar como en el caso de WO_3 su banda de valencia (BV) es capaz de generar radicales hidroxilos, mientras que su banda de conducción (BC) no es capaz de reducir el oxígeno para producir radicales superóxido. En el caso del Si ocurre lo contrario, su banda de valencia no es capaz de generar radicales hidroxilos, pero su banda de conducción sí que puede producir aniones superóxido por la reducción del oxígeno. Asimismo, se observa que únicamente el TiO_2 produce ambas especies debido a que ambos potenciales están situados para tal fin.

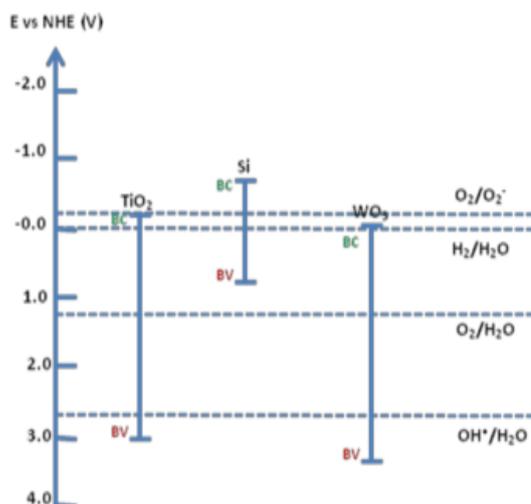
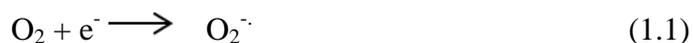
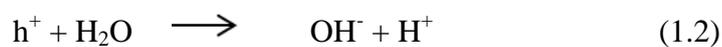


Figura 1.7. Potencial redox respecto al NHE para la banda de valencia y la banda de conducción de algunos semiconductores.

- b) Oxidante o aceptor de electrones: El oxidante comúnmente utilizado para los procesos fotocatalíticos es el oxígeno en fase gaseosa¹⁷, tal como aparece en la ecuación 1. También pueden actuar como tales otro tipo de oxidantes como el O₃¹⁸, el H₂O₂¹⁹, o algunos aniones orgánicos²⁰ para favorecer la captura de electrones y la formación de radicales hidroxilo.



- c) Reductor o dador de electrones: El agente reductor comúnmente utilizado es el grupo OH⁻ que reacciona en el medio para formar radicales hidroxilos (OH[•]), que favorecen la oxidación de las especies adsorbidas.



Los radicales hidroxilo son muy reactivos, siendo su potencial de reducción muy alto y por tanto puede oxidar a muchas sustancias inorgánicas así como la mayoría de moléculas orgánicas, hasta su posterior mineralización, es decir formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos¹⁴.

Introducción

- d) **Atmósfera de trabajo:** Las condiciones de trabajo como la temperatura y la humedad relativa del ambiente pueden condicionar la presencia de agua atmosférica y por consiguiente la eficiencia del proceso de fotocatalisis. En la medida de lo posible es necesaria la presencia de agua adsorbida en la parte superficial del semiconductor, ya que de esta forma si el gas contaminante carece de agua, el fotocatalizador utilizara el agua adsorbida en la superficie para generar radicales hidroxilos^{21 22}.
- e) **Otros parámetros, entre los cuales se pueden mencionar²³:**
- Naturaleza y concentración del contaminante.
 - Caudal y flujo del contaminante que pasa sobre el semiconductor.
 - Velocidad y mecanismo de reacción entre el contaminante y el semiconductor.
 - Fuente de radiación e intensidad de la radiación empleada.
 - Adsorción y distribución del sistema contaminante-semiconductor.
 - Configuración del reactor.
 - Adsorción de reactivo y desorción de productos.

1.4. Eliminación de contaminantes por reacciones de oxidación fotocatalítica

La fotocatalisis como método de destrucción de contaminantes se registra en 1972, por primera vez, con el descubrimiento de la fotolisis del agua mediante el uso de un electrodo constituido por TiO_2 , cuando este fue irradiado con luz UV y con la idea de almacenar energía solar en forma de hidrogeno²⁴. A partir de entonces, diversos estudios pusieron en manifiesto la formación e importancia de especies altamente reactivas generadas en el proceso (ROS) que tenían la capacidad de oxidar la mayoría de las sustancias orgánicas e inorgánicas que no se encontraban en su máximo estado de oxidación. Por ejemplo el uso de TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 para la oxidación del CN^- y SO_3^- por Fran y Bard²⁵ o la degradación de compuestos organoclorados utilizando TiO_2 por Priden y Ollin²⁶, entre otros, pusieron de manifiesto que este proceso o fenómeno podía ser aprovechado para eliminar contaminantes, de distinta naturaleza y origen, del entorno.

Introducción

Son muchas las razones por las cuales las reacciones de oxidación fotocatalítica son ideales para la eliminación de diversos contaminantes:

- Baja selectividad, por lo que pueden ser utilizados para eliminar una gran cantidad de contaminantes de origen orgánico, inorgánico y biológico.
- Se consigue un elevado grado de la mineralización total del contaminante, convirtiéndolo en una especie no dañina gracias al elevado poder oxidante de las especies ROS formadas.
- No es necesario más reactivos que la luz y los precursores de las especies ROS (agua y oxígeno presente en el medio).
- Es posible lograr la descontaminación de aire y agua, debido a las interfaces sólido-gas como sólido-líquido.
- Son procesos que se realizan a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que se traduce en un ahorro de energía y otros costos.
- La activación del material semiconductor (fotocatalizador) se puede producir mediante la radiación solar o lámparas artificiales.

Los principales inconvenientes del proceso de fotocátalisis son los siguientes:

- Posible desactivación (envenenamiento) del material semiconductor.
- Posible formación de productos de oxidación parcial.
- La cinética de descomposición del contaminante puede ser lenta.
- Estaciones y ciclos de radiación diurnos con escasez de radiación solar.
- La optimización del proceso depende del control de gran cantidad de parámetros.

1.5 Hidróxidos dobles laminares (HDL) como material fotocatalizador

1.5.1 Antecedentes

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos que, aunque se conocen desde hace tiempo y han sido ampliamente estudiados, siguen teniendo un gran interés debido a sus características estructurales y a sus propiedades físicas y químicas que permiten un gran número de aplicaciones. También son conocidos como compuestos tipo

Introducción

hidrotalcita (HT), debido a su similitud estructural con este mineral, que es el más representativo de esta familia de compuestos. La hidrotalcita fue descubierta en Suiza alrededor de 1842. El científico italiano E. Manasse²⁷ propuso la primera fórmula exacta para la hidrotalcita, $[Mg_6 Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ y otros minerales isomórficos. Aunque son compuestos bastante escasos en la naturaleza, son fáciles y económicos de preparar. En el año 1942, Feitknecht fue el primero en sintetizar una gran variedad de estos compuestos^{28 29}. Con el tiempo, Allmann y Taylor³⁰ demostraron mediante análisis de DRX la estructura de estos compuestos.

1.5.2. Estructura de los HDL

La estructura de los HDL está basada en la estructura laminar del mineral brucita, $Mg(OH)_2$, donde los iones de magnesio están coordinados octaédricamente con los iones hidroxilo, formando laminas bidimensionales. En el caso del HDL, se produce la sustitución isomórfica de los cationes Mg^{2+} por los cationes Al^{3+} , provocando un exceso de carga positiva en las láminas. Para compensar este exceso de carga positiva y mantener la electroneutralidad, aniones hidratados tales como carbonato o cloruro, entre otros, son intercalados entre las láminas (Figura 1.8). La cantidad de agua interlaminar depende del tamaño y la naturaleza del anión y de las condiciones del secado. Estos compuestos cristalizan con una estructura tipo CdI_2 , mostrando un empaquetamiento hexagonal compacto de iones hidroxilos con iones Mg^{2+} y Al^{3+} ocupando la totalidad de los huecos octaédricos en las láminas alternas.

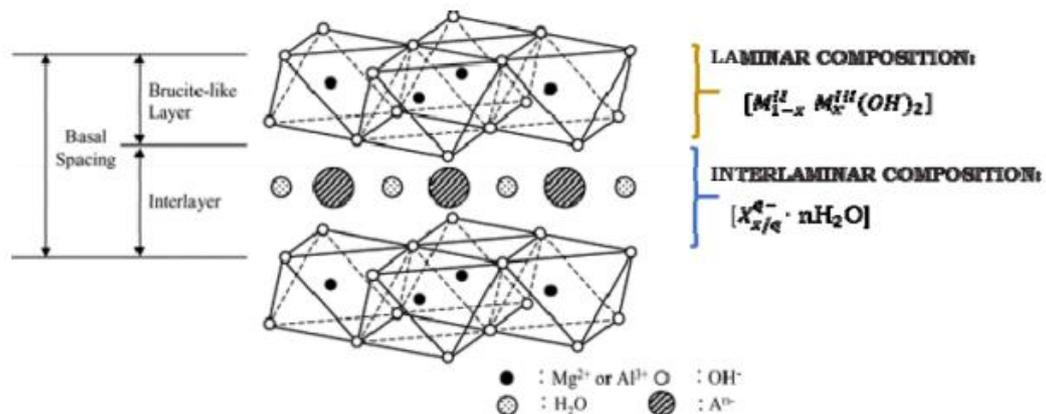


Figura 1.8. Representación esquemática de la estructura de HDL

Introducción

La fórmula general de los HDL puede expresarse de la siguiente manera:

$[M^{II}_{1-x} M^{III}(OH)_2]^{x+} [X^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O]$, donde $[M^{II}_{1-x} M^{III}(OH)_2]^{x+}$ representa la composición laminar y $[X^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O]$ la composición interlaminar.

Las láminas tipo brucita y el espacio interlaminar pueden ordenarse de diferentes maneras entre sí y generar diferentes politipos. Siendo ABC los sitios de los grupos hidroxilos en el empaquetamiento, esto podría generar diferentes secuencias de apilamiento como BC-CA-AB-BC, es decir 3 láminas hidroxiladas en la celda unidad (simetría 3R) o la secuencia BC-CB-BC, con 2 láminas en la celda unidad (simetría 2H). Los HDL como la hidrotalcita y la piroaurita, que se encuentran en la naturaleza, cristalizan en la simetría 3R romboédrica, siendo los parámetros de la celda unidad “a” y “c” = 3c’ donde c’ es el espesor de una lámina y una interlamina. El mineral Sjögrenite es el politipo hexagonal de la piroaurita, podría ser una forma de alta temperatura y presión de la de simetría romboédrica³¹. Mediante la técnica XAFS se observó que muchos metales de la primera serie de transición pueden ser incorporados en el interior de la lámina de hidróxido en los HDL.

La gran variedad que existe de los HDL se debe a que diversos parámetros estructurales se pueden variar, tales como la composición química de las láminas, la relación M^{II}/M^{III} y la naturaleza del anión interlaminar.

1.5.2.1. Composición química de las láminas

Los cationes metálicos divalentes y trivalentes pueden alojarse fácilmente en los huecos octaédricos de las láminas tipo brucita, siempre y cuando el radio iónico de ambos no sean muy diferente, dado que las sustituciones isomórficas entre los cationes metálicos quedan limitadas por las condiciones de tamaño de radio iónico. La estructura de los HDL no es estable con cationes divalente de radio iónico menor a 0.6 Å, puesto que son demasiados pequeños para la coordinación octaédrica. Todos los metales trivalentes a excepción de V y el Ti con radios atómicos en un rango de 0.5 a 0.8 Å pueden formar compuestos tipo HT. Existen muchos minerales con estructura tipo HT, algunos de los más representativos se muestran en Tabla 1.3. Para el caso particular del Cu, este

Introducción

elemento solo forma HDL cuando se acompaña con otro catión divalente (Mg, Ni, Co, Zn, Fe, Mn, Cd y Ca), siempre y cuando la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{M}^{\text{II}}$ sea menor o igual que 1. Esto es debido al efecto Jahn Teller que presenta el Cu^{2+} ³¹. Otros cationes monovalentes y trivalentes han sido utilizados para sintetizar otros tipos de HDL, como por ejemplo los resultantes de las combinaciones entre Li y Al^{32 33 34}.

Tabla 1.3 Algunos minerales con estructura HT

Metal divalente	Metal trivalente	Formula	Nombre
Mg	Al	$\text{Mg}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidrotalcita
Mg	Fe	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pyroaurita
Mg	Cr	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Stichtita
Ni	Fe	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Revesita
Ni/Zn	Al	$(\text{Ni}/\text{Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Eardleita
Ni	Al	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Takovita
Mg	Mn	$\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Desautelsita

La relación existente entre el metal divalente y trivalente en las láminas puede cambiar respecto a las concentraciones iniciales de las sales metálicas utilizadas³⁵ dependiendo de las condiciones del proceso de síntesis. Se ha demostrado que la fracción de cationes trivalentes x que sustituye isomórficamente a los divalentes y así generar las cargas positivas de las láminas pueden variar entre $0.2 < x < 0.3$ ³⁶. Para valores mayores de x se incrementa el número de octaedros del cation trivalente vecinos, lo que propiciaría la formación de la fase $\text{M}(\text{OH})_3$. En cambio, valores menores de x provocan la alta densidad de octaedros del metal divalente que actúa como precursor para la formación de $\text{M}(\text{OH})_2$.

1.5.2.2. Aniones interlaminares

El exceso de la carga positiva en las láminas de los compuestos tipos hidrotalcitas se compensan con la presencia de aniones en el espacio interlaminar acompañados por moléculas de agua³⁶. Estos aniones pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica, mencionando los siguientes como ejemplos:

- Haluros: Cl^- , F^- , I^- , Br^- ³⁷.
- Oxoaniones no metálicos: NO_3^- , BrO_4^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , AsO_4^{3-} ³⁸.

Introducción

- Oxoaniones metálicos: MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, VO_4^{3-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ³⁵.
- Polímeros aniónicos: tales como cloruro de polivinilo (PVC), polivinil sulfonato (PVS)³⁹.
- Biomoléculas: tales como aminoácidos, polisacáridos^{40, 41}
- Ácidos carboxílicos orgánicos ⁴²

El tipo, tamaño y la orientación del anión, así como la fuerza de unión de los enlaces de este con los grupos hidroxilos de la lámina tipo brucita de los HDL, determinan el espesor del espacio interlaminar. Este espesor puede calcularse por la diferencia entre el parámetro c' y 4.8 Å (espesor de la lámina tipo brucita)⁴³. El espesor interlaminar puede ser proporcional en algunos casos al tamaño del anión⁴⁴. Algunos de los valores del parámetro c' de los aniones más comunes se expresan en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4
Valores de c' para HDL con distintos aniones

Anión	c' (Å)
Γ	8.16
Br^-	7.95
Cl^-	7.86
F^-	7.66
OH^-	7.55
CO_3^{2-}	7.65

1.5.3. Métodos de síntesis de HDL

Existen diversas variables que determinan la composición y la estructuras de los HDL que rara vez se dan en la naturaleza, como son la combinación y relación entre diferentes cationes metálicos, la identidad del anión interlaminar, el grado de hidratación, la cristalinidad, entre otras. Sin embargo existe la posibilidad de elevar el número de variables por medio de la síntesis en el laboratorio, que permite la obtención de estos materiales de manera económica y útil para diversas aplicaciones.

En la actualidad existen diversos métodos de síntesis que permiten la obtención de HDL, de los cuales los más utilizados son las siguientes:

1.5.3.1. Método de coprecipitación

Este método de síntesis es uno de los más utilizados y sencillos. Los primeros intentos comienzan con los trabajos de Feitknecht y Fischer en el año de 1935 y 1942^{45 28} haciendo reaccionar disoluciones diluidas de Mg^{2+} y Al^{3+} con disoluciones básicas. A este método también se le conoce como síntesis directa, el cual se puede utilizar mediante dos condiciones de concentración:

Coprecipitación a baja sobresaturación: basada en la adición lenta de disoluciones diluidas de las sales de metales divalentes y trivalentes en un reactor que contiene una disolución acuosa del anión que se desea ubicar en el espacio interlaminar. Al mismo tiempo se añade lentamente una disolución alcalina para alcanzar el pH idóneo necesario para la coprecipitación de las dos sales metálicas.

Coprecipitación a alta sobresaturación: este método consiste en la adición de una disolución no diluida de sales metálicas sobre una disolución alcalina que contiene el anión interlaminar deseado. Comúnmente, este procedimiento da como resultado la formación de compuestos menos cristalinos en comparación a la coprecipitación de baja saturación, producto de la formación de un número elevado de núcleos de cristalización.

Posteriormente a la síntesis, se puede aumentar la cristalinidad de estos materiales por medio de tratamiento hidrotermal. Cuando se desea la incorporación de un anión diferente al carbonato (CO_3^{2-}), se debe realizar la síntesis en atmósfera inerte, por ejemplo con un paso controlado de nitrógeno en el reactor para lograr la ausencia del CO_2 en la disolución. Así mismo, es recomendable el uso de agua descarbonatada durante el proceso de síntesis, ya que el anión carbonato tiene gran afinidad por las láminas de HT.

El método de coprecipitación es el más utilizado, gracias a su sencillez y da lugar a la obtención de un gran número de HDL con diferentes aniones interlaminares que presentan propiedades interesantes para diversas aplicaciones⁴⁶.

1.5.3.2. Método de intercambio iónico

Este procedimiento se basa en el intercambio del anión presente en el espacio interlaminar de los HDL cuando este se encuentra en una disolución que contiene otro anión. Este intercambio dependerá, en la mayoría de los casos, de las interacciones electrostáticas entre las cargas positivas de las láminas de la estructura y los aniones intercambiados en el espacio interlaminar y la constante de equilibrio de la reacción.

Los HDL con aniones interlaminares de NO_3^- , y Cl^- son algunos de los mejores precursores para lograr las reacciones de intercambio iónico, ya que pueden ser desplazados fácilmente por una gran variedad de aniones que presenten mayor afinidad hacia las laminas⁴⁷. El orden de preferencia que presenta las láminas por aniones inorgánicos sencillos en orden creciente es el siguiente^{35 44} :



Este método permite transformar la estructura de los HDL mediante intercambio de una gran variedad de aniones orgánicos e inorgánicos. Así mismo, el método de intercambio iónico resulta útil en los casos donde el catión divalente y los aniones implicados presenten inestabilidad en disoluciones alcalinas, o cuando la reacción entre el anión y el conjunto de cationes metálicos involucrados sea más conveniente a un pH bajo⁴⁸.

1.5.3.3. Método de reconstrucción

Este método consiste en la deshidratación reversible de las láminas junto con la eliminación de los aniones interlaminares, después de que los HDL se calcinen a temperaturas que oscilan entre los 400 a 600 ° C, obteniendo al final del proceso óxidos metálicos. Estos óxidos formados pueden rehidratarse en una disolución acuosa que contengan aniones afines a la interlámina, recuperando la estructura correspondiente a HDL. Esta propiedad se conoce como “efecto memoria”⁴⁹. Si el proceso de calcinación de los HDL se realiza a valores superiores a 600° C, se forma de manera irreversible una mezcla de óxidos que pueden evolucionar hasta convertirse en sus correspondientes espinelas, no siendo posible posteriormente la recuperación de la estructura laminar de los HDL. Este método es ideal para la preparación de HDL híbridos con aniones

Introducción

orgánicos de gran tamaño^{50 51}. El fundamento de este método depende de la naturaleza de los cationes metálicos que constituyen las láminas.

1.6. Propiedades de los HDL

Existe un amplio campo de aplicación para estos compuestos, debido a sus amplias e interesantes propiedades, tales como:

- Fácil modificación de la estructura.
- Área superficial con valores de 10 a 300 m²g⁻¹
- Su capacidad de intercambio aniónico, debido a la carga de las láminas y ensanchamiento de su espacio interlaminar.
- Total recuperación de la estructura laminar por reconstrucción de sus productos calcinados a temperaturas apropiadas (óxidos mixtos) cuando se ponen en contacto con una disolución acuosa que contiene algún anión en particular (efecto memoria) y permite la el reciclado y la reutilización del adsorbente^{52 53}.
- Modificación de las propiedades de adsorción por medio de la intercalación de aniones orgánicos en el espacio interlaminar, cambiando su naturaleza de hidrofílica a hidrofóbica, para la adsorción de sustancias apolares o de baja polaridad^{54 55}.
- estabilidad química (capacidad para reutilizarse), la cual es muy importante en la práctica para muchas aplicaciones como catalizador o precursores de los mismos^{56 57 58}.

1.7. Aplicaciones de los HDL

Gracias a todas las propiedades mencionadas en el apartado anterior, estos compuestos pueden utilizarse para diferentes aplicaciones. Entre ellas se puede mencionar algunas de las más significativas:

- Catálisis: Es una de las aplicaciones de los HDL más estudiada, ya que se comportan como catalizadores o como precursores de catalizadores^{59 60 61}. Son utilizados en reacciones catalíticas de síntesis orgánica como por ejemplo la

Introducción

epoxidación del estireno⁶², hidroxilación de fenoles⁶³, polimerización de etileno⁶⁴, algunas reacciones de condensación⁶⁵, etc.

- Farmacia: Se han presentado diversas utilidades en este campo, entre las cuales se menciona su uso en la administración de fármacos^{66 67 68 69}, en el combate de la “hiperfosfatemia”⁷⁰, su aplicación como agente antiácido para el tratamiento de úlceras gástricas, etc.⁷¹.
- Industria: Uno de los usos más interesantes es su capacidad como retardante de llamas^{72 73}, ya que al calentar estos compuestos se descomponen liberando agua y CO₂ lo que produce una especie de capacidad extintora de incendios^{74 75}. También puede utilizarse como estabilizadores de polímeros⁷⁶, industria comestible⁷⁷, así como en la obtención de materiales multifuncionales inteligentes y de alto rendimiento con propiedades mecánicas mejoradas⁷⁸.
- Fotoquímica: Se han utilizados distintos tipos de HDL para diversas actividades de este tipo como es la fotoisomeración de moléculas fotocromáticas⁷⁹, la fotoestabilidad de algunos pigmentos de naturaleza aniónicas después de intercalarse en el espacio interlaminaar de estos compuestos⁸⁰.
- Electroquímica: Como material anódico en baterías de Zn-Ni⁸¹, electrodos modificados para sensores de hidrógeno⁸² y como material para electrolitos sólidos^{83 84}.
- Descontaminación ambiental: Una aplicación en este campo muy estudiada ha sido como adsorbentes de contaminantes orgánicos, tales como surfactantes⁸⁵, colorantes^{86 87}, pesticidas polares y apolares^{88 89}, contaminantes inorgánicos como son diferentes aniones (fosfato, seleniados, haluros, arseniados, etc.)⁹⁰. También se puede mencionar el uso de los HDL como soportes para liberación lenta de herbicidas en varias formulaciones⁹¹, eliminación de nitratos en agua⁹² etc.

1.7.1. Aplicación de HDL como material fotocatalizador

Los HDL presentan una estructura bien definida y gracias a sus características peculiares dan respuesta a diversos problemas ambientales, como por ejemplo su aplicación como fotocatalizadores. Entre los factores más importantes, que favorecen las propiedades fotoquímicas de estos compuestos se encuentran: su estructura laminar,

Introducción

capacidad de intercalación de aniones, facilidad de síntesis y bajo coste, gran flexibilidad de composición, estabilidad e inocuidad para el medio ambiente.

La coordinación octaédrica que presentan los cationes metálicos respecto a los oxígenos de los grupos hidroxilos en estos materiales, también es uno de los factores importantes que afectan las propiedades fotocatalíticas, debido al alto grado de dispersión de los metales de transición que permiten la transferencia de electrones y retrasa la recombinación hueco-electrón⁹³.

También la estructura laminar juega un papel importante en reacciones fotocatalíticas, en comparación con fotocatalizadores sin estructura laminar, pues en los compuestos laminares existe un entorno más favorable para la difusión y separación de los portadores de cargas fotoexcitados. La alta actividad de estos compuestos es debida a la fácil migración y separación de los portadores de carga fotogenerados por las unidades octaédricas MO_6 ^{94 95}. Además, el espacio interlaminar de los HDL es capaz de expandirse y hospedar aniones muy voluminosos, lo que maximiza la superficie del fotocatalizador y da lugar a un aumento de la actividad fotocatalítica en comparación con óxidos originales no laminares⁹⁶.

Los HDL se pueden considerar como semiconductores dopados, donde el catión de dopaje es el metal situado en los sitios octaédricos de las láminas en una disposición homogénea, lo que representa ventaja en comparación con otros semiconductores dopados con metales, donde la reproducibilidad es un factor clave para la obtención de resultados consistentes. Por otra parte, los grupos OH^- superficiales de las láminas pueden reaccionar con huecos de la banda de valencia y producir radicales hidroxilos que son un intermediario muy importante en las reacciones foto-oxidativas⁹⁷

El enlace metal-oxígeno-metal (oxo) que puede encontrarse en los HDL actúa como un centro redox, es considerado un enlace binuclear puenteado inducido por la luz visible para la fotocatalisis, en los que ocurre una excitación electrónica de un metal hacia otro conocida como una transferencia binuclear de carga (MMCT)^{98 99}.

Este grupo de compuesto (HDL) ha surgido recientemente como una alternativa prometedora para sustituir a fotocatalizadores basados en TiO_2 debido a su bajo coste de fabricación y facilidad de síntesis¹⁰⁰. El estudio sobre la aplicación de los HDL en procesos de fotocatalisis es de suma importancia, ya que se pueden utilizar para la

Introducción

descontaminación de un gran número de sustancias tóxicas, peligrosas y no biodegradables en el agua¹⁰¹. Diversas investigaciones demuestran la aplicación de los HDL en la degradación fotocatalítica de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos, entre los cuales se pueden mencionar pesticidas organoclorados, derivados fenólicos, ácidos carboxílicos, tintes, compuestos aromáticos clorados, etc.^{102 103}.

1.8. Bibliografía

- (1) Gobierno de España ministerio para la transformación ecológica. Glosario de Términos https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Cap7_Glosario_tcm30-183391.pdf.
Accedido Julio, 2019
- (2) Observatorio de la Sostenibilidad en España. Instrumento de política ambiental https://www.miteco.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-ambientales/mem06_5_11_observatoriosostenibilidad_tcm30-127472.pdf .
Accedido Julio, 2019.
- (3) España. Real Decreto 100/2011. Boletín Oficial del Estado 2011, No. 29 de enero 2011 (25), 9540–9568 <https://www.boe.es/eli/es/rd/2011/01/28/100>.
Accedido Julio, 2019.
- (4) Plan nacional de calidad del aire y protección de la atmósfera 2013-2016 . Dir. Gen. Calid. y Evaluación Ambient. y Medio Nat. 2013, 214 https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/planaire2017-2019_tcm30-436347.pdf.
Accedido Julio, 2019.
- (5) Rodríguez, R. P. Eliminación Fotocatalítica de H₂S En Aire Mediante TiO₂ Soportado Sobre Sustratos Transparentes En El UV-A. Univ. Santiago Compost. 2008,
- (6) Mansfield, L. A.; Melnyk, P. B.; Richardson, G. C. Selection and Full-Scale Use of a Chelated Iron Absorbent for Odor Control. 1978, 64, 120-127.
- (7) Won Park, D.; Woo Chun, S.; Yeol Jang, J.; Sun Kim, H.; Chul Woo, H.; Shik Chung, J. Selective Removal of H₂S from Coke Oven Gas. Catal. Today 1998, 44, 73–

Introducción

79.

(8) Shin, M. Y.; Park, D. W.; Chung, J. S. Vanadium-Containing Catalysts for the Selective Oxidation of H₂S to Elemental Sulfur in the Presence of Excess Water. *Catal. Today* 2000, 63, 405–411.

(9) Brown, A. Consideraciones Sobre El Estudio de Catalisis Homogenea Y Heterogenea. *Icidca* 2005, 1, 10–14.

(10) Styliidi, M.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 in Aqueous TiO₂suspensions. *Appl. Catal. B Environ.* 2004, 47, 189–201.

(11) Vinu, R.; Madras, G. Environmental Remediation by Photocatalysis. 2010, 90, 189–230.

(12) Shriver D.F. Atkins P.W. Langford C.H. *Quimica Inorganica*, segunda edicion.; Reverte, S.A, 1998.

(13) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995, 95, 69–96.

(14) R. Candal, S. Bilmes, M. B. Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea. *Procesos Avanzados de oxidación para la Eliminacion de Contaminantes.* 2001, 54, 7–34.

(15) Simonsen, M. E. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Adv. Environ. Purif. Process. Water Fundam. Appl.* 2014, 135–170.

(16) Candal, R. J.; Bilmes, S. A. Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf>. Accedido Julio,2019

(17) Park, D.-R.; Zhang, J.; Ikeue, K.; Yamashita, H.; Anpo, M. Photocatalytic Oxidation of Ethylene to CO₂ and H₂O on Ultrafine Powdered TiO₂ Photocatalysts in the Presence of O₂ and H₂O. *J. Catal.* 1999, 185, 114–119.

(18) Pichat, P.; Disdier, J.; Mas, D.; Goutailler, G.; Gaysse, C. Purification / Deodorization of Indoor Air and Gaseous Effluents by TiO₂ Photocatalysis 2000, 63,

Introducción

363–369.

- (19) Vorontsov, A. V.; Savinov, E. V.; Davydov, L.; Smirniotis, P. G. Photocatalytic Destruction of Gaseous Diethyl Sulfide over TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* 2001, 32, 11–24.
- (20) Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Braun, B.; Maldonado, M. I. Enhancement of the Rate of Solar Photocatalytic Mineralization of Organic Pollutants by Inorganic Oxidizing Species. *Appl. Catal. B Environ.* 1998, 17, 347–356.
- (21) Dibble, L. A.; Gregory, B. Kinetics of the gas-solid heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene by near uv illuminated Titanium Dioxide. *Catalysis letters.* 1990, 4, 345–354.
- (22) Bickley, R. I.; Munuera, G. Photoadsorption and Photocatalysis at Rutile. *J. Catal.* 1973, 31, 398–407.
- (23) Gómez-Jareño, N. A. Recubrimientos Mesoporosos Y Mesoestructurados de TiO₂-Anatasa Por El Método Sol-Gel Para Aplicaciones En Sistemas Fotocatalíticos. *Univ. Auton. Madrid* 2012, 4–10.
- (24) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature.* 1972, 238 (5358), 37–38.
- (25) Frank, S. N.; Bard, A. J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. *J. Phys. Chem.* 1977, 81, 1484–1488.
- (26) Pruden, A. L.; Ollis, D. F. Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water. *J. Catal.* 1983, 82, 404–417.
- (27) Manasses, E. *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat. Provc. verb.* 1915, p 92.
- (28) Feitknecht, W. The Formation of Double Hydroxides between Bi- and Tri-Valent Metals. *Helv. Chim. Acta* 1942, 25, 555–569.
- (29) Feitknecht, W.; Gerber, M. Acknowledgement of the Double Hydroxide and Base Double Salt III Manesium-Aluminium Double Hydroxide. *Helv. Chim. Acta* 1942, 27, 131–137.

Introducción

- (30) Allmann, R. The Crystal Structure of Pyroaurite. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1968, 24, 972–977.
- (31) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catal. Today* 1991, 11, 173–301.
- (32) Besserguenev, A. V.; Fogg, A. M.; Francis, R. J.; Price, S. J.; O'Hare, D.; Isupov, V. P.; Tolochko, B. P. Synthesis and Structure of the Gibbsite Intercalation Compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ $\{\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3\}$ and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Using Synchrotron X-Ray and Neutron Powder Diffraction. *Chem. Mater.* 1997, 9, 241–247.
- (33) Nayak, M.; Kutty, T. R. N.; Jayaraman, V.; Periaswamy, G. Preparation of the Layered Double Hydroxide (LDH) $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, by Gel to Crystallite Conversion and a Hydrothermal Method, and Its Conversion to Lithium Aluminates. *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 2131–2137.
- (34) Kottegoda, N. S.; Jones, W. Preparation and Characterisation of Li-Al-Glycine Layered Double Hydroxides (LDHs)-Polymer Nanocomposites. *Macromol. Symp.* 2005, 222, 65–71.
- (35) Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.; Taviot-Guého. Layered Double Hydroxides. *Dev. Clay Sci.* 2006, 1, 1021–1095.
- (36) Rives, V. Layered Double Hydroxides Present and Future; Nova Science Publishers: New York, 2001, 91.
- (37) Mandal, S.; Tripathy, S.; Padhi, T.; Sahu, M. K.; Patel, R. K. Removal Efficiency of Fluoride by Novel Mg-Cr-Cl Layered Double Hydroxide by Batch Process from Water. *J. Environ. Sci. (China)* 2013, 25, 993–1000.
- (38) Goh, K. H.; Lim, T. T.; Dong, Z. Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review. *Water Res.* 2008, 42, 1343–1368.
- (39) Jr, O. W.; Olorunyolemi, T.; Jaworski, A. Surface and Interfacial Properties of Polymer-Intercalated Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 1999, 265–279.
- (40) Nakayama, H.; Wada, N.; Tshako, M. Intercalation of Amino Acids and Peptides into Mg-Al Layered Double Hydroxide by Reconstruction Method. *Int. J.*

Introducción

Pharm. 2004, 269, 469–478.

(41) Kung, H. H.; Ko, E. I. Preparation of Oxide Catalysts and Catalyst Supports — a Review of Recent Advances. Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. 1996, 64, 203–214.

(42) Miyata S., Kumura, T. Synthesis of New Hydrotalcite-like Compound and Their Physico-Chemical Properties. Chem. Lett..1973, 8, 843–848.

(43) Miyata, S. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^- , $-Cl^-$, $-ClO_4^-$, Ni^{2+} and Zn^{2+} . Clays Clay Miner. 1975, 23, 369–375.

(44) Miyata, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. Clays Clay Miner. 1983, 31, 305–311.

(45) Feitknecht, W.; Weidmann, H. Zur Chemie Und Morphologie Der Basischen Salze Zweiwertiger Metalle X. Das Hochbasische Zinkhydroxychlorid III. Helv. Chim. Acta 1943, 26, 1560–1563.

(46) Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. J. Braz. Chem. Soc. 2000, 11, 64–70.

(47) Clearfield, A.; Abm, T.; College, U. Role of Ion Exchange in Solid-State Chemistry. 1988, 88, 125–148.

(48) Rives, V.; Ulibarri, M. A. Layered Double Hydroxides (LDH) Intercalated with Metal Coordination Compounds and Oxometalates. Coord. Chem. Rev. 1999, 181, 61–120.

(49) Miyata, S. Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition. Clays Clay Miner. 1980, 28, 50–56.

(50) Enderlein, J. Spectral Properties of a Fluorescing Molecule within a Spherical Metallic nanocavity Presented at the LANMAT 2001 Conference on the Interaction of Laser Radiation with Matter at Nanoscopic Scales: From Single Molecule Spectroscopy to Materials Processing, . Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 2780–2786.

(51) Extremera, R.; Pavlovic, I.; Pérez, M. R.; Barriga, C. Removal of Acid Orange

Introducción

10 by Calcined Mg/Al Layered Double Hydroxides from Water and Recovery of the Adsorbed Dye. *Chem. Eng. J.* 2012, 213, 392–400.

(52) Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J.; Ulibarri, M. A. Adsorption of Acidic Pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on Calcined Hydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 2005, 30, 125–133.

(53) Barriga, C.; Gaitán, M.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M. A.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. Hydrotalcites as Sorbent for 2,4,6-Trinitrophenol: Influence of the Layer Composition and Interlayer Anion. *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 1027–1034.

(54) Zhang, G.; Wu, T.; Li, Y.; Huang, X.; Wang, Y.; Wang, G. Sorption of Humic Acid to Organo Layered Double Hydroxides in Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* 2012, 191, 306–313.

(55) Wu, P.; Wu, T.; He, W.; Sun, L.; Li, Y.; Sun, D. Adsorption Properties of Dodecylsulfate-Intercalated Layered Double Hydroxide for Various Dyes in Water. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2013, 436, 726–731.

(56) Ocaña Zarceño María de los Ángeles. Síntesis de Hidrotalcitas Y Materiales Derivados: Aplicación En Catálisis Básica, Universidad Complutense de Madrid, 2005.

(57) Scheckel, K. G.; Scheinost, A. C.; Ford, R. G.; Sparks, D. L. Stability of Layered Ni Hydroxide Surface Precipitates - A Dissolution Kinetics Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2000, 64 (16), 2727–2735.

(58) Ford, R. G.; Scheinost, A. C.; Scheckel, K. G.; Sparks, D. L. The Link between Clay Mineral Weathering and the Stabilization of Ni Surface Precipitates. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 3140–3144.

(59) Abelló, S.; Medina, F.; Tichit, D.; Pérez-Ramírez, J.; Cesteros, Y.; Salagre, P.; Sueiras, J. E. Nanoplatelet-Based Reconstructed Hydrotalcites: Towards More Efficient Solid Base Catalysts in Aldol Condensations. *Chem. Commun.* 2005, 11, 1453–1455.

(60) Roelofs, J. C. A. A.; Lensveld, D. J.; Van Dillen, A. J.; De Jong, K. P. On the Structure of Activated Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Liquid-Phase Aldol Condensation. *J. Catal.* 2001, 203, 184–191.

(61) Lei, X.; Lu, W.; Peng, Q.; Li, H.; Chen, T.; Xu, S.; Zhang, F. Activated MgAl-

Introducción

Layered Double Hydroxide as Solid Base Catalysts for the Conversion of Fatty Acid Methyl Esters to Monoethanolamides. *Appl. Catal. A Gen.* 2011, 399, 87–92.

(62) Tyagi, B.; Sharma, U.; Jasra, R. V. Epoxidation of Styrene with Molecular Oxygen over Binary Layered Double Hydroxide Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 2011, 408, 171–177.

(63) Dubey, A.; Rives, V.; Kannan, S. Catalytic Hydroxylation of Phenol over Ternary Hydrotalcites Containing Cu, Ni and Al. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2002, 181, 151–160.

(64) He, F. A.; Zhang, L. M. New Polyethylene Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization Method Using Nickel α -Diimine Catalyst Supported on Organo-Modified ZnAl Layered Double Hydroxide. *Compos. Sci. Technol.* 2007, 67, 3226–3232.

(65) Costantino, U.; Curini, M.; Montanari, F.; Nocchetti, M.; Rosati, O. Hydrotalcite-like Compounds as Catalysts in Liquid Phase Organic Synthesis I. Knoevenagel Condensation Promoted by $[\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.135}$. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2003, 195, 245–252.

(66) Ambrogi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L. Intercalation Compounds of Hydrotalcite-like Anionic Clays with Antiinflammatory Agents - I. Intercalation and in Vitro Release of Ibuprofen. *Int. J. Pharm.* 2001, 220, 23–32.

(67) Gunawan, P.; XU, R. Direct Control of Drug Release Behavior from Layered Double Hydroxides through Particle Interactions. *J. Pharm. Sci.* 2007, 97, 4367–4378.

(68) Oh, J.; Hwang, S.; Choy, J. The Effect of Synthetic Conditions on Tailoring the Size of Hydrotalcite Particles. 2002, 151, 285–291.

(69) Dong, H.; Chen, M.; Rahman, S.; Parekh, H. S.; Cooper, H. M. Engineering Small MgAl-Layered Double Hydroxide Nanoparticles for Enhanced Gene Delivery. *Appl. Clay Sci.* 2014, 100, 66–75.

(70) Ookubo, A.; Ooi, K.; Hayashi, H. Hydrotalcites as Potential Adsorbents of Intestinal Phosphate. *J. Pharm. Sci.* 1992, 81, 1139–1140.

(71) Van der Voet, G. B.; De Wolff, F. A. Intestinal Absorption of Aluminium from

Introducción

Antacids: A Comparison between Hydrotalcite and Algedrate. *Clin. Toxicol.* 1986, 24 , 545–553.

(72) Leroux, F.; Besse, J. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide_ A New Emerging Class of Nanocomposites - *Chemistry of Materials* (ACS Publications).. 2001, 3507–3515.

(73) Gao, Y.; Wu, J.; Wang, Q.; Wilkie, C. A.; O'Hare, D. Flame Retardant Polymer/layered Double Hydroxide Nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 10996–11016.

(74) Nyambo, C.; Kandare, E.; Wang, D.; Wilkie, C. A. Flame-Retarded Polystyrene: Investigating Chemical Interactions between Ammonium Polyphosphate and MgAl Layered Double Hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* 2008, 93, 1656–1663.

(75) Matusinovic, Z.; Wilkie, C. A. Fire Retardancy and Morphology of Layered Double Hydroxide Nanocomposites: A Review. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 18701–18704.

(76) Evans, D. G.; Duan, X. Preparation of Layered Double Hydroxides and Their Applications as Additives in Polymers, as Precursors to Magnetic Materials and in Biology and Medicine. *Chem. Commun.* 2006, 5, 485–496.

(77) Pérez, W. A.; Echeverri, D. A.; Rios, L. A. Síntesis Y Caracterización de Catalizadores Tipo Hidrotalcita Dopados Con Fe³⁺ para La Producción de Monoglicéridos Y Diglicéridos de Aceite de Soya. *Inf. Tecnol.* 2015, 26, 79–88.

(78) Taviot-Guého, C.; Prévot, V.; Forano, C.; Renaudin, G.; Mousty, C.; Leroux, F. Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1–33.

(79) Hideyuki Tagaya, Shigemitsu Sato, T. K.; Chiba, J. K. K. M. and K. Photoisomerization of Indolinespirobenzopyran in Anionic Clay Matrices of Layered Double Hydroxides. *J. Mater. Chem.* 1994, 4, 1907–1912.

(80) Evans, D. G.; Zhang, W.; Guo, S.; Pu, M.; Duan, X.; Li, D. Preparation of an Anionic Azo Pigment-Pillared Layered Double Hydroxide and the Thermo- and Photostability of the Resulting Intercalated Material. *J. Solid State Chem.* 2004, 177,

Introducción

4597–4604.

(81) Fan, X.; Yang, Z.; Wen, R.; Yang, B.; Long, W. The Application of Zn-Al-Hydrotalcite as a Novel Anodic Material for Ni-Zn Secondary Cells. *J. Power Sources* 2013, 224, 80–85.

(82) De Roy, A.; Besse, J. P.; Bondot, P. Structural Approach and Conductivity of Lamellar Hydroxides $Zn_2Cr(OH)_6X.nH_2O$ ($X = \text{Anion}$) by Xanes, Exafs and X-Ray Diffraction. *Mater. Res. Bull.* 1985, 20, 1091–1098.

(83) Liao, C. S.; Ye, W. Bin. Structure and Conductive Properties of Poly(ethylene Oxide)/layered Double Hydroxide Nanocomposite Polymer Electrolytes. *Electrochim. Acta* 2004, 49, 4993–4998.

(84) González, M. A.; Trócoli, R.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; La Mantia, F. Layered Double Hydroxides as a Suitable Substrate to Improve the Efficiency of Zn Anode in Neutral pH Zn-Ion Batteries. *Electrochem. commun.* 2016, 68, 1–4.

(85) Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. Adsorption of Anionic Species on Hydrotalcite-like Compounds: Effect of Interlayer Anion and Crystallinity. *Appl. Clay Sci.* 2001, 18, 17–27.

(86) Darmograi, G.; Prelot, B.; Layrac, G.; Tichit, D.; Martin-Gassin, G.; Salles, F.; Zajac, J. Study of Adsorption and Intercalation of Orange-Type Dyes into Mg-Al Layered Double Hydroxide. *J. Phys. Chem.* 2015, 119, 23388–23397.

(87) Lazaridis, N. K.; Karapantsios, T. D.; Georgantas, D. Kinetic Analysis for the Removal of a Reactive Dye from Aqueous Solution onto Hydrotalcite by Adsorption. *Water Res.* 2003, 37, 3023–3033.

(88) F. Bruna a, I. Pavlovic a, C. Barriga a, J. Cornejo b, M. A. U. Adsorption of Pesticides Carbetamide and Metamitron on Organohydrotalcite. *Appl. Clay Sci.* 2006, 33, 116–124.

(89) Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Bruna, F.; Celis, R.; Cornejo, J. Organohydrotalcites as Novel Supports for the Slow Release of the Herbicide Terbutylazine. *Appl. Clay Sci.* 2008, 42, 194–200.

(90) Paikaray, S.; Hendry, M. J.; Essilfie-Dughan, J. Controls on Arsenate,

Introducción

Molybdate, and Selenate Uptake by Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides. *Chem. Geol.* 2013, 345, 130–138.

(91) Hussein, M. Z. Bin; Yahaya, A. H.; Zainal, Z.; Kian, L. H. Nanocomposite-Based Controlled Release Formulation of an Herbicide, 2,4-Dichlorophenoxyacetate Incapsulated in Zinc-Aluminium-Layered Double Hydroxide. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2005, 6, 956–962.

(92) Palomares, A. E.; Prato, J. G.; Rey, F.; Corma, A. Using The “memory Effect” of Hydrotalcites for Improving the Catalytic Reduction of Nitrates in Water. *J. Catal.* 2004, 221, 62–66.

(93) Tang, J.; Zou, Z.; Ye, J. Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants over CaBi_2O_4 under Visible-Light Irradiation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2004, 43, 4463–4466.

(94) Parida, K.; Mohapatra, L. Recent Progress in the Development of Carbonate-Intercalated Zn/Cr LDH as a Novel Photocatalyst for Hydrogen Evolution Aimed at the Utilization of Solar Light. *Dalt. Trans.* 2012, 41, 1173–1178.

(95) Reyes-garcia, E. A.; Sun, Y.; Raftery, D. Solid-State Characterization of the Nuclear and Electronic Environments in a. *J. Phys. chem.* 2007, 111, 17146–17154.

(96) Jiang, F.; Zheng, Z.; Xu, Z.; Zheng, S. Preparation and Characterization of SiO_2 -Pillared $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ and Its Photocatalytic Activity for Methylene Blue Degradation. *J. Hazard. Mater.* 2009, 164, 1250–1256.

(97) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemannt, D. W. Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev* 1995, 95, 69–96.

(98) Lin, W.; Frei, H. Anchored Metal-to-Metal Charge-Transfer Chromophores in a Mesoporous Silicate Sieve for Visible-Light Activation of Titanium Centers. *J. Phys. Chem.* 2005, 109, 4929–4935.

(99) Lin, W.; Frei, H. Photochemical CO_2 Splitting by Metal-to-Metal Charge-Transfer Excitation in Mesoporous ZrCu(I)-MCM-41 Silicate Sieve. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 1610–1611.

(100) Reichle, W. T. Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides,

Introducción

Hydrotalcite). *Solid State Ionics* 1986, 22, 135–141.

(101) Gogate, P. R.; Pandit, A. B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Adv. Environ. Res.* 2004, 8, 501–551.

(102) Guo, Y.; Li, D.; Hu, C.; Wang, Y.; Wang, E.; Zhou, Y.; Feng, S. Photocatalytic Degradation of Aqueous Organochlorine Pesticide on the Layered Double Hydroxide Pillared by Paratungstate A Ion ., *Appl. Catal. B Environ.* 2001, 30, 337–349.

(103) Guo, Y.; Li, D.; Hu, C.; Wang, Y.; Wang, E. Layered Double Hydroxides Pillared by Tungsten Polyoxometalates Synthesis and Photocatalytic Activity. *Int. J. Inorg. Mater.* 2001, 3, 347–355.

Capítulo 2

Hipótesis y Objetivos

2. Hipótesis y Objetivos

El presente trabajo de Tesis Doctoral se desarrolla dentro la línea de investigación de química de compuestos laminares que realiza el grupo de investigación FQM-214 de la Universidad de Córdoba, y ha contribuido al desarrollo del Proyecto de investigación “Sistemas 2D y 3D basados en hidrotalcitas como fotocatalizadores para la eliminación de gases NO_x” (MAT2017-88284-P).

2.1. Hipótesis de partida

Actualmente, debido a que las concentraciones medidas de gases NO_x (NO+NO₂) en el aire alcanzan cada vez más los niveles más altos, sobre todo en los entornos urbanos, existe gran interés científico en estudiar técnicas a través de las cuales se puedan eliminar o reducir la presencia de estos contaminantes atmosféricos, dado que pueden provocar graves daños en la salud humana. Uno de los métodos más estudiados para disminuir la presencia de estos compuestos en la atmosfera es la fotocatalisis, basándose principalmente en el empleo de TiO₂. Esta tecnología es susceptible de ser mejorada, dado que presenta dos inconvenientes: el poco aprovechamiento de la luz solar (el TiO₂ se activa con luz ultravioleta) y el coste del fotocatalizador y sistemas de iluminación.

Los hidróxidos dobles laminares (HDL), también conocidos como compuestos tipo hidrotalcitas (HT), son materiales que han presentado buenas propiedades fotocatalíticas para la degradación fotocatalítica de diferentes contaminantes en disolución acuosa. Estos compuestos presentan gran interés gracias a su versatilidad, varios parámetros estructurales que pueden ser modificados, bajo coste y fácil obtención.

La versatilidad de la estructura de las hidrotalcitas permite conseguir compuestos multimetálicos, de composición definida, **y es de esperar** que esto les puedan proporcionar una actividad fotocatalítica en el amplio rango de espectro solar, no solo en UV sino también en el Visible.

El objetivo global de esta memoria de tesis es la eliminación de gases NO_x de la atmosfera mediante tecnología limpia, económica y efectiva como es la oxidación fotocatalítica usando hidróxidos dobles laminares de diferente composición.

Objetivo 1

Selección y síntesis de las formulaciones con una composición binaria (M^{2+} y M^{3+}) y ternaria (M^{2+} , M_1^{3+} y M_2^{3+}) de HDL intercaladas con el anión carbonato, potencialmente activas para la degradación de gases NOx bajo la luz UV-visible, con distintas relaciones de metales M^{2+}/M^{3+} y M_1^{3+}/M_2^{3+} en las láminas, que presenten características morfológicas, cristalinas y de microestructura porosa diferentes.

Objetivo 2

Determinación de las características físicas químicas y morfológicas de los HDL preparados, necesarias para explicar su selectividad como fotocatalizadores de gases NOx.

Objetivo 3

Cuantificación de la eficiencia de los compuestos preparados en la degradación de gases NOx.

Objetivo 4

Cuantificación de la eficiencia y selectividad fotoquímica que presentan los compuestos preparados con diferentes tipos de iluminación (Uv y Visible), como alternativa a la actividad del TiO_2 que actúa exclusivamente con la luz ultravioleta.

Objetivo 5

Estudio y descripción del mecanismo fotoquímico de oxidación de los gases NOx que tiene lugar con cada una de las tipologías de compuestos fotocatalizadores preparados.

Objetivo 6

Evaluación de la recuperación de la actividad fotocatalítica de-NOx posterior a la reutilización de los compuestos preparados

Capítulo 3

Materiales y métodos

3. Materiales y métodos

3.1. Materiales

Preparación de los fotocatalizadores (compuestos HDL)

El procedimiento utilizado para la síntesis de los distintos materiales esta descrito en cada uno de los capítulos que componen esta memoria.

3.2. Métodos experimentales

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Es una técnica no destructiva de gran utilidad en el estudio de sólidos cristalinos que nos proporciona información acerca de la estructura de los mismos. Permite determinar parámetros reticulares, posiciones atómicas, tamaño del cristalito y microtensiones. La denominada radiación X es radiación electromagnética de elevada frecuencia y pequeña longitud de onda, del orden de los espaciados interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos x incide sobre un material sólido, parte de ese haz se dispersa en todas direcciones, pero el resto puede dar lugar a un fenómeno conocido como difracción de rayos X, que tiene lugar si hay una disposición ordenada de átomos y si se cumple las condiciones dadas por la ley de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interplanar con el ángulo de incidencia del haz difractado por medio de una interferencia de naturaleza constructiva. Si no se cumple la ley de Bragg la interferencia es de naturaleza no constructiva y el haz difractado es de muy baja intensidad y no detectado, tal como se demuestra en la figura 1^{1 2}.

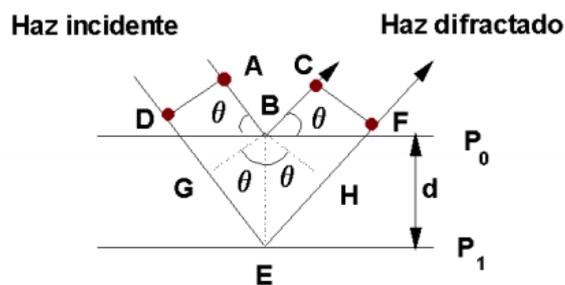


Figura 3.1 Representación del proceso de difracción

Los diagramas de difracción de rayos X de las diferentes muestras sintetizadas se registraron en un difractómetro Siemens D5000, controlado por el sistema informático DifraccPlus Basic 4.0, provisto de un monocromador de grafito para el haz difractado y detector de tipo proporcional. El tipo de radiación empleada fue Cu K α ($\lambda_1=1.5418 \text{ \AA}$ y $\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$) y las condiciones de registro fueron de 40 kV y 30 mA en la modalidad por paso de 3° y 80° (2θ). El ancho del paso fue 0.02° (2θ) y el tiempo de registro 0.6 segundos por paso.

Este análisis ha sido crucial para la determinación cualitativa de las fases cristalinas de los materiales sintetizados.

3.2.2. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

Este tipo de espectroscopia se basa en la capacidad que presenta una molécula para absorber energía en forma de fotones y pasar de un estado de energía fundamental a otro de mayor energía, analizándose las vibraciones moleculares producidas. Las bandas de un espectro corresponden a los modos de vibración activos en el IR de los enlaces de grupos funcionales de una muestra. El número y posición de las bandas vienen determinados por la naturaleza de la molécula, así como por su simetría³. Así mismo, modificaciones en la fuerza de los enlaces por posibles interacciones con otras moléculas influirán en la posición exacta en la que aparecerá las bandas⁴.

Los elementos de simetría que presentan las moléculas o iones juegan un papel importante para entender esta técnica. Por ejemplo, una molécula que consta de N átomos puede vibrar de $3N-5$ formas distintas si es lineal y de $3N-6$ formas distintas si

es no lineal. Estas diversas formas de vibraciones se le conocen como modos normales. Solo los modos normales que corresponden a un momento dipolar eléctrico cambiante pueden interactuar con la radiación infrarroja, de modo que solo estos modos son activos en la producción de un espectro IR. En moléculas complejas que poseen muchos átomos, pueden encontrarse 2 categorías básicas de vibraciones: *de tensión*, la cual supone un cambio continuo en las distancias interatómicas a lo largo del eje de enlace entre dos átomos, y de *flexión*, que consiste en un cambio de ángulo entre los enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión, esquematizados en la Figura 3.2. La energía involucrada en esos modos de vibración es dependiente de las fuerzas interatómicas en la molécula. Por lo que la información acerca de la estructura de la molécula se obtiene a partir de las posiciones, simetría e intensidades relativas de las bandas que reporta un espectro IR.

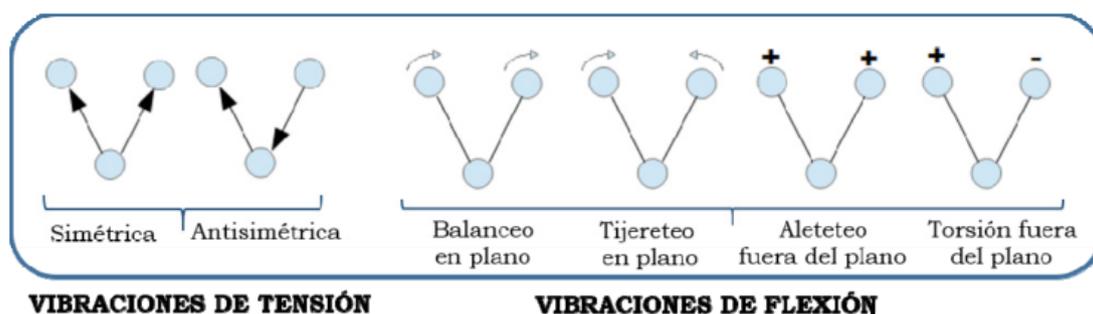


Figura 3.2 Diferentes vibraciones moleculares

Los espectros FT-IR de las diferentes muestras se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Perkin-Elmer Spectrum One, conectado a un ordenador que posee un software adecuado para el tratamiento de datos. El barrido se realizó en intervalos comprendidos entre 4500 y 400 cm^{-1} . Los espectros obtenidos son el promedio de 40 registros que permiten mejorar la relación señal/ruido, con una resolución nominal de 4 cm^{-1} . Para realizar el análisis de las muestras, se realizaron pastillas con un grosor aproximado de 13 mm, prensada a una presión adecuada, de una mezcla homogénea formada por el 1% de la muestra en KBr de calidad analítica para FT-IR. En el registro realizado a la muestra, se sustrajo el fondo producido por el KBr, restando al espectro de la muestra el espectro producido por una pastilla pura de dicha sal.

3.2.3. Espectrofotometría de masas con plasma de acoplamiento inducido (ICP-MS)

Este tipo de espectroscopia es una variante de la técnica de análisis de espectroscopias de masas, siendo capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica de manera simultánea en un rango dinámico lineal (ng L^{-1} - mg L^{-1}) y con una gran precisión.

Este instrumento logra a detectar trazas multielemental ya que posee dos propiedades analíticas importantes: la primera es una matriz libre de interferencias producto de la eficiencia de la ionización del plasma de argón y segundo es la alta relación señal ruido característica de la técnica de espectrometría de masa. Para el desarrollo del análisis, la muestra que se encuentra en forma líquida debe ser transportada hasta el sistema nebulizador por medio de una bomba peristáltica, ahí es transformada en aerosol por la acción del gas argón. Este aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma formado por gas argón sometido a la acción de un campo oscilante inducido de alta frecuencia cuyo interior puede alcanzar una temperatura que puede llegar hasta 8000°K . Una vez ionizados los átomos pasan al interior de un filtro cuadrupolar a través de una interface de vacíos crecientes, ahí son separados según su relación masa/carga. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se determina su porcentaje en la muestra⁵.

El análisis químico elemental de las diferentes muestras se llevó a cabo en espectrómetro Perkin Elmer Nexion X, equipado con un sistema de introducción de muestras, ionización de plasma por argón y detección de iones tipo cuadrupolo.

La espectrofotometría con plasma de acoplamiento inducido fue empleada como una técnica confirmatoria para el análisis químico elemental de los metales divalentes/trivalentes de las diferentes muestras sintetizadas para la determinación de la composición de las mismas.

3.2.4. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa

La espectroscopia ultravioleta-visible es una de las técnicas espectroscópicas más utilizadas para determinar la estructura electrónica de cualquier muestra. Está basada en la habilidad que tiene cualquier átomo o molécula para absorber energía en forma de fotón, produciendo transiciones electrónicas en los diferentes niveles electrónicos permitidos. Esta técnica estudia la radiación reflejada por las muestras, y mediante la cual se puede obtener información sobre la composición de material así como del color que presenta.

Cuando la radiación ultravioleta-visible incide sobre la superficie de un material sólido se produce una reflectancia especular, que se traduciría como el reenvío de la radiación incidente sin ninguna variación de ángulo y longitud de onda en una sola dirección. Esto ocurre cuando el material tiene altos valores de coeficiente de reflexión para la longitud de onda incidente. En la reflectancia difusa el reenvío de la radiación incidente es en todas direcciones debido a los procesos de absorción y dispersión que explica la teoría de Kubelka-Munk ⁶. Este tipo de reflectancia predomina cuando la superficie de los materiales absorben débilmente la longitud de onda incidente y cuando el grado de penetración de la radiación incidente es más grande en relación a la longitud de onda ⁷, tal como se muestra en la figura 3.3.

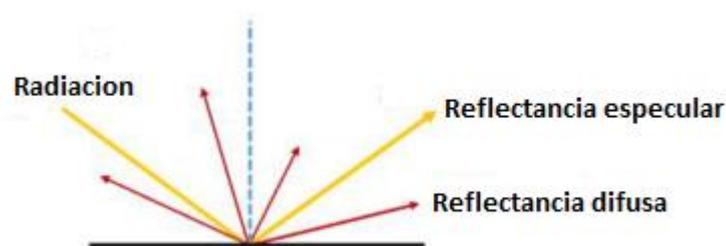


Figura 3.3 Radiaciones reflejadas sobre la superficie de un sólido

Las medidas se realizan en espectrofotómetros donde la energía proveniente de la fuente pasa por un sistema óptico hasta el monocromador. Este dispersa la radiación y la transmite como una banda de longitudes de ondas estrecha por la herradura de salida que conecta ópticamente con la cámara que contiene la muestra que se medirá con un

estándar. El detector recibe la radiación reflejada por la muestra y el estándar y genera un conjunto de señales que se envían al ordenador para su posterior análisis e interpretación. La representación del espectro de absorción con sus determinadas absorbancias en cada una de las muestras puede usarse para identificar los diferentes compuestos de cada muestra analizada, ya que cada elemento químico tiene una línea de absorción con longitudes de ondas específicas. Asimismo, una aplicación de gran interés es la determinación del valor correspondiente a la banda prohibida o “banda Gap” en los materiales semiconductores por medio del cálculo de la segunda derivada sobre la función de Kubelka-Munk que permite la obtención de máximos y mínimos relativos, que facilitan diferenciar las bandas de los diversos saltos electrónicos que ocurran en la muestra.

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-IR integrado a un software de soporte. Las muestras se preparan por compactación mediante un sistema de prensado en un porta muestra consistente en una copa con una ventana de cuarzo aproximadamente de 17mm. Como referencia o estándar blanco se utilizó polvo de halo (PTEE).

3.2.5. Análisis Termogravimétrico (ATG)

Esta técnica se basa en la medida de la variación de masa de un compuesto cuando este se somete a un aumento de temperatura de manera controlada. La variación de la masa se debe a la eliminación de agua de las muestras así como de otros compuestos volátiles a distintas temperaturas según la naturaleza de las mismas⁸. Los diferentes cambios de temperatura no siempre afectan la masa del material. Sin embargo, existen diferentes cambios térmicos que pueden producir un cambio en la masa de la muestra, sobre todos en aquellos que producen la descomposición, la sublimación, evaporación, desorción, sublimación y reducción de los materiales que se desean analizar. Estos cambios pueden medirse mediante un analizador termogravimétrico que nos proporciona un termograma o curva de descomposición térmica, que puede ser de diferentes tipos, tal como se muestran en la figura 3.4.

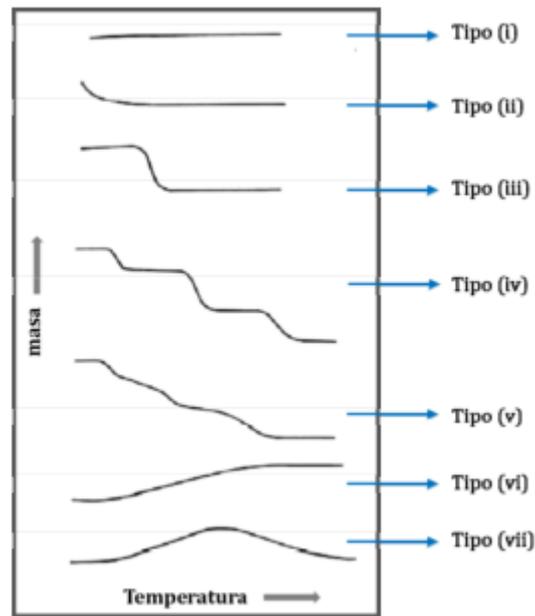


Figura 3.4 Diferentes curvas de descomposición térmica

Estas curvas dan la siguiente información del material:

- Curva de tipo I: indica que el material no ha experimentado una pérdida de masa, que no es afectado por la temperatura
- Curva de tipo II: indica una pérdida de masa de poca intensidad, como por ejemplo agua adsorbida en la superficie del material
- Curva de tipo III: indica que el material presenta una sola pérdida de peso, por ejemplo, agua intermolecular u algún gas presente en ella
- Curva tipo IV: Indica que el material presenta tres etapas de pérdida de peso bien diferenciadas.
- Curva tipo V: Al igual que la curva IV indica que el material presenta tres etapas de pérdida de peso, solo que estas no están tan diferenciadas.
- Curva tipo VI: indica que el material presenta una ganancia de peso debido a algún proceso, por ejemplo, alguna oxidación del material.
- Curva tipo VII: Indica que el material gana peso y luego lo pierde, por ejemplo, un proceso de oxidación y una reducción posterior.

3.2.6. Microscopia electrónica de barrido

Es una técnica muy útil para caracterizar la morfología de una muestra, se basa en la interacción de un haz de alta energía con la materia para generar una imagen (Figura 3.5).

En un análisis de una muestra por esta técnica, un microscopio electrónico de barrido recorre la superficie de esta y localiza un haz de electrones de alta energía denominado electrones primarios, algunos atraviesan la muestra pero otros interaccionan con ella. Las interacciones pueden ser elásticas las cuales generan la retrodispersión de los electrones, o inelástica que expulsa en todas direcciones a los electrones secundarios acompañados con su respectiva radiación electromagnética. Los electrones secundarios son enviados a un contador de centelleo que hace una imagen fotográfica de la morfología de la superficie de la muestra. Así mismos los electrones primarios o retrodispersados pueden llegar a distinguir varias modalidades de este tipo de microscopia, como la convencional que posee una fuente de emisión de tipo termoiónico, en donde los electrones son emitidos a partir del calentamiento de un cátodo. En la modalidad FE-SEM (Field emission- scanning microscopy) la fuente de emisión se basa en la extracción de electrones de un material adecuado como el ZnO_2 mediante el efecto túnel a partir de la aplicación de un campo eléctrico fuerte^{9 10}.

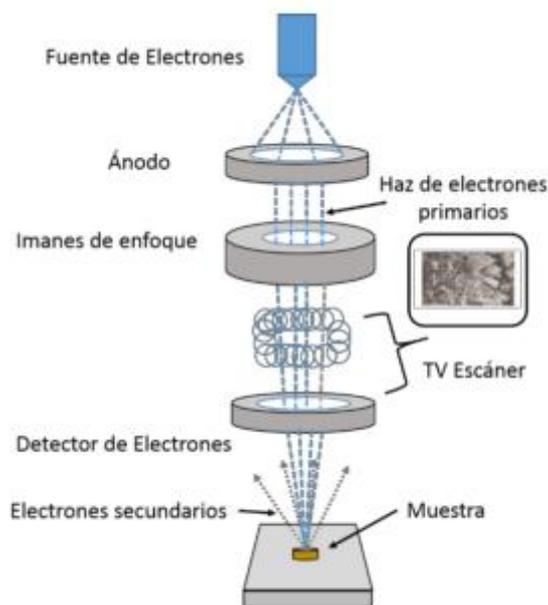


Figura 3.5 Ilustración de los componentes de un microscopio electrónico de barrido

Esta técnica nos permite analizar un área muy pequeña de cualquier superficie de una muestra, que puede ser alrededor de 10 nm^2 , barriendo el área en trazos paralelos con una energía que varía entre 5 a 50 KeV.

La preparación de la muestra es relativamente fácil, la muestra debe estar deshidratada y que sea eléctricamente conductora, por lo que generalmente se recubren con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro o cobre para conferirle carácter conductor.

Esta técnica se utilizó para determinar los rasgos morfológicos de las muestras sintetizadas. Las muestras se prepararon por dispersión de los sólidos en tetracloruro de carbono y utilizando un baño de ultrasonido. Después, se colocó una pequeña cantidad en un portamuestra de cobre y se recubrieron con una fina capa de oro para darle un carácter conductor y lograr una mejor visualización de la superficie de los compuestos.

3.2.7. Determinación de superficie específica

La superficie específica de una muestra sólida representa el área que esta posee por cada gramo de sustancia, sus unidades se expresan en m^2/g . Cuando la superficie de un sólido se expone a un gas, se produce un fenómeno de adsorción del mismo sobre la muestra, en mayor o menor cantidad. Este proceso de adsorción física será útil para determinar las características textuales y superficiales de la muestra sólida, mediante el conocimiento de la cantidad de moléculas del gas inerte (N_2) que quedan adsorbida sobre la superficie a una temperatura y presión dada. La superficie específica de una muestra sólida está relacionada con la porosidad de dicho material, cuanto mayor sea el valor de la superficie específica, mayor será el número de poros y menor las dimensiones de estos. Los poros pueden ser *microporos*, cuando su diámetro son menores a 2nm, *mesoporoso*, cuando su diámetro oscila entre 2 a 50 nm y *macroporos*, cuando su diámetro es superior a 50 nm.

En el proceso de adsorción, pueden distinguirse tres etapas consecutivas, que siguen el siguiente orden:

- Llenado del microporo por parte de la molécula gaseosa
- Formación de monocapas de moléculas de gas sobre la superficie

- Condensación capilar del gas en mesoporos

Estas etapas, se registran en una isoterma de adsorción, que es una representación gráfica en forma de curva, la cual representan la cantidad de moléculas del gas adsorbida a diferentes presiones y una misma temperatura, para determinar el tipo de poro presente en la superficie de la muestra. Según las características de cada sólido, la forma de la gráfica será diferente, las isotermas de adsorción tienen una clasificación propuesta por la IUPAC. Esta clasificación consta de seis tipos y son características para distintas texturas que puede presentar el material. Así mismo, se pueden identificar en algunos casos bucles de histéresis (no reversibilidad) que pueden asociarse a la presencia de mesoporos inter o intrapartículas, debido a procesos de condensación capilar. Dicha clasificación está representada en la Figura 3.6.

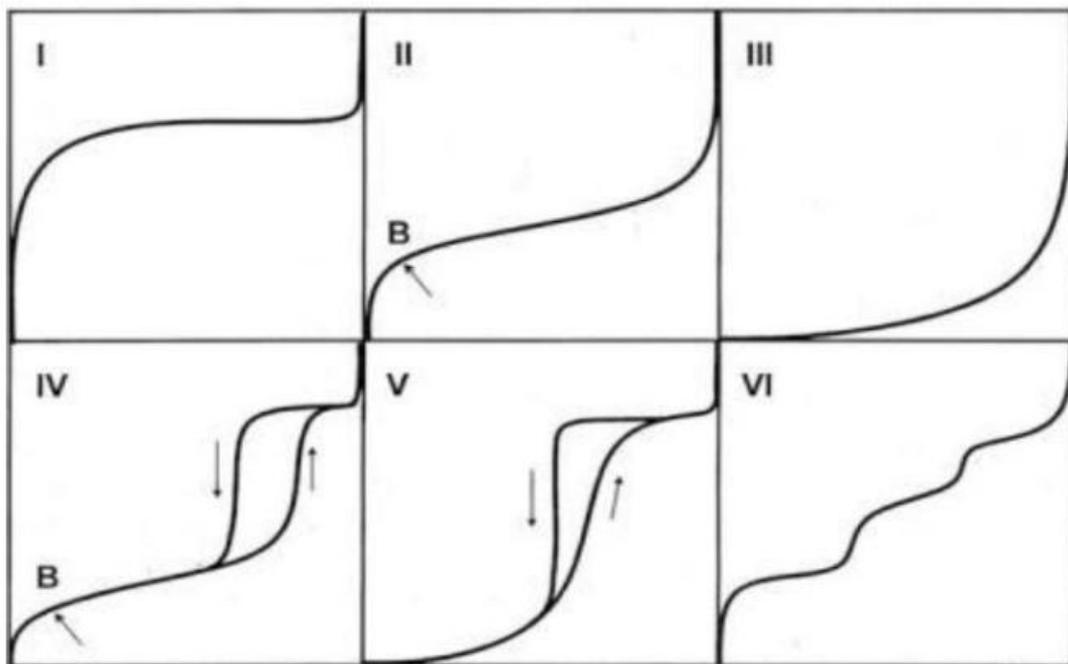


Figura 3.6 Clasificación BDDT de isotermas de adsorción de un gas sobre la superficie de un sólido

Esta representación gráfica de las isotermas de adsorción de un gas inerte sobre la superficie de un sólido da la siguiente información del material:

- Tipo I: conocida con el nombre de isoterma de Langmuir, es característica de materiales *microporosos*.

Materiales y Métodos

- Tipo II: es característica de procesos de adsorción en materiales no porosos o *macroporosos*.
- Tipo III: característica de los procesos de adsorción en materiales no porosos donde la interacción adsorbente-adsorbato es débil.
- Tipo IV: indica la presencia de ciclos de histéresis, característica de sistemas *mesoporosos*. A partir de la rama de desorción de estos sistemas se puede determinar la distribución de tamaño de los poros.
- Tipo V: Son raras y las más difíciles de interpretar, la afinidad del adsorbente con el adsorbato es baja y la histéresis se relaciona con el relleno de los poros.
- Tipo VI: es característica de procesos de adsorción en multicapa sobre superficies altamente uniforme. Cada una de las capas se adsorbe sobre a un cierto rango de presiones, correspondiendo cada etapa al relleno de una capa.

Además de la posibilidad de determinar cualitativamente la textura de una muestra sólida, a partir de la isoterma de adsorción se pueden determinar otros parámetros como la superficie específica, la cual puede definirse como la superficie que muestra un sólido por unidad de masa. Existen muchos métodos para determinar la superficie específica, entre los más utilizados están los siguientes:

3.2.7.1. Método B.E.T

Es uno de los más ampliamente usados. Este fue elaborado por Brunauer Emmett y Teller, cuyo propósito principal consiste en que conocida la cantidad del gas adsorbida para formar la monocapa (número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de las moléculas adsorbidas es posible determinar el área del sólido.

3.2.7.2. Método t

Se basa en la comparación de la adsorción de un sólido con una serie de isotermas de sólidos no porosos considerada como patrones. El método ha sido ampliamente utilizado y ofrece valiosa información acerca de la estructura porosa del sólido.

Para la obtención de datos se utilizó un equipo Autosorb-iQ-MP/MP-XR que proporciona isothermas de forma automatizada. Mediante el software ASiQwin se aplicó el método B.E.T a las isothermas, obteniendo así los valores de superficie específica de las muestras. Así mismo, el programa proporciona la distribución de poro calculada a partir de la rama de adsorción como la de desorción. Previamente las muestras fueron sometidas a un proceso de desgasificación con la finalidad de eliminar toda el agua adsorbida. Dicho tratamiento se realizó a 110 ° C y su duración dependió de la superficie de la muestra.

3.2.8. Análisis de Quimioluminiscencia de gases NOx

La quimioluminiscencia es un fenómeno que se produce en algunas reacciones químicas, en la cual la energía liberada no sólo se emite en forma de calor, sino también en forma de luz ¹¹. Específicamente, en este caso se ha utilizado para la detección y medición de gases NOx (NO + NO₂) la técnica basada en este fenómeno utilizando un analizador Environnement AC32M.

El proceso de quimioluminiscencia ocurre cuando las moléculas de NO se oxidan con O₃ a NO₂, el cual, al formarse inicialmente, se encuentra en un estado excitado (NO₂^{*}). Dicho proceso se realiza en la cámara de reacción principal del analizador



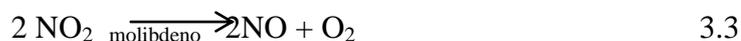
El paso de las moléculas de NO₂ a su estado fundamental ocurre con la liberación de radiación luminosa en el rango de 600-1200 nm:



La detección y cuantificación de NO se realiza de forma indirecta midiendo la intensidad de la radiación generada. Para ello, la cámara de reacción principal esta comunicada con el sistema de detección a través de un filtro que solo deja pasar radiación a partir de 610 nm, eliminando así posibles interferencias debido a otras especies que pudieran estar presente, como algunos hidrocarburos. Por otra parte, para evitar que parte de la radiación se pierda debido a los posibles choques entre las moléculas (quenching), se establece una presión en el sistema lo suficientemente baja para disminuir la probabilidad de choques entre ellas.

Materiales y Métodos

De acuerdo al conjunto de procesos que se acaban de describir, para poder cuantificar las moléculas de NO₂, también presente en el flujo gaseoso que entra al analizador, estas previamente deben ser reducidas a NO. Tal proceso se lleva a cabo en el horno de molibdeno incluido en el analizador.



La distinción entre la cantidad de moléculas de NO y NO₂ presente en el flujo gaseoso se consigue a partir de una serie de etapas sucesivas que conforman un ciclo. En este sentido, se debe tener en cuenta que el analizador trabaja de forma continua por lo que la cantidad de gas que es utilizado en cada etapa es desechado y no participa en etapas sucesivas del ciclo. El analizador va proporcionando información a intervalos de tiempo fijo y muestra el promedio de los resultados en el total de los ciclos realizados en dicho intervalo. Las etapas que conforman el ciclo son las siguientes:

- Etapa de referencia: el flujo gaseoso entrante se hace pasar por una cámara de pre reacción en donde el gas es mezclado con O₃, de modo que todo el NO se oxida a NO₂, la señal que produce este gas cuando llegue a la cámara de reacción nunca corresponderá a moléculas de NO, y por lo tanto la señal obtenida será tomada como señal del blanco o referencia.
- Etapa de NO: El flujo gaseoso entrante se hace pasar directamente a la cámara de reacción, de forma que las moléculas de NO se oxidan toda a NO₂ y la señal obtenida corresponderá solo y exclusivamente a moléculas de NO.
- Etapa de NO_x: En esta última etapa, el flujo gaseoso entrante se hace pasar por el horno de molibdeno antes de entrar a la cámara de reacción, de manera que todas las moléculas de NO₂ se reducen a NO. La señal ahora se debe al total de moléculas NO_x (suma de NO + NO₂).

De manera resumida, la señal que se obtiene en la etapa 2 es proporcional a la concentración de moléculas de NO y la diferencias entre las señales obtenidas en las etapas 2 y 3 es proporcional al de las moléculas de NO₂. Previamente, a ambas señales se le resta la señal de la etapa 1, es decir la señal de referencia. La Figura 3.7 muestra el esquema de las diferentes etapas del analizado AC32M.

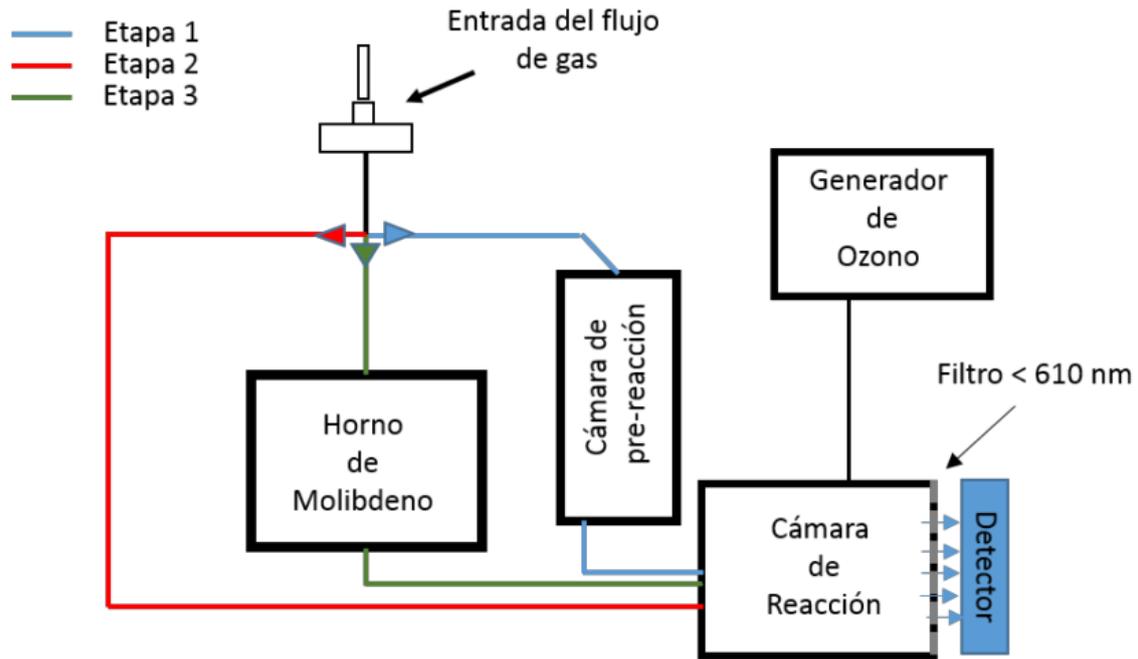


Figura 3.7 Esquema de las diferentes etapas del analizador AC32M

Para la obtención de datos de la prueba fotoquímicas se colocaron 500 mg de material seco y pulverizado sobre un portamuestra de 50x50 mm dentro de un reactor de flujo laminar localizado en una caja de irradiación Solarbox 3000e RH, para irradiarla con una luz artificial ultravioleta y visible. A la muestra antes y después de irradiarla se le hizo circular una mezcla de aire/NO sintético a una concentración de 160 ppb por 30 minutos para evitar un proceso de adsorción de NO_x. El proceso está esquematizado en la Figura 3.8.

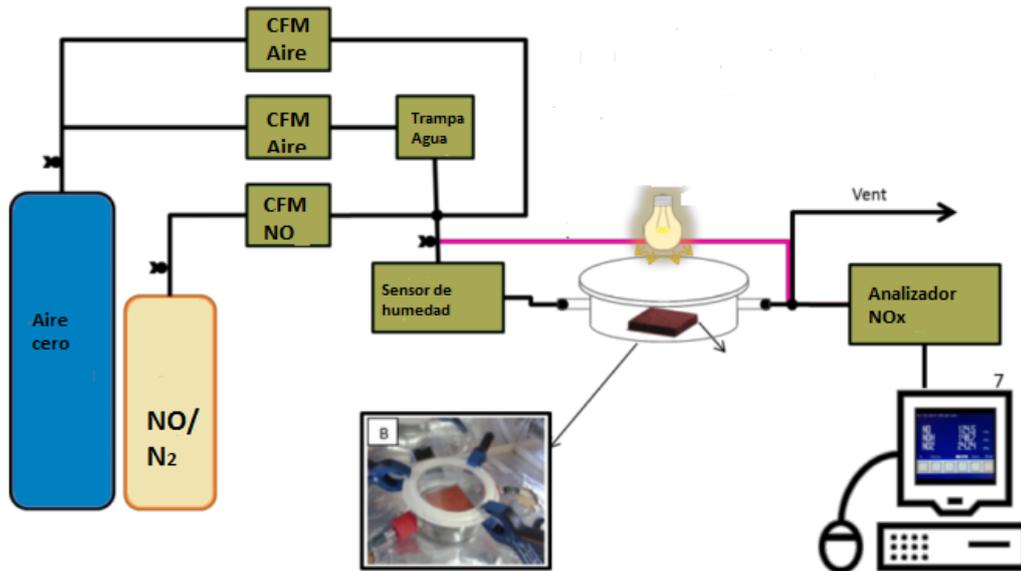


Figura 3.8 Esquema del sistema quimiluminiscencia De-NOx

3.2.9. Caracterización del proceso de fotocatalisis (Colorimetría)

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en una disolución. Se basa en la capacidad que presenta una sustancia de absorber una radiación electromagnética, que a su vez depende de la cantidad de sustancia en la disolución.

La radiación electromagnética que debe poseer una longitud de onda específica, hace que la sustancia pase de un estado energético basal o fundamental a un estado de mayor energía (estado excitado), siendo estas transiciones de los electrones a nivel atómico.

En el espectro electromagnético la única región que puede apreciarse con el ojo humano es la correspondiente al “espectro visible” que se ubica en el rango 400-750 nm, aunque el termino *luz* en espectroscopia hace referencia a la radiación electromagnética visible y no visible (Figura 3.9.).

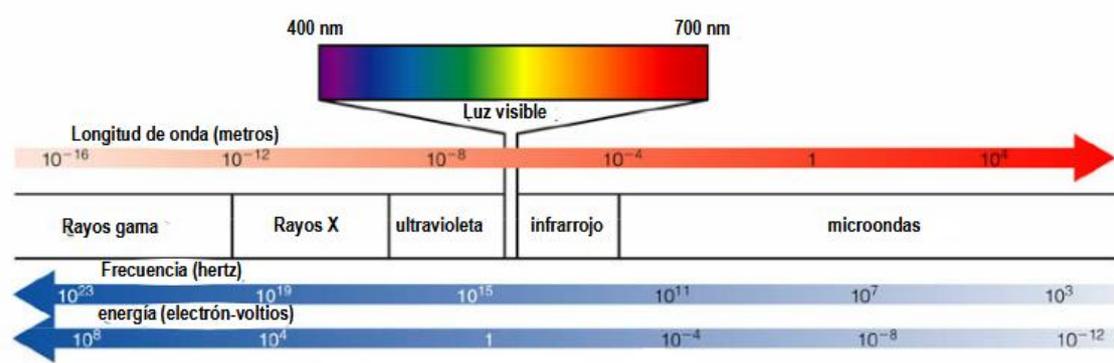


Figura 3.9 Espectro electromagnético.

Cuando una radiación electromagnética en forma de luz con una longitud de onda determinada (I_0) atraviesa perpendicularmente una disolución que contiene un compuesto químico capaz de absorber radiación (cromóforo), el compuesto absorberá parte de esa radiación (I_a) y dejará pasar el resto de la radiación (I_t), tal como se muestra en la figura 3.10.

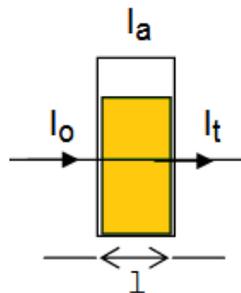


Figura 3.10 Incidencia de una radiación electromagnética sobre una muestra

Se denomina *transmitancia* de la disolución (T) la fracción de luz transmitida, es decir es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez atravesada la muestra y la cantidad de luz incidente sobre ella,

$$T = I_t/I_0, \quad 3.4.$$

mientras que la *absorbancia* de la disolución se define como

$$A = -\log T, \text{ por tanto } A = \log I_0/I_t \quad 3.5$$

La absorbancia de una disolución es proporcional a la concentración y el camino recorrido por la luz

$$A = \epsilon bc \quad 3.6$$

siendo b distancia recorrida por la luz en cm, c concentración de la disolución en mol.L⁻¹ y ϵ absortividad molar o coeficiente de extinción molar (L.mol⁻¹cm⁻¹). Esta técnica se utilizó para medir la concentración de nitratos presente sobre la superficie de la muestra después del ensayo fotocatalítico, como se esperaba según el mecanismo propuesto. Para ello la muestra se lavó con 10 ml de agua Milli-Q, se agito durante 30 minutos y se centrifugo. La solución filtrada con el contenido de nitratos se sometió al método colorimétrico descrito por Miranda y sus colaboradores ¹², el cual consistió en primer lugar en la preparación de una solución concentrada de VCl₃ en HCL 1M, una solución acuosa al 0.1% p/v de N-(1-naftiletilendiamina (NED) y una solución al 2% p/v sulfanilamida en HCl al 5%. Posteriormente se prepararon disoluciones de KNO₃ a concentraciones de 0.25, 0.5, 1, 2 ,3 ,4 y 5 ppm a las cuales se les agregó 100 μ l de VCl₃, 50 μ l de NEDD y 50 μ l sulfanilamida, igual tratamiento se realiza a los blancos y a las muestras, diluyendo las muestras con agua en los casos necesarios.

Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro UV Perkin-Elmer modelo lambda 3B a una longitud de onda de 540 nm.

3.2.10. Análisis de Fotoluminiscencia

Es una técnica espectrofotométrica molecular, en la cual las moléculas del analito se excitan para generar una especie cuyo espectro de emisión proporciona información cualitativa y cuantitativa de una muestra de naturaleza inorgánica u orgánica. Generalmente el término de fotoluminiscencia se alude a los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia.

Para comprender la diferencia entre estos dos fenómenos es necesario recordar la teoría del spin de un electrón y la diferencia entre los estados excitados sencillo/ triple. El principio de exclusión de Pauli indica que no puede haber dos electrones en un átomo con sus cuatros números cuánticos idénticos, por lo que cada orbital no puede tener más de dos electrones con spines opuestos, en estas condiciones se dice que los spines están apareados, este estado electrónico se conoce como estado sencillo fundamental. Cuando uno de los electrones de la molécula en estado sencillo fundamental es excitado y pasa a

un nivel de energía superior se forma un estado sencillo excitado con el spin del electrón promocionado emparejado con el electrón del estado fundamental. Puede ocurrir que el estado excitado sencillo puede convertirse en un estado excitado triple por medio de un proceso de cruces de sistema que suele suceder en moléculas que contienen átomos pesados, en tal caso el electrón promocionado no forma una pareja y por lo tanto son paralelos ⁵, tal como se muestra en la Figura 3.11.

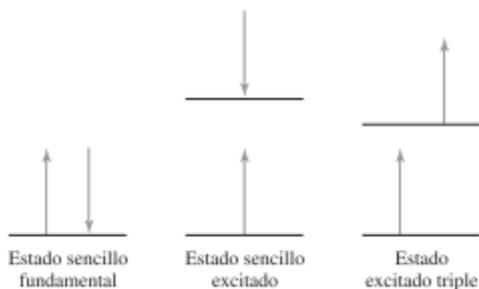


Figura 3.11 Diferentes estados electrónicos del spin en moléculas

En la fluorescencia, al irradiar la muestra las transiciones de los electrones del estado fundamental al estado excitado no cambian de spin (estado sencillo excitado), por lo que estos estados excitados presentan vida corta, luego de esa fotoexcitación las especies excitadas vuelven a su estado fundamental (proceso de desactivación) liberando el exceso de energía ya sea en forma de luz con longitudes de onda similar a la necesaria para provocar la excitación. En cambio, la fosforescencia está acompañada por el cambio del spin del electrón (estado excitado triple) y los tiempos de vida de los estados excitados son mucho más largos, presentando longitudes de onda más largas que las de la radiación que se utiliza para la excitación, tal como se indica en la figura 3.12

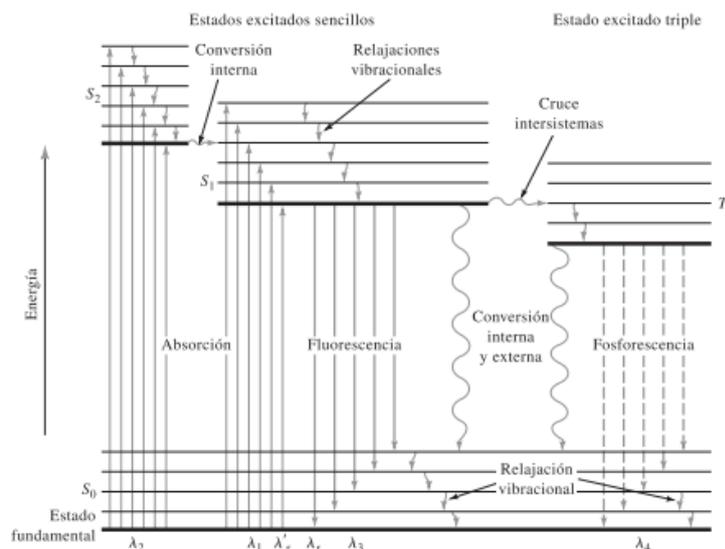


Figura 3.13 Diagrama parcial de niveles de energía

El proceso de desactivación de los sistemas excitados sencillo/triplete también pueden ser no radiativos y pueden deberse generalmente a la intervención de mecanismos de relajación vibracionales ¹³.

El análisis se llevó a cabo en un fluorímetro FLS920 (Edinburgh instrument Ltd. Livingston, UK) con la finalidad de obtener información sobre los procesos no radiativos de recombinación electro- hueco y transferencia electrónica en las muestras sintetizadas y poder evaluar su capacidad y tiempo de la actividad fotocatalítica de los gases NO.

3.2.11. Bibliografía

- (1) Azaroff, L.V.; Buerger, M.J. The Powder Method in X-Ray crystallography; McGraw- Hil, Ed. 1958.
- (2) B.D. Cullity. Elements of X-RAY DIFFRACTION. Second Edition; 1978.
- (3) N.B. Colthup, L.H. Doly, H. Lawrence, S.E. Wiberty. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy; Academic Press, 1990.
- (4) Lutjeharms, J. R. E. Introduction to Infrared and Raman Spechoscopy. African J. Mar. Sci. 2006, 28 , 729–732.

- (5) Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Crouch, S. R. Espectroscopía Molecular; Cengage, Ed. 2008.
- (6) Barron, V.; Torrent, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. *J. Soil Sci.* 1986, 37, 499–510.
- (7) Balbuena Jurado, J. Preparación de nuevos materiales fotocatalizadores para la descontaminación de gases NOx. Universidad de Cordoba. 2017.
- (8) Bronw, M.E.. Introduction to Thermal Analysis - Techniques, Applications, 2nd ed.; Kluwer, Ed.; Academic Publishers, 2001.
- (9) C. Brundle, C. evans, S. W. Encyclopedia of materials characterization, surfaces, interfaces, thin films; Reed Publishing, 1992.
- (10) S. Zhang, L. K. A. L. Materials characterization tecniques; CRC press, 2009.
- (11) Kelly, T. J.; Stedman, D. H.; Ritter, J. A.; Harvey, R. B. Measurements of Oxides of Nitrogen and Nitric Acid in Clean Air. *J. Geophys. Res.* 1980, 85, 7417–7425.
- (12) Miranda, K. M.; Espey, M. G.; Wink, D. A. A Rapid, Simple Spectrophotometric Method for Simultaneous Detection of Nitrate and Nitrite Katrina.Nitric Oxide 2001, 5, 62–71.
- (13) AOKI, T. Photoluminescence Spectroscopy Charact. Mater. 2002, 3,1-12.

Capítulo 4
Resultados y Discusión

4. Resultados y discusión

4.1. Sistema ZnAl-CO₃

4.1.1. Introducción

La presencia de contaminantes gaseosos en el aire es un serio problema ambiental y la eliminación de los mismo es de gran interés científico y social. El óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂) se denominan en conjunto gases de óxido de nitrógeno (NOx)¹. La contaminación en las zonas urbanas por gases NOx se está convirtiendo en un grave problema ambiental y de salud humana, ya que muchas ciudades del mundo sufren y hasta superan los niveles permitidos de concentración por NOx aprobados por la legislación actual. La salud humana podría verse afectada de varias maneras cuando los niveles de NOx son altos, ya que causa enfermedades graves como bronquitis, enfisemas, cáncer, etc.^{2 3 4}. De hecho, miles de muertes tempranas están asociadas con estas emisiones de NOx (72000 en Europa en el 2015).

La fotocatalisis es una de las tecnologías que podría aplicarse para remediar este problema, mediante el uso de TiO₂ y de compuestos basados en TiO₂. El TiO₂ se ha estudiado extensamente como uno de los sistemas fotocatalíticos más eficientes para la actividad oxidativa de NOx (de-NOx)^{5 6 7}. En este sentido hoy en día se conoce un amplio catálogo de materiales de basados en oxido de titanio. Sin embargo, a pesar de su excelente comportamiento como fotocatalizador, el TiO₂ presenta algunas desventajas como el bajo aprovechamiento de la luz solar, debido a que es un semiconductor con valores de banda gap por encima del rango de 3.0-3.2 eV y por tanto solo se aprovecha la luz UV y presenta baja selectividad para NOx (la conversión de gases NO directamente a la especie nitrato sin emisión del mas toxico NO₂). Además, recientemente se ha propuesto que el TiO₂ se clasifique como un agente causante de cáncer cuando se inhala¹. Esto podría limitar sus aplicaciones y por lo tanto, parece razonable un rápido avance en el estudio y desarrollo de nuevos fotocatalizadores de-NOx, entre ellos se pueden considerar de gran interés los hidróxidos dobles laminares.

Los HDL, también conocidos como hidrotalcitas, debido a sus propiedades únicas y a su fácil preparación, se han estudiado como potenciales aplicaciones en campos tan diversos e importantes como la medicina, la farmacia, la catálisis, la adsorción, etc^{8 9 10}

Resultados y Discusión

^{11 12 13 14 15 16 17}. En los últimos años estos compuestos se han mostrado como un importante grupo de fotocatalizadores ampliamente estudiados para determinar la descomposición oxidativa de contaminantes de aguas y en la división del agua ^{18 19 20}, y por tanto son materiales prometedores para la sustitución del TiO_2 ²¹.

En este capítulo, se ha estudiado la capacidad fotocatalítica en la degradación de gases NO_x de los hidróxidos dobles laminares con los metales Zn y Al en las láminas y el anión carbonato intercalado entre las láminas. Los HDL de Zn y Al presentan las ventajas anteriormente indicadas, como son su facilidad de preparación con diferentes relaciones $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$, bajo coste y la posibilidad de intercambio aniónico ²². Se ha estudiado pues, la influencia de la relación molar Zn/Al, así como el proceso de síntesis llevado a cabo a altas y bajas concentraciones de los metales en la degradación de gases NO_x . Se ha realizado la caracterización de los materiales sintetizados por diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), espectroscopia de plasma (ICP masa), análisis termogravimético (TGA), medidas de superficie BET, microscopía electrónica de barrido (SEM), y espectroscopía de reflectancia difusa (R-UV-VIS).

4.1.2. Síntesis de las muestras ZnAl-CO_3

Dentro de este sistema se han preparado hidróxidos dobles laminares con Zn^{2+} y Al^{3+} como cationes laminares y CO_3^{2-} como anión interlaminar. Estas muestras han sido sintetizadas con distintas relaciones atómicas, $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1.5, 2, 2.5$ y 3, mediante el método de coprecipitación en condiciones de alta y baja concentración de los metales.

Se han utilizado los siguientes reactivos:

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Panreac

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ de Panreac

NaOH de Panreac

Na_2CO_3 de Panreac

Todas las muestras se prepararon por el método de coprecipitación a pH constante, con alta concentración de metales (denominadas HC) y baja concentración de metales

Resultados y Discusión

(denominadas LC)^{23 24}. Para las muestras “HC” se utilizaron soluciones de concentraciones de 0.2 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, estas se dejaron caer lentamente junto a una solución con una concentración estequiométrica de NaOH y Na_2CO_3 , bajo agitación vigorosa y a temperatura ambiente. Las suspensiones así obtenidas se sometieron a tratamiento hidrotérmal a 80 °C, después se centrifugaron y se lavaron tres veces con agua destilada, dejándolas secar en estufa durante 24 horas a 60 °C. Las muestras fueron nombradas HC1.5, HC2, HC2.5 y HC 3.

Para la preparación de las muestras “LC” se utilizó el mismo método descrito anteriormente, siendo las concentraciones utilizadas en este caso 0.03 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0.045, 0.060, 0.075 y 0.09 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las suspensiones obtenidas no fueron sometidas a tratamiento hidrotérmal, se dejaron envejecer durante 24 horas, después se centrifugaron y se lavaron tres veces con agua destilada, dejándolas secar en la estufa durante 24 horas a 60° C, las muestras fueron nombradas LC1.5, LC2, LC2.5 y LC3.

4.1.3. Caracterización de las muestras

4.1.3.1. Difracción de rayos X

En la Figura 4.1.1.a se incluyen los difractogramas de las muestras HC1.5, HC2, HC2.5, HC3 y en la Figura 4.1.1.b las correspondientes a LC1.5, LC2, LC2.5 y LC3

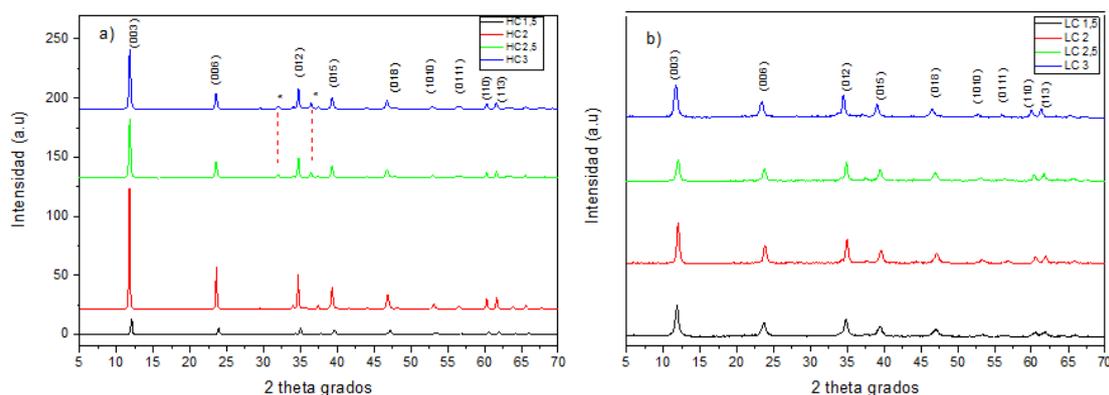


Figura 4.1.1 Difractogramas de las muestras a) HC y b) LC (* reflexiones que corresponden a ZnO)

En todos los casos los difractogramas de DRX se corresponden con los característicos de hidróxidos dobles laminares (compuestos tipo hidrotalcita) con una simetría romboédrica 3R. El indexado se ha realizado por comparación con el difractograma de $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (38-0486; JCPDS, 1995) y los correspondientes planos y valores de espaciados se incluyen en la Tabla 4.1.1 y 4.1.2. Estos valores concuerdan con los correspondientes a la referencia utilizada y muestran la presencia de los planos basales correspondientes a un compuesto laminar, similar a los obtenidos por otros autores para muestras de HDL^{21 25}.

Tabla 4.1.1 Valores de los índices de Miller y sus correspondientes espaciados (Å) observados en los difractogramas de rayos X de las muestras HC

hkl	Referencia(*)	HC 1.5	HC 2	HC 2.5	HC 3
003	7.59	7.60	7.60	7.59	7.61
006	3.80	3.80	3.80	3.80	3.79
012	2.593	2.561	2.573	2.570	2.593
015	2.299	2.273	2.284	2.283	2.301
018	1.946	1.924	1.934	1.935	1.941
0110	1.732	1.714	1.723	1.722	1.730
0111	1.636	1.619	1.620	1.629	1.635
110	1.538	1.526	1.531	1.532	1.534
113	1.507	1.497	1.500	1.501	1.504
1131	1.464	1.451	1.450	1.457	1.451
116	1.425	1.415	1.419	1.421	1.423

(*) Espaciados correspondientes a los datos del diagrama de DRX de $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 38-0486 JCPDS (1995)

Tabla 4.1.2 Valores de los índices de Miller y sus correspondientes espaciados (Å) observados en los difractogramas de rayos X de las muestras LC

hkl	Referencia(*)	LC 1.5	LC 2	LC 2.5	LC 3
003	7.59	7.57	7.58	7.59	7.57
006	3.80	3.78	3.79	3.80	3.80
012	2.593	2.595	2.615	2.570	2.598
015	2.299	2.293	2.275	2.282	2.304
018	1.946	1.930	1.926	1.935	1.950
0110	1.732	1.718	1.717	1.722	1.736
0111	1.636	1.625	1.620	1.629	1.640
110	1.538	1.531	1.527	1.531	1.540
113	1.507	1.499	1.497	1.502	1.510
1013	1.464	1.450	1.450	1.457	1.468
116	1.425	1.417	1.416	1.421	1.428

(*) Espaciados correspondientes a los datos del diagrama de DRX de $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 38-0486 JCPDS (1995)

Los espaciados basales (003) obtenidos para todas las muestras, presentan un valor de 7.6 \AA que de acuerdo con el tipo de celda 3R, se corresponde un parámetro de celda unidad $c = 22.8 \text{ \AA}$, característico de HDL que contiene carbonato como anión interlamina²⁶. Las líneas de reflexión de los planos (001) de los DRX de las muestras HC (tratadas hidrotermalmente) incluidas en la Figura 4.1.1.a son agudas y estrechas, mostrando sistemas bien cristalizados. Los diagramas de DRX de las muestras HC 1.5 y HC 2 fueron todos prácticamente iguales y el valor de parámetro de celda unidad a obtenido fue de 3.06 \AA ($a=2d_{(110)}$), excepto en el espaciado correspondiente al plano (110) que disminuye ligeramente para HC 1.5 (de 1.53 \AA a 1.52 \AA) de acuerdo con la disminución de la relación molar Zn/Al y el menor tamaño de Al^{3+} (0.675 \AA) en comparación con el Zn^{2+} (0.88 \AA)²⁷. Sin embargo, para una relación inicial $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ mayor que 2.2, no es posible obtener una fase pura de HDL con anión interlamina carbonato en muestras ZnAl-CO_3 , bajo las condiciones descritas en la síntesis de las muestras HC²⁸. Los difractogramas de las muestras HC 2.5 y HC 3 muestran reflexiones a 32 y 37 grados 2θ , asignados a la formación de una fase adicional de ZnO (*), que podría deberse a que a la temperatura del tratamiento hidrotermal puede provocar condensaciones de Zn-OH, a través de la deshidratación para formar una fase de ZnO adicional en medio acuoso²⁹. Por lo tanto, se ha preparado un HDL con una relación molar Zn/Al=3 sin tratamiento hidrotermal, en cuyo difractograma, sin embargo, se observa una fase de $\text{Zn(OH}_4\text{)}^{2-}$ adicional (no incluido). Por otra parte, cuando se sintetiza HDL en condiciones de baja concentraciones de metales (LC) y sin tratamiento hidrotermal, los diagramas de DRX para las muestras con diferentes relaciones molares Zn/Al (Figura 4.1.1.b) presentan solo una fase pura de HDL en todos los casos. Por tal razón, para la evaluación de la actividad fotocatalítica de las muestras con una única fase de HDL, se utilizaron las muestras de alta concentración HC1.5 y HC2 y las de baja concentración LC1.5, LC2, LC2.5 y LC3.

4.1.3.2. Análisis químico elemental

En la Tabla 4.1.3, se han incluido los resultados del análisis químico obtenidos mediante espectroscopía de IPC-masa para las muestras estudiadas, expresados como porcentaje en peso, así como la relación atómica para los elementos metálicos constituyentes.

Tabla 4.1.3 Resultados de análisis químico de las muestras HC y LC

Muestra	% Wt		Relación molar
	% Zn	% Al	Zn/Al
HC 1.5	37.10	10.3	1.47
HC 2	40.47	8.03	2.07
LC 1.5	39.09	10.5	1.53
LC 2	43.20	8.43	2.12
LC 2.5	43.28	7.00	2.55
LC 3	45.96	6.40	3.05

Como se puede observar, las relaciones molares obtenidas en las muestras son similares a la de las disoluciones de partida utilizadas para preparar los HDL, lo que indica que este tipo de hidrotalcita puede sintetizarse fácilmente en una variedad de relaciones molares de metal divalente/ metal trivalente

El número de moléculas de agua por fórmula se ha calculado a partir de la primera pérdida de peso, representada en las curvas de ATG, que se analizarán más adelante, junto con la relación Zn/Al y estos valores se han utilizado para proponer las fórmulas químicas de las muestras, asumiendo que los aniones carbonatos compensan toda la carga positiva de los iones Al^{+3} en las láminas. Estas fórmulas están representadas en la Tabla 4.1.4

Tabla 4.1.4. Fórmula aproximada propuesta para las muestras preparadas HC y LC

Muestra	Fórmula propuesta	H ₂ O (experimental)	H ₂ O (teórica)
HC 1.5	$[Zn_{0.59}Al_{0.41}(OH)_2] \cdot (CO_3)_{0.20}$	0.44	0.40
HC 2	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2] \cdot (CO_3)_{0.16}$	0.73	0.52
LC 1.5	$[Zn_{0.61}Al_{0.39}(OH)_2] \cdot (CO_3)_{0.19}$	0.22	0.43
LC 2	$[Zn_{0.66}Al_{0.31}(OH)_2] \cdot (CO_3)_{0.16}$	0.24	0.53
LC 2.5	$[Zn_{0.72}Al_{0.28}(OH)_2] \cdot (CO_3)_{0.14}$	0.17	0.58
LC 3	$[Zn_{0.76}Al_{0.24}(OH)_2] \cdot (CO_3)_{0.12}$	0.10	0.54

De manera general, la cantidad de agua en el espacio interlaminar se relaciona con la cantidad y tipo de anión interlaminar³⁰, ya que el agua puede ocupar las posiciones que dejan libre los aniones en el espacio interlaminar, esta puede calcularse a partir de la fórmula propuesta por Miyata³⁰, $m = 1 - N \times c$, siendo m número de moléculas de agua en la interlámina, N número de posiciones que ocupa el anión y c la carga del anión. En el caso del anión carbonato, $N=3$ y $c=2$, por lo que a mayor contenido de carbonato, debe corresponder un número menor de moléculas de agua por formula, se observa que en las muestras HC concuerda con este razonamiento. Sin embargo, en las muestras LC la cantidad de agua por formula no sigue una tendencia clara y no coincide con los valores teóricos, siendo menores los valores experimentales que los calculados, lo que indica que otros factores no controlados en el proceso de secado deben influir en el grado de hidratación.

4.1.3.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

En la Figura 4.1. 2, se incluyen los espectros de FT-IR de las muestras HDL estudiadas, los cuales son similares entre sí, de acuerdo con las composiciones de las muestras y con las características típicas de los compuestos tipo hidrotalcita³¹.

Los valores de las posiciones de las bandas de absorción para todas las muestras están incluidas en la tabla 4.1.5, así como la asignación de las mismas a sus correspondientes modos normales de vibración.

Tabla 4.1.5 Posiciones (cm^{-1}) de las bandas registradas en los espectros FT- IR de las muestras HC y LC

Asignación	HC 1.5	HC 2	LC 1.5	LC 2	LC 2.5	LC 3
$\nu_{\text{O-H}}$	3428	3426	3424	3424	3433	3475
$\nu_{\text{H-O-H}}$	1605	1625	1560	1560	1560	1560
$\nu_3(\text{CO}_3)$	1355	1366	1354	1354	1353	1363

Resultados y Discusión

$\nu_{\text{Zn-O}}$, $\nu_{\text{Al-O}}$

787	787	792	781	786	776
549	549	533	553	575	563
439	428	433	428	433	428

Todas las muestras presentan una banda ancha debida a los modos normales de vibración de tensión de los grupos hidroxilos y moléculas de agua entre $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ³², un hombro pequeño a 1630 cm^{-1} correspondiente al modo de flexión del agua, una banda intensa entre $1350\text{ y }1380\text{ cm}^{-1}$ debido al modo de vibración ν_3 del anión CO_3^{2-} ³³³¹, la bandas asociadas a los modos de vibración ν_2 y ν_4 en la zona de $850\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ $670\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ aparecen solapadas y solo se observan hombros, debido al solapamiento con las bandas originadas por los modos de tensión M-O, o M-M-O entre $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ¹, algunas de ellas se han incluido en la tabla 4.1.5.

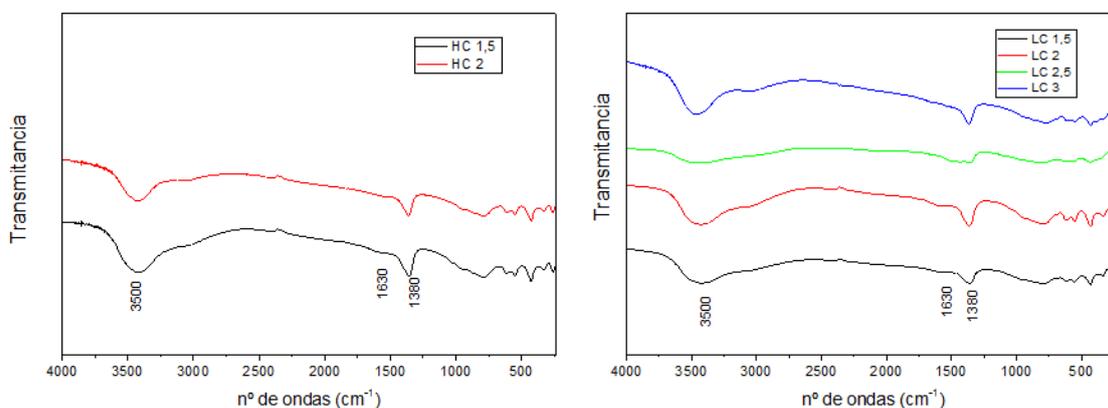


Figura 4.1.2 Espectro de FT-IR de las muestras HC y LC seleccionadas

4.1.3.4. Análisis termogravimétrico

En la Figura 4.1.3., se muestran las curvas termogravimétricas de las muestras HDL originales seleccionadas, se observan diferentes etapas correspondientes a pérdidas de peso a medida que aumenta la temperatura. La primera pérdida de peso tiene lugar desde temperatura ambiente hasta 180 °C, debido a la pérdida de agua fisisorbida y agua interlaminar. Entre 180 y 300 °C se produce la deshidroxilación de las láminas y liberación de agua formada a partir de los grupos OH⁻, esta pérdida tiene lugar en 2 etapas como consecuencia de la diferente interacción de los grupos OH⁻ con los cationes Zn²⁺ y Al³⁺. A temperaturas superiores a 300 °C se observa una tercera pérdida de peso producto de la descarboxilación de las láminas debido a la pérdida del anión carbonato interlaminar, produciéndose el colapso de la estructura laminar y la formación de los óxidos ZnO y óxido mixto de Zn y Al, con estructura de espinela, ZnAl₂O₄.

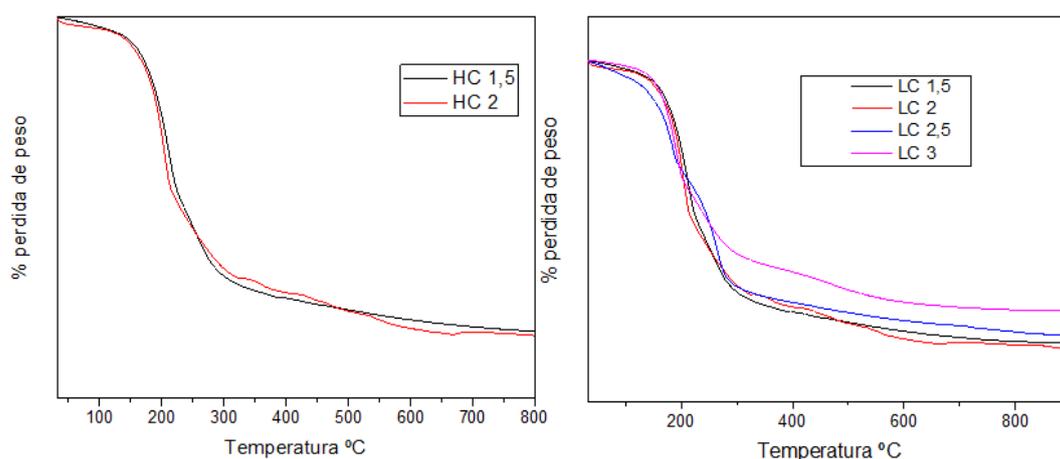


Figura 4.1.3 Diagrama de análisis termogravimétrico (ATG) de las muestras HC y LC

Tabla 4.1.6 Porcentajes de pérdida de peso correspondientes a las diferentes etapas de la descomposición térmica de las muestras HC y LC

% pérdida de peso						
Intervalo de temperatura (°C)	HC 1.5	HC 2	LC 1.5	LC 2	LC 2.5	LC 3
30 a 180°C	5.9	6.42	6.2	6.4	9.11	7.36
180 a 300°C	21.3	19.98	20.61	19.8	17.44	15.34
300 a 900°C	5.92	7.45	6.7	5.97	5.64	6.68

Resultados y Discusión

En la Tabla 4.1.6 se incluyen los porcentajes de pérdida de peso asociados a las diferentes etapas de la descomposición térmica de las muestras estudiadas. La primera etapa corresponde a la pérdida de agua fisisorbida y agua interlaminar, estos valores se han utilizado para calcular el contenido de agua en la fórmula propuesta, como se ha indicado anteriormente. La segunda etapa de pérdida de peso corresponde a la deshidroxilación y se observa una disminución del porcentaje de pérdida al aumentar la relación Zn/Al debido al mayor contenido de Zn con mayor masa atómica por grupos OH presentes en la fórmula general. La pérdida de peso debida a la eliminación del anión carbonato, tercera etapa de la descomposición, debería disminuir al aumentar la relación Zn/Al debido a que al aumentar esta relación se produce una disminución de la densidad de carga positiva de las láminas por la sustitución de Zn^{2+} por Al^{3+} y como consecuencia un número menor de aniones será necesario en la interlámina para compensar dicha carga. No se observa una tendencia clara en las muestras estudiadas, debido que la segunda y tercera etapa solapan y es difícil determinar con exactitud cada una de ellas.

4.1.3.5. Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 4.1.4 se incluyen las fotos de microscopia electrónica de barrido de las muestras HDL originales seleccionadas. Como se observa en las imágenes, la morfología de los HDL fue similar en todos los casos, presentan partículas en forma de láminas hexagonales, de acuerdo con la estructura en capas, confirmada por la técnica de difracción de rayos X. Las partículas de las muestras HC exhibieron formas hexagonales, bien definidas, con dimensiones de ancho y alto del orden de 470 y 60 nm, respectivamente. Por otro lado, se observó una menor cristalización para las muestras LC, con dimensiones de las partículas menores de 380 y 40 nm respectivamente. En ambos tipos de síntesis, HC y LC, el tamaño de las partículas disminuye a medida que aumenta la relación Zn/Al.

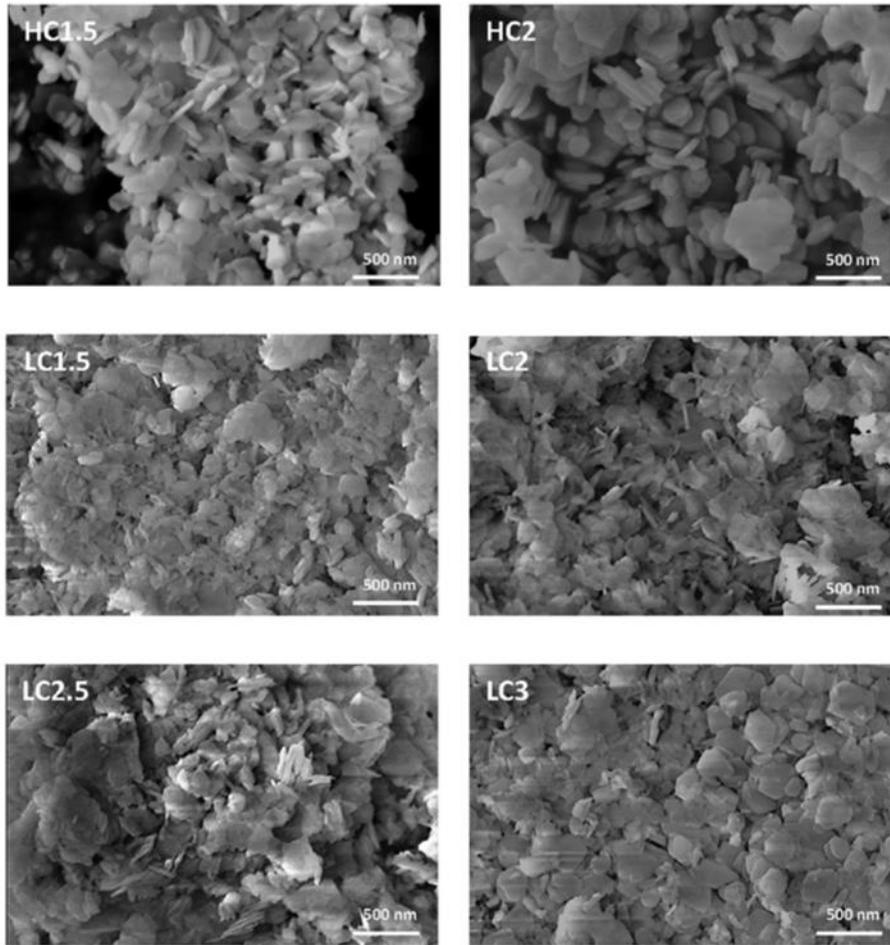


Figura 4.1.4 Imágenes SEM de las muestras HC y LC

4.1.3.6. Superficie específica y porosidad

Se han realizado las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de las muestras HDL originales seleccionadas con el objetivo de estudiar sus propiedades texturales. En la Figura 4.1.5, se representan las isotermas, valores de área superficial S_{BET} , diámetro y volumen de poros.

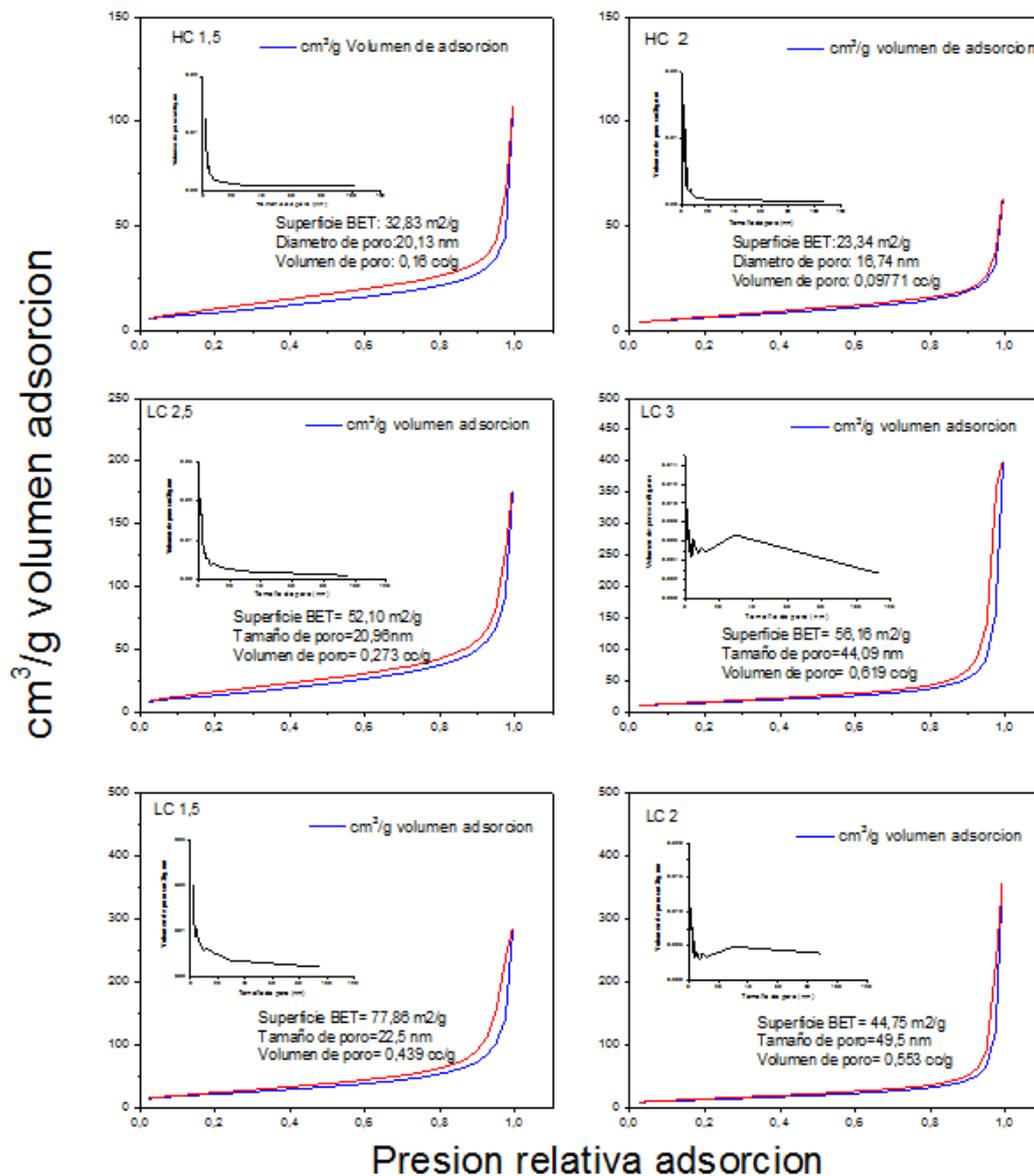


Figura 4.1.5 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de las muestras HC y LC

Según la clasificación de la IUPAC³⁴, las isothermas de la Figura 4.1.5 corresponden al tipo II, con una contribución de tipo IV y fueron similares a las obtenidas para compuestos HDL recogidos en la bibliografía^{21 35}. Las isothermas de tipo II se asignan a la adsorción de materiales macro porosos y no porosos, aunque los bucles de histéresis también sugieren la presencia de mesoporos. Dado que el diámetro de poros para el N₂ es mayor que el espaciado interlamilar para el anión carbonato que contienen estas estructuras en capas, las áreas específicas de las superficies corresponden a la superficie externa de las partículas y el volumen de poros a los poros que se forman entre las

partículas. El bucle H3 es característico de la adsorción en multicapas no restringidas a altas presiones relativas, y se observan en agregados de partículas tipo placas o laminas que dan lugar a poros similares a hendiduras ³⁴. Los valores de las áreas de superficie específica determinadas por el método BET fueron más altos para las muestras LC, lo que está de acuerdo con su menor cristalinidad debido a que estas muestras no se sometieron al tratamiento hidrotérmal, como lo confirman los difractogramas de las muestras (Figura 4.1.1) y la caracterización realizada por las imágenes SEM (Figura 4.1.4).

4.1.3.7. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa

Se llevó a cabo una caracterización adicional relativa a la activación luminosa de las muestras. En la Figura 4.1.6, se muestran los espectros de absorción de las muestras HDL originales seleccionadas. La luz absorbida corresponde a la excitación electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción y estos espectros electrónicos se pueden utilizar para determinar la naturaleza y el valor de la banda óptica.

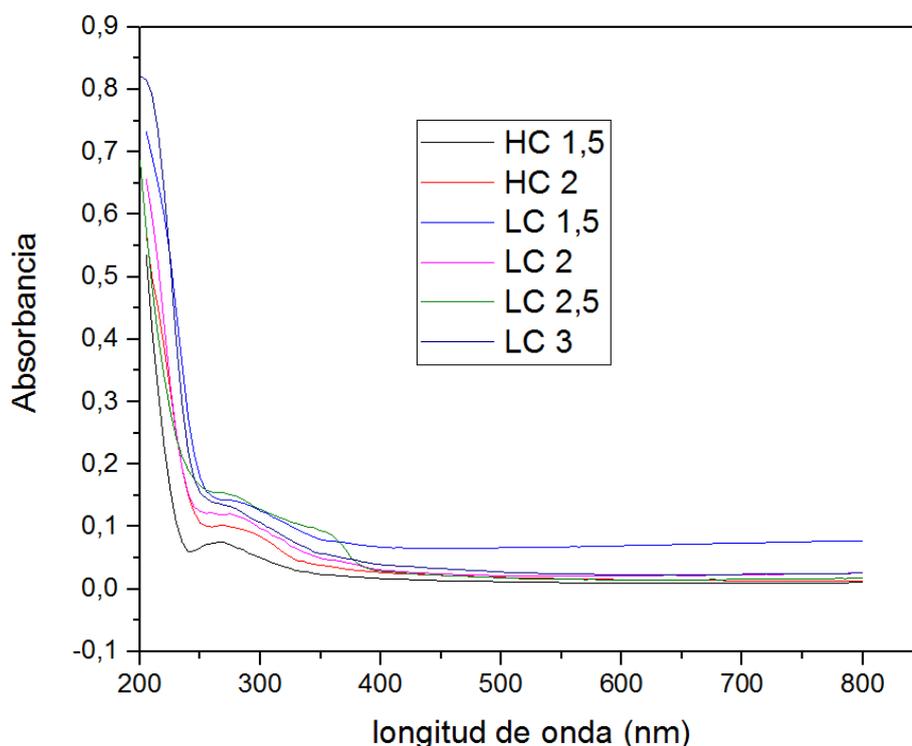


Figura 4.1.6 Espectros de absorción de reflectancia difusa de las muestras HC y LC

Resultados y Discusión

Los espectros de reflectancia difusa obtenidos se convirtieron mediante la función Kubelka-Munk $[F(R_\infty)hv]^2$. Las energías correspondientes al valor de la Banda gap de cada muestra se estiman a partir de las líneas tangentes en los gráficos de la función de Kubelka-Munk modificada frente la energía de la luz excitante ³⁶, tal como se muestra la Figura 4.1.7.

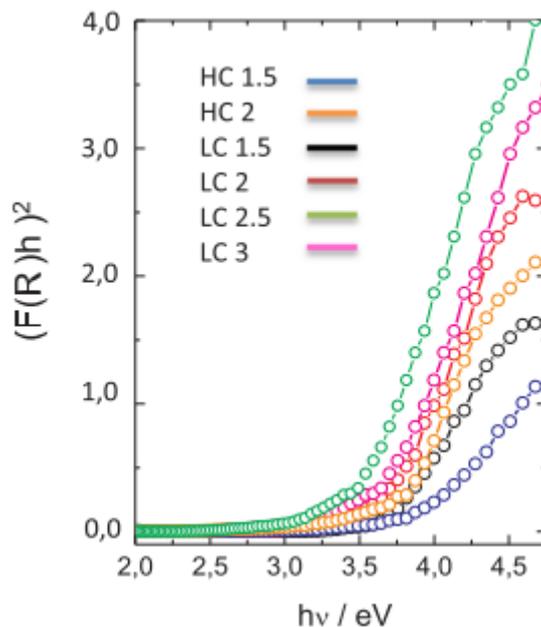


Figura 4.1.7 Función Kubelka-Munk de los espectros de reflectancia difusa de las muestras HC y LC

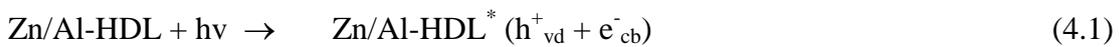
Los valores de intervalo de banda obtenidos oscilan entre 3.41 a 3.59 eV (Tabla 4.1.7) siendo próximos a los valores recogidos en la bibliografía para los HDL ZnAl puros y corresponden a la región de luz ultravioleta ^{37 38 39}.

Tabla 4.1.7 Valores de banda Gap para las distintas muestras HC y LC

Muestra	Band gap (eV)
HC 1.5	3.59
HC 2	3.57
LC 1.5	3.45
LC 2	3.56
LC 2.5	3.41
LC 3	3.53

4.1.4. Pruebas de la capacidad fotocatalítica de-NOx de las muestras

Se llevó a cabo el estudio de la capacidad fotocatalítica de las muestras HDL sintetizadas, para disminuir la concentración de gases NO. Asumimos que la eliminación fotocatalítica de estos gases ocurre mediante su oxidación completa a la especie nitrato. Este proceso de oxidación fotoquímica (POC) es complejo e implica varios pasos y especies intermedias^{40 41}. El mecanismo de-NOx de oxidación fotocatalítica que se propone es el mismo que se ha propuesto para otros semiconductores como TiO₂, Fe₂O₃ y ZnO^{42 43}:



Una vez que la muestra de HDL ZnAl-CO₃ absorbe un fotón de la luz UV con energía igual o mayor a su banda gap (3.5 eV), el electrón excitado de cada muestra, pasa de su banda de valencia (BV) a su banda de conducción (BC) y los pares de cargas móviles generados (e⁻ y h⁺) alcanzan la superficie de las partículas semiconductoras^{39 44}. Estas en presencia de moléculas de agua absorbidas en su superficie forman especies reactivas oxidantes (ROS) (reacciones 2-4), iniciando la oxidación progresiva del gas NO a NO₃⁻ (Reacciones 4.1.5-7). Los valores de la concentración de gases NOx se estudiaron mediante los siguientes parámetros:

$$\% \text{ conversión NO} = \{([\text{NO}]_{\text{entrada}} - [\text{NO}]_{\text{salida}}) / [\text{NO}]_{\text{entrada}}\} \times 100 \quad (4.8)$$

$$\% \text{ liberado NO}_2 = ([\text{NO}_2]_{\text{salida}} / [\text{NO}]_{\text{entrada}}) \times 100 \quad (4.9)$$

$$\% \text{ conversión de NOx} = \{([\text{NOx}]_{\text{entrada}} - [\text{NOx}]_{\text{salida}}) / [\text{NOx}]_{\text{entrada}}\} \times 100 \quad (4.10)$$

Resultados y Discusión

Donde $[NO]_{\text{entrada}}$, $[NOx]_{\text{entrada}}$, $[NO]_{\text{salida}}$, $[NOx]_{\text{salida}}$ son las concentraciones medidas de entrada y salida, respectivamente, siendo

$$[NOx] = [NO] + [NO_2].$$

La Figura 4.1.8 muestra los perfiles de concentración de los gases NO en función del tiempo de irradiación de la luz, para las muestras HDL seleccionadas, en las que se puede apreciar un comportamiento similar en todos los casos.

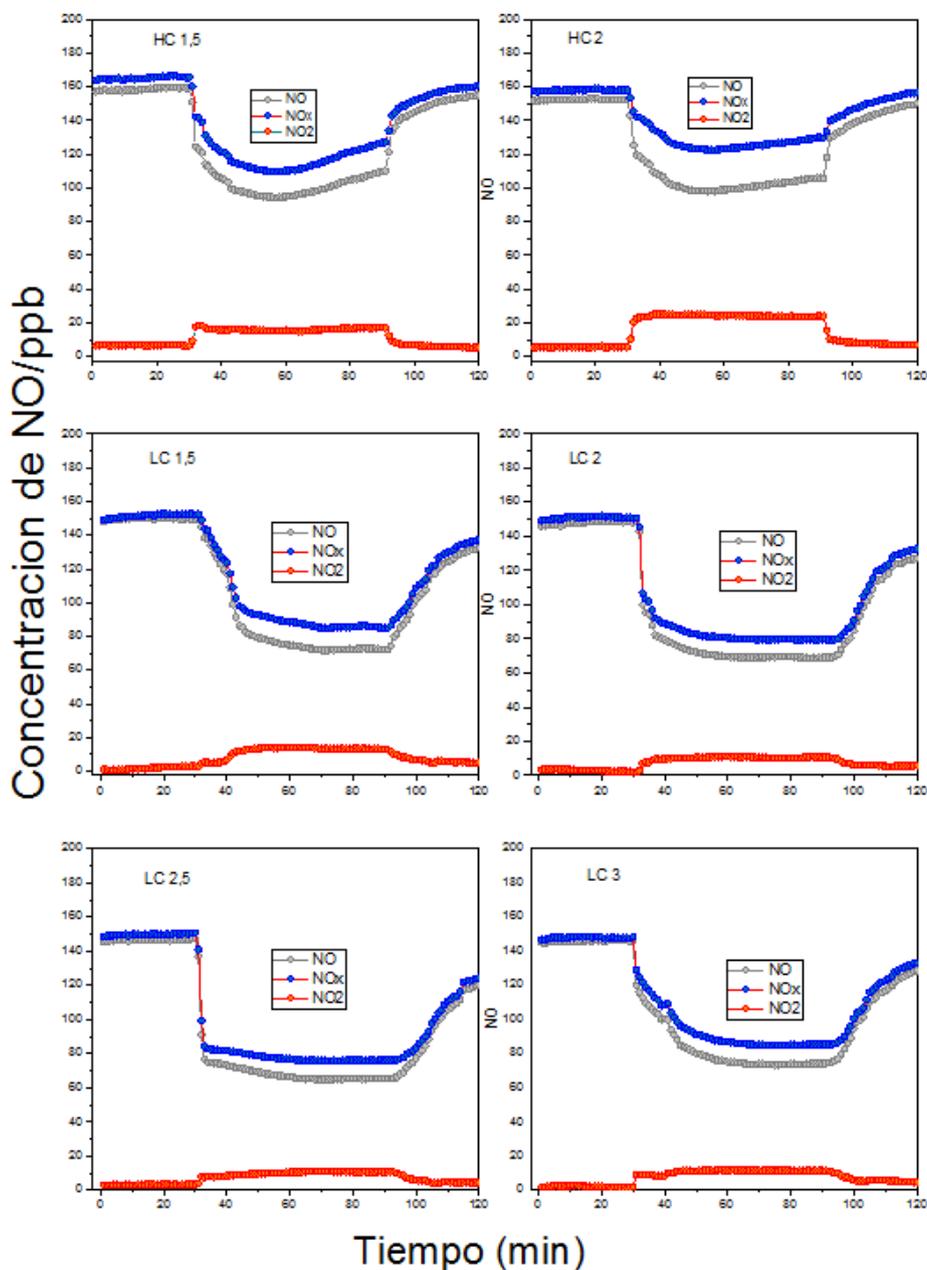


Figura 4.1. 8 Evolución de la concentración de los gases NO durante el experimento de actividad fotocatalítica de los HDL

Resultados y Discusión

Para examinar en detalle estos perfiles, se toma como ejemplo la muestra HC 2 (Figura 4.1.9), en la cual se observa que durante los primeros 30 minutos, en la oscuridad, la concentración de NO de entrada es constante. Por lo tanto, esto permite descartar la posibilidad de una adsorción de gas NO en la superficie de la muestra de HDL. Por el contrario, bajo la irradiación, la concentración de gases NO disminuye repentinamente, lo que indica que la exposición a la luz UV es esencial para desencadenar el proceso. La eliminación de gases NO aumenta rápidamente con el tiempo (hasta los 60 minutos) y luego se aproxima a un valor casi constante, lo que indica el logro de una actividad estable de fotooxidación. El proceso fotoquímico se detiene cuando se apaga la iluminación.

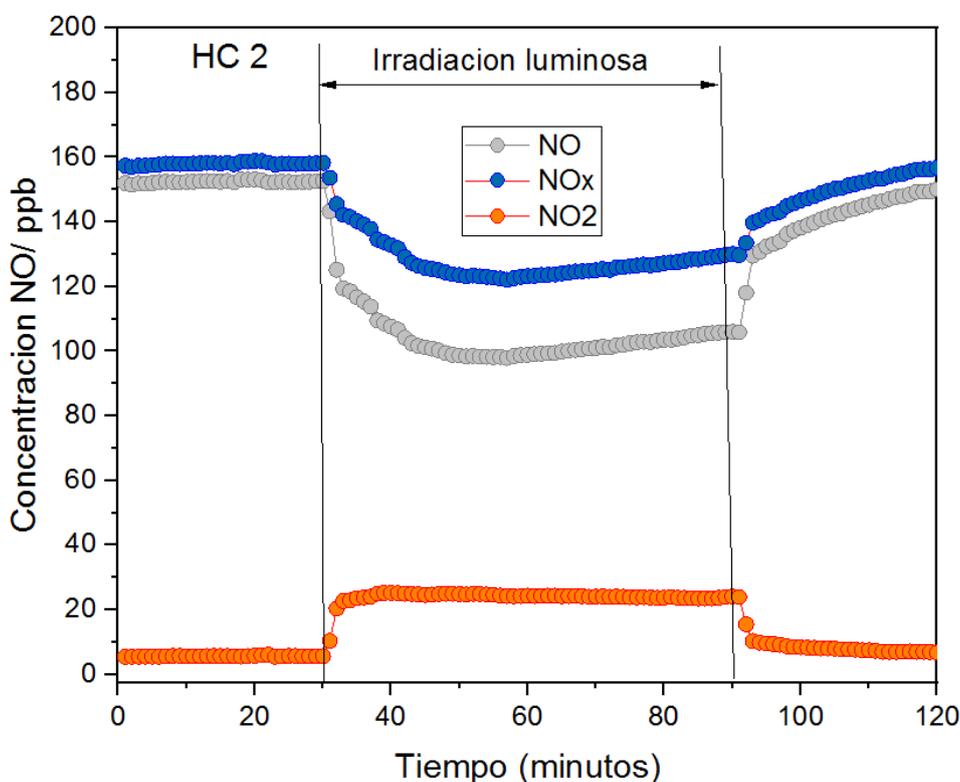


Figura 4.1.9 Evolución de la concentración de los gases NO en la muestra HC 2 durante el experimento de actividad fotocatalítica

La disminución de las concentraciones de gases NO medidos en condiciones de irradiación de la luz UV está relacionada con la cantidad de gases NO eliminado. En la figura 4.1.10 se incluyen los perfiles de conversión de gases NO, se observa una clara dependencia entre la eficiencia fotocatalítica y los valores del área superficial de las

Resultados y Discusión

muestras. La eficiencia fotocatalítica aumenta con el aumento del área superficial, como se esperaba. Los valores de eficiencia de eliminación de gases NO encontrados fueron de alrededor del 55% para las muestras LC, las cuales presentan valores de área superficial casi el doble que los de las muestras HC, cuyas eficiencias de eliminación de gases NO se limitaron al 33%.

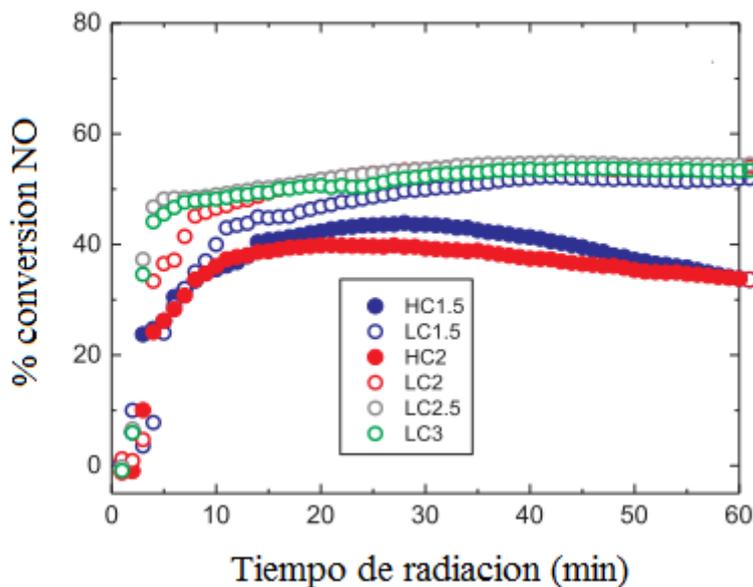


Figura 4.1.10 Perfiles de conversión de los gases NO correspondientes a las muestras HC y LC

Por otra parte, la relación Zn/Al también debe tomarse en cuenta para explicar algunas diferencias observadas entre los perfiles de conversión de gases NO. Así, durante los primeros 10 minutos de irradiación, la conversión de NO aumenta más rápidamente en muestras con una relación Zn/Al más alta. A medida que la cantidad de centros activos de Zn aumenta en el catalizador, se mejora la cinética del proceso de fotooxidación catalítica, como es de esperar. Sin embargo, cuando se alcanza un estado estable, alrededor de 30 minutos de irradiación, la diferencia entre la cantidad de Zn en las muestras no parece alterar claramente el rendimiento fotoquímico. Por lo tanto, las muestras HDL ZnAl-CO₃ muestran una alta eficiencia para la conversión de gases NO en todo el rango de la relación Zn/Al= 1.5-3, siendo el área de la superficie un factor de mayor importancia. Como se describió en el apartado 4.1.2., al cambiar el método de preparación de HC a LC, las muestras desarrollan valores más altos de área superficial y por lo tanto, exhiben valores más alto de eficiencia fotoquímica.

Resultados y Discusión

Es importante también prestar atención a la liberación de NO_2 durante el periodo de irradiación, tal como se observa en las figuras 4.1.8 y 4.1.9, como producto de la reacción (4.1.5) del proceso de fotooxidación química. La aparición del dióxido de nitrógeno como una especie intermedia no es deseable, puesto que es más peligroso que los gases NO ⁴⁵. En este sentido la optimización del fotocatalizador de- NO_x se centra en obtener los valores más altos de conversión de gases NO , pero también en restringir las emisiones de NO_2 . Por lo tanto, es interesante conocer la selectividad de- NO_x del fotocatalizador ⁴⁶ que se determina de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Selectividad (S)} = \frac{([\text{NO}_x]_{\text{entrada}} - [\text{NO}_x]_{\text{salida}}) / [\text{NO}_x]_{\text{entrada}} \times 100}{([\text{NO}]_{\text{entrada}} - [\text{NO}]_{\text{salida}}) / [\text{NO}]_{\text{entrada}}} \quad (4.11)$$

indica la relación de gases NO degradado, que finalmente se convierte en nitrato inofensivo (reacciones 4.5-4.7) en lugar de dióxido de nitrógeno tóxico. En la Figura 4.1.11, se muestran la conversión de gases NO y NO_x , la liberación de NO_2 y los valores de selectividad (S) medidos a partir de las pruebas de- NO_x realizadas a las muestras HDL estudiadas. Con objeto de comparar los resultados se realizaron las mismas experiencias fotocatalíticas y se obtuvieron los parámetros correspondientes para dos muestras comerciales, una muestra de Aeroxide ® TiO_2 P25 (Evonik), un material ampliamente utilizado en el mundo como referencia en los procesos fotocatalíticos de- NO_x , y otra de nanopulvos de ZnO (<100 nm; Aldrich 544906).

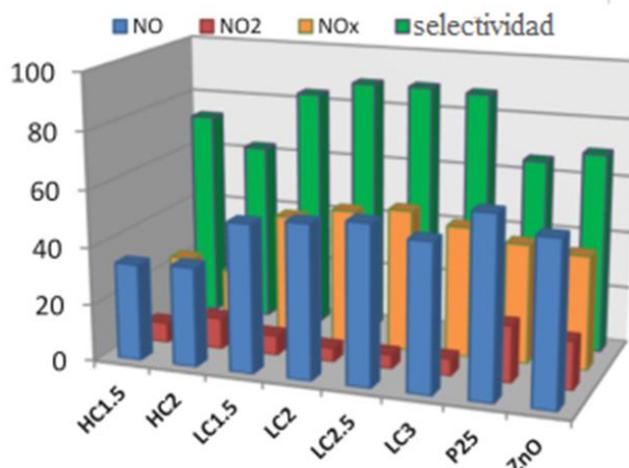


Figura 4.1.11 Conversión de gases NO y NO_x , liberación de NO_2 y selectividad de las muestras HC, LC, TiO_2 y ZnO

Resultados y Discusión

El TiO_2 P25 exhibe características físicas similares a las muestras LC con nanopartículas alrededor de 20-50 nm de tamaño y un área superficial de $52.1 \text{ m}^2/\text{g}$. Las muestras LC, no solo presentan los valores más altos de conversión de NO, sino también las emisiones más bajas de NO_2 (6%), alcanzando un valor de eliminación de gas NO_x del 50%. Por lo tanto, la selectividad (S) que presentan estos sistemas es sorprendentemente alta, con valores de alrededor del 90%. De acuerdo con la bibliografía, estos valores tan altos se han obtenido solo para algunos fotocatalizadores avanzados de TiO_2 ^{5 47 48 49 50}. De hecho, cuando se compara con el producto de referencia TiO_2 P25, aunque se observa un rendimiento fotocatalítico algo más alto para la oxidación de gases NO (63%), la eliminación de gases NO_x se limita al 42%, y la selectividad cae un 24 %. La baja selectividad de- NO_x del TiO_2 se debe al aumento continuo de la emisión de NO_2 bajo la irradiación de la luz ⁵¹ como se puede observar en la figura 4.1.12

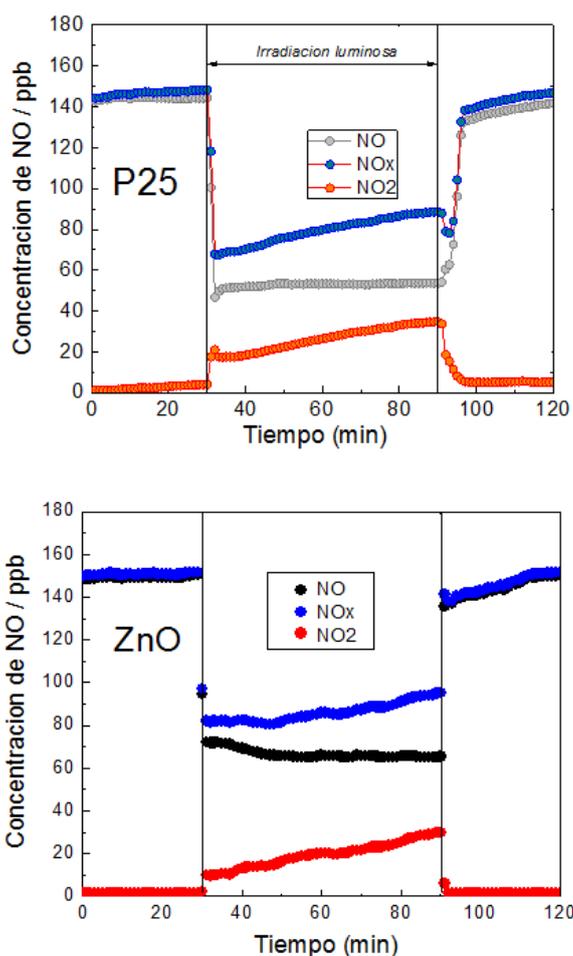


Figura 4.1.12 Actividad de- NO_x para TiO_2 P25 y ZnO

Resultados y Discusión

En comparación con los nanopulvos de ZnO comerciales (< 100 nm Aldrich 544906) que según diferentes estudios presenta un comportamiento fotocatalítico similar al TiO_2 P25,^{52 53}. Es decir, las muestras HDL sintetizadas, sobre todo las LC muestran también en este caso mejor eficiencia (Figura 4.1.11) en el proceso de-NOx.

Se realizaron experimentos adicionales para determinar cualitativamente la potencial aplicación de estos fotocatalizadores. En primer lugar, se estudió la reutilización del fotocatalizador para las muestras LC1.5 y LC3. Se realizaron tres experimentos consecutivos de eliminación fotocatalítica de gases NO en periodos de 60 minutos. Entre cada experimento, las muestras se lavaron con agua, se centrifugaron, se recolectaron y se secaron para eliminar las posibles especies nitrato adsorbida en las muestras, los datos están recopilados en la Figura 4.1.13.

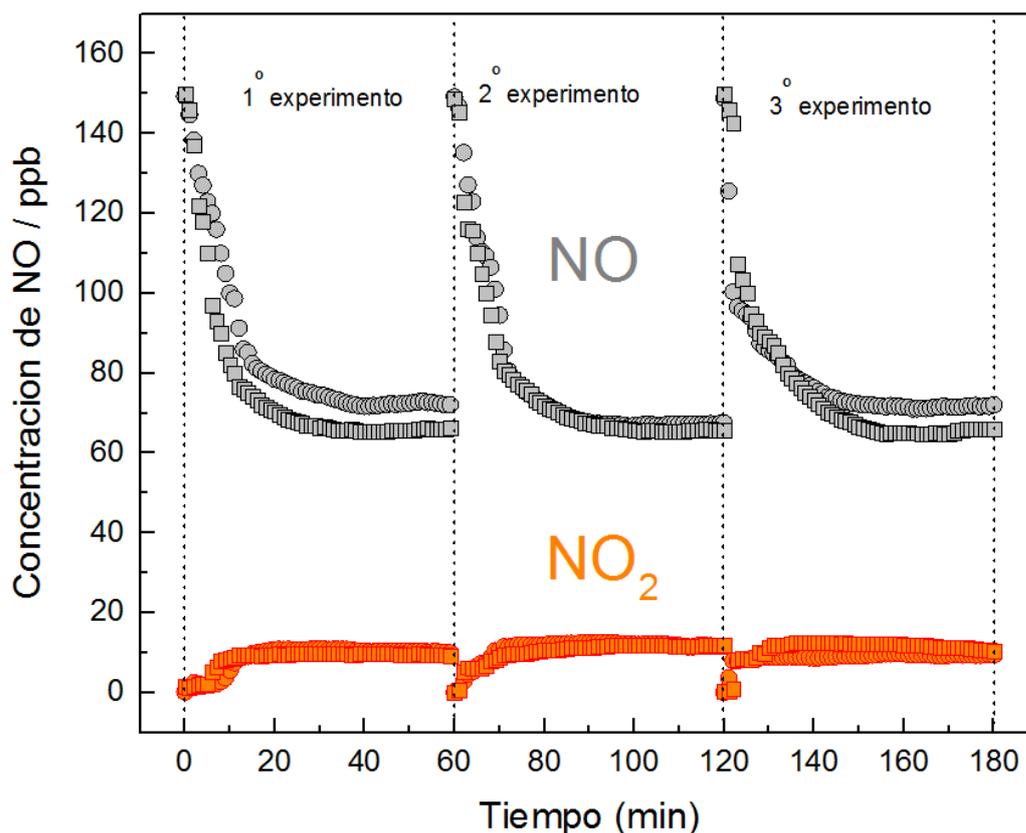


Figura 4.1.13 Perfiles de concentración de NO y NO₂ obtenidos de las muestras LC 1.5 (o) y LC 3 (□) durante experimentos sucesivos de degradación fotoquímica del gas NO bajo irradiación

Los datos de la figura 4.1.13 muestran que no se produjeron cambios significativos en la eficiencia fotocatalítica en los sucesivos procesos. Además, la alta selectividad del

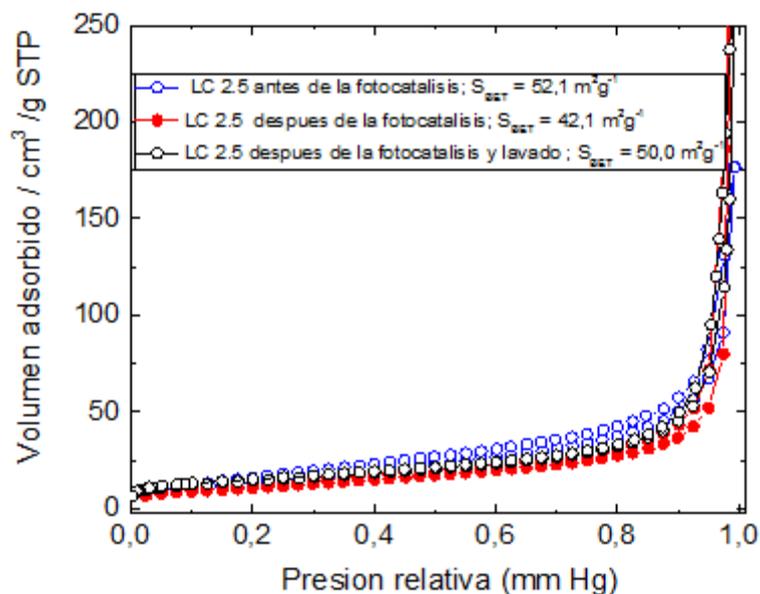


Figura 4.1.16 Isotermas de adsorción de la muestra LC 2.5 antes y después de la fotocatalisis y del lavado de la misma

Por otro lado, se evaluó la potencial capacidad de estos fotocatalizadores para combatir la contaminación urbana de gases NO de manera cualitativa. La Figura 4.1.17 muestra los valores medios diarios de la concentración de gases NO medidos en una ciudad altamente poblada ⁵⁴. Durante las horas del día, la concentración de gases NO aumenta rápidamente después del amanecer y alcanza su nivel máximo entre las 7 y las 12 h de la mañana. En este sentido, hemos demostrado la actividad de la muestra LC3 en un periodo prolongado de 5 horas bajo las condiciones similares de gases NO. Por lo tanto al iniciar una prueba de de-NO_x con una concentración de 150 pbb, la muestra LC3 mostró, una vez más, valores de conversión de gases NO altos y constante en torno al 50% durante este periodo prolongado de irradiación con luz. Por otra parte la selectividad se mantuvo alrededor del 90%.

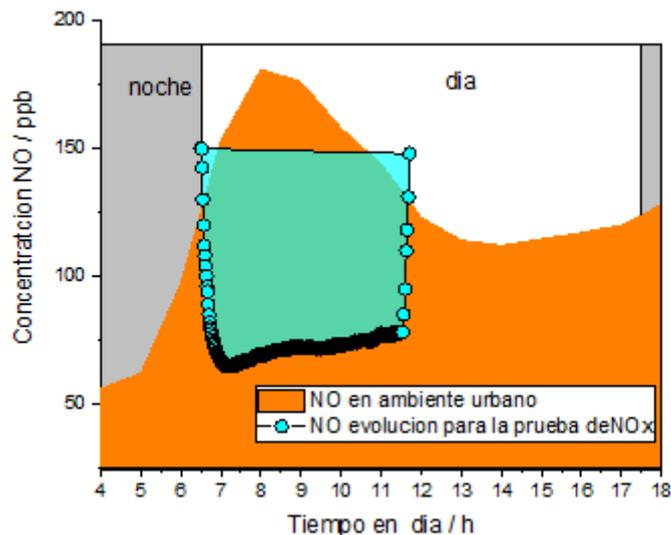


Figura 4.1.17 Patrón de distribución diurno de gas NO en el borde de una carretera urbana (naranja) y perfil de concentración de NO obtenido para la muestra LC3 durante las 5 horas de irradiación de la luz.

Este experimento también fue útil para calcular la formación y deposición de nitratos sobre la superficie de las muestras HDL, como cabe esperar de acuerdo con el mecanismo de oxidación fotocatalítica propuesto. Se ha realizado el balance de masa del nitrógeno durante el proceso de oxidación fotocatalítica en la muestra, teniendo en cuenta la concentración de NO en el gas en la entrada y el caudal del gas. El área integral de la gráfica de NOx corresponde a la cantidad de gases NO transformada a nitratos durante el periodo de radiación ⁴⁹, y se obtuvo 28.10 μg . Este valor es próximo a 27.8 μg obtenido mediante análisis químico de la solución correspondiente al lavado de la muestra LC3. Por otra parte, la muestra LC3 también presentó un buen funcionamiento en el proceso de-NOx en una atmosfera de mayor concentración de gases NO, ya que se obtuvo una eficiencia similar para una concentración de entrada de 600 ppb (Figura 4.1.18).

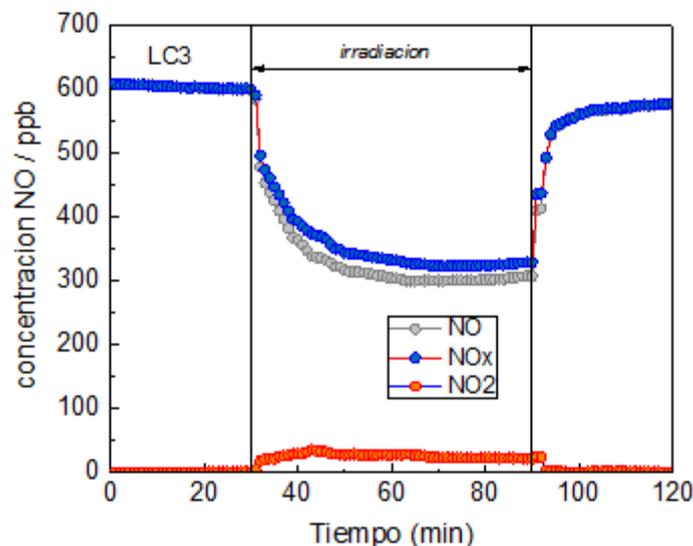


Figura 4.1.18 Perfiles de concentración de gases NO y NO₂ obtenidos durante la fotodegradación (concentración de entrada de 600 ppb) bajo irradiación de luz en la muestra LC 3

Los resultados de esta investigación permiten anticipar la potencial aplicación de los fotocatalizadores ZnAl-CO₃ con estructura de HDL, en la vida real. Como ejemplo, se pueden añadir a los materiales expuestos a la atmosfera en entornos urbanos (materiales de construcción, pinturas, recubrimientos metálicos, etc.) para que actúen eliminando en una proporción elevada los gases NO presentes en el ambiente. Además, como se ha comentado anteriormente, el proceso de lavado permite la regeneración del fotocatalizador, por tanto, el rocío y el agua de la lluvia limpia la superficie de los materiales y permite una continua y permanente reutilización del fotocatalizador.

Además, debido a su capacidad para disminuir altas concentraciones de gases NO, el uso de fotocatalizadores HDL de composición ZnAl-CO₃ podría considerarse para otras aplicaciones⁵⁵, por ejemplo, en dispositivos de limpieza de aire. A partir de estos datos cualitativos se puede decir que la contaminación urbana por gases NO podría potencialmente minimizarse con el uso de estos fotocatalizadores.

4.1.5 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se pone de manifiesto por primera vez, que los compuestos HDL ZnAl-CO₃ estudiados en el presente trabajo, son eficientes en la oxidación fotoquímica del gas NO.

Todas las muestras se prepararon por el método de coprecipitación en concentraciones alta (HC) y baja (LC) de metales.

La fase HDL pura se obtiene en muestras LC para una relación Zn/Al = 1.5-3. Sin embargo, en el caso de las muestras HC para la relación Zn/Al superior a 2, se ha detectado una fase ZnO adicional.

Los espectros FT-IR y los diagramas de DRX de todas las muestras preparadas indicaron la presencia de aniones carbonato en el espaciado interlaminar.

Las características texturales dependieron de las condiciones de las síntesis. Las partículas observadas en el microscopio SEM muestran un hábito en forma de placas hexagonales bien definidas y son más grandes en las muestras HC, mientras que las muestra LC son más pequeñas y con menor grado de cristalinidad. Las partículas más grandes se observan para la relación Zn/Al mayor, mientras que la microestructura de poros fue similar para todas las muestras.

Las muestras LC, debido a su menor cristalinidad presentan valores del área de superficie específica casi el doble que las muestras HC.

Las muestras HDL ZnAl-CO₃ presentan valores de banda gap cercanos a 3.5eV, siendo activos a la luz UV y presentan alta eficiencia de eliminación de gases NO, alrededor del 55%.

La eficiencia fotocatalítica se relaciona con el área superficial de las muestras, siendo mayor en el caso de las muestras LC.

En comparación con el producto de referencia TiO₂ P25, los HDL ZnAl-CO₃ muestran una mayor selectividad (conversión de gases NO directamente a la especie nitrato sin emisión del gas de mayor toxicidad NO₂) para el proceso de-NO_x.

Los fotocatalizadores estudiados mantienen la misma eficiencia y selectividad de eliminación de gases NO durante un periodo de tiempo prolongado y en experimentos con concentraciones altas de gases NO.

La fácil y económica preparación de los HDL ZnAl-CO₃ y los resultados prometedores del proceso de-NO_x obtenidos, abren nuevas e interesantes perspectivas para su uso potencial en la remediación del aire urbano.

4.1.6. Bibliografía

- (1) Agency, E. chemical. ANNEX-2- comments and response to comments on CLH proposal on titanium dioxide, 2017 <https://echa.europa.eu/documents/10162/4fd87a5d-e671-43e4-a3b8-30e51a723107>. Accedido Julio, 2019
- (2) Last, J. A.; Sun, W. M.; Witschi, H. Ozone, NO, and NO₂: Oxidant Air Pollutants and More. *Environ. Health Perspect.* 1994, 102, 179–184.
- (3) Chen, B.; Hong, C.; Kan, H. Exposures and Health Outcomes from Outdoor Air Pollutants in China. *Toxicology* 2004, 198 , 291–300.
- (4) Cormier, S. A.; Lomnicki, S.; Backes, W.; Dellinger, B. Origin and Health Impacts of Emissions of Toxic by-Products and Fine Particles from Combustion and Thermal Treatment of Hazardous Wastes and Materials. *Environ. Health Perspect.* 2006, 114 , 810–817.
- (5) Giannakopoulou, T.; Trapalis, C.; Papailias, I.; Boukos, N.; Liu, Y.; Yu, J.; Todorova, N. Tailoring the Energy Band Gap and Edges' Potentials of G-C₃N₄/TiO₂ Composite Photocatalysts for NO_x Removal. *Chem. Eng. J.* 2016, 310, 571–580.
- (6) Tan, B.; Zhang, X.; Li, Y.; Chen, H.; Ye, X.; Wang, Y.; Ye, J. Anatase TiO₂ Mesocrystals: Green Synthesis, In Situ Conversion to Porous Single Crystals, and Self-Doping Ti³⁺ for Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Removal of NO. *Chem. - A Eur. J.* 2017, 23, 5478–5487.

- (7) Karapati, S.; Giannakopoulou, T.; Todorova, N.; Boukos, N.; Papailias, I.; Dimotikali, D.; Trapalis, C. Novel "Pickering" Modified TiO₂ Photocatalysts with High De-NO_x Efficiency. *Catal. Today* 2017, 287, 45–51.
- (8) Ambrogi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L. Intercalation Compounds of Hydrotalcite-like Anionic Clays with Antiinflammatory Agents - I. Intercalation and in Vitro Release of Ibuprofen. *Int. J. Pharm.* 2001, 220, 23–32.
- (9) Choy, J. H.; Kwak, S. Y.; Park, J. S.; Jeong, Y. J. Cellular Uptake Behavior of [γ -³²P] Labeled ATP-LDH Nanohybrids. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 1671–1674.
- (10) Evans, D. G.; Duan, X. Preparation of Layered Double Hydroxides and Their Applications as Additives in Polymers, as Precursors to Magnetic Materials and in Biology and Medicine. *Chem. Commun.* 2006, 5, 485–496.
- (11) Ulibarri, M. A.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Bruna, F.; Celis, R.; Cornejo, J. Organohydrotalcites as Novel Supports for the Slow Release of the Herbicide Terbutylazine. *Appl. Clay Sci.* 2008, 42, 194–200.
- (12) González, M. A.; Pavlovic, I.; Barriga, C. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) Sorption on Different Layered Double Hydroxides. A Kinetic and Thermodynamic Study and Competing Factors. *Chem. Eng. J.* 2015, 269, 221–228.
- (13) Abdellaoui, K.; Pavlovic, I.; Bouhent, M.; Benhamou, A.; Barriga, C. A Comparative Study of the Amaranth Azo Dye Adsorption/desorption from Aqueous Solutions by Layered Double Hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 2017, 143, 142–150.
- (14) Xiang, X.; Xie, L.; Li, Z.; Li, F. Ternary MgO/ZnO/In₂O₃ Heterostructured Photocatalysts Derived from a Layered Precursor and Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity. *Chem. Eng. J.* 2013, 221, 222–229.
- (15) Tang, Y.; Wang, R.; Yang, Y.; Yan, D.; Xiang, X. Highly Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation Efficiency Based on Triadic Quantum Dot/Layered Double Hydroxide/BiVO₄ Photoanodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 19446–19455.
- (16) He, W.; Wang, R.; Zhang, L.; Zhu, J.; Xiang, X.; Li, F. Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation on a BiVO₄ photoanode Modified with Multi-

Functional Layered Double Hydroxide Nanowalls. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 17977–17982.

(17) Ying, L.; Lu, Z.; Xu, X.; Dongpeng, Y.; Feng, L. Engineering ZnCo-Layered Double Hydroxide Nanowalls toward High-Efficiency Electrochemical Water Oxidation. *RSC Adv.* 2014, No. indicado, 1–8.

(18) Fan, G.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 7040–7066.

(19) Mohapatra, L.; Parida, K. A Review on the Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. *J. Mater. Chem. A* 2016, 4, 10744–10766.

(20) Xu, M.; Wei, M. Layered Double Hydroxide-Based Catalysts: Recent Advances in Preparation, Structure, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1–20.

(21) Carriazo, D.; Del Arco, M.; García-López, E.; Marc, G.; Martín, C.; Palmisano, L.; Rives, V. Zn,Al Hydrotalcites Calcined at Different Temperatures: Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity in Gas-Solid Regime. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2011, 342–343, 83–90.

(22) Bonnet, S.; Forano, C.; De Roy, A.; Besse, J. P.; Maillard, P.; Momenteau, M. Synthesis of Hybrid Organo-Mineral Materials: Anionic Tetraphenylporphyrins in Layered Double Hydroxides. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1962–1968.

(23) Reichle, W. T. Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite). *Solid State Ionics* 1986, 22, 135–141.

(24) Tendeloo, G. Van; Witte, K. De; Cool, P.; Seftel, E. M.; Popovici, E.; Mertens, M.; Vansant, E. F. Zn–Al Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Application. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007, 113, 296–304.

(25) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catal. Today* 1991, 11, 173–301.

(26) I. Crespo C. Barriga, V Rives, M. A. U. Intercalation of Iron Hexacyano Complexes in Zn,Al-Hydrotalcite. *Solid State Ionics* 2002, 101–103, 729–735.

Resultados y Discusión

- (27) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de Estructura Y Reactividad*, 2 Edición.; Oxford University Press, Ed.; Mexico, D.F., 1997.
- (28) Rives, V. *Layered Double Hydroxides Present and Future*; Nova Science Publishers: New York, 2001; Vol. 91.
- (29) Vayssieres, L. Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions. *Adv. Mater.* 2003, 15 , 464–466.
- (30) Miyata, S. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^- , $-Cl^-$, $-ClO_4^-$, Ni^{2+} and Zn^{2+} . *Clays Clay Miner.* 1975, 23 , 369–375.
- (31) Serna, C. J.; White, J. L.; Hem, S. L. Nature of Amorphous Aluminum Hydroxycarbonate. *J. Pharm. Sci.* 1978, 67 , 1144–1147.
- (32) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications*; 1978.
- (33) Labajos F. M. A FT-IR and V-UV Spectroscopic Study of Nickel-Containing Hydrotalcite-Like Compounds, $[Ni_{1-x}Al_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$. 2012, , 37–41.
- (34) Sing K.S.W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57 , 603–619.
- (35) Extremera, R.; Pavlovic, I.; Pérez, M. R.; Barriga, C. Removal of Acid Orange 10 by Calcined Mg/Al Layered Double Hydroxides from Water and Recovery of the Adsorbed Dye. *Chem. Eng. J.* 2012, 213, 392–400.
- (36) Ahmed, A. A. A.; Talib, Z. A.; Bin Hussein, M. Z.; Zakaria, A. Zn-Al Layered Double Hydroxide Prepared at Different Molar Ratios: Preparation, Characterization, Optical and Dielectric Properties. *J. Solid State Chem.* 2012, 191 , 271–278.
- (37) Starukh, G. Photocatalytically Enhanced Cationic Dye Removal with Zn-Al Layered Double Hydroxides. *Nanoscale Res. Lett.* 2017, 12, 2-8.

Resultados y Discusión

- (38) Babakhani, S.; Talib, Z. A.; Hussein, M. Z.; Ahmed, A. A. A. Optical and Thermal Properties of Zn/Al-Layered Double Hydroxide Nanocomposite Intercalated with Sodium Dodecyl Sulfate. *J. Spectrosc.* 2014, 2014, 1-10
- (39) Xu, S.; Pan, T.; Dou, Y.; Yan, H.; Zhang, S.; Ning, F.; Wei, M. Supporting Information for Theoretical and Experimental Study on M II M III -Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalyst toward Oxygen Evolution from Water., 1–9.
- (40) Devahasdin, S.; Fan, C.; Li, K.; Chen, D. H. TiO₂ photocatalytic Oxidation of Nitric Oxide: Transient Behavior and Reaction Kinetics. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2003, 156, 161–170.
- (41) Balbuena, J.; Cruz-Yusta, M.; Sánchez, L. Nanomaterials to Combat NO_x Pollution. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015, 15 , 6373–6385.
- (42) Sugrañez, R.; Balbuena, J.; Cruz-Yusta, M.; Martín, F.; Morales, J.; Sánchez, L. Efficient Behaviour of Hematite towards the Photocatalytic Degradation of NO_x Gases. *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 165 , 529–536.
- (43) Wu, J.; Sato, T.; Qiang, D.; Wei, Y.; Huang, Y.; Yin, S.; Guo, C.; Wang, M. Synthesis of Hierarchically Structured ZnO Spheres by Facile Methods and Their Photocatalytic deNO_x Properties. *J. Hazard. Mater.* 2013, 248–249, 202–210.
- (44) Xia, S. J.; Liu, F. X.; Ni, Z. M.; Xue, J. L.; Qian, P. P. Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalysts for Visible-Light Degradation of Rhodamine B. *J. Colloid Interface Sci.* 2013, 405, 195–200.
- (45) N.I. Sax, R. J. L. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials, 12th ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, 2012.
- (46) Bloh, J.; Folli, A.; Macphee, D. Photocatalytic NO_x abatement: Why the selectivity matters. *RSC Adv.* 2010, 8–10.
- (47) Ma, J.; Wu, H.; Liu, Y.; He, H. Photocatalytic Removal of NO_x over Visible Light Responsive Oxygen-Deficient TiO₂. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118 , 7434–7441.
- (48) Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Karapati, S.; Petridis, D.; Vaimakis, T.; Trapalis, C. Composite TiO₂ /clays Materials for Photocatalytic NO_x Oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 319, 113–120.

Resultados y Discusión

- (49) Katsanaki, A. V.; Kontos, A. G.; Maggos, T.; Pelaez, M.; Likodimos, V.; Pavlatou, E. A.; Dionysiou, D. D.; Falaras, P. Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Oxides on N-F-Doped Titania Thin Films. *Appl. Catal. B Environ.* 2013, 140–141, 619–625.
- (50) Trapalis, A.; Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Boukos, N.; Speliotis, T.; Dimotikali, D.; Yu, J. TiO₂/graphene Composite Photocatalysts for NO_x Removal: A Comparison of Surfactant-Stabilized Graphene and Reduced Graphene Oxide. *Appl. Catal. B Environ.* 2016, 180, 637–647.
- (51) Hernández Rodríguez, M. J.; Pulido Melián, E.; González Díaz, O.; Araña, J.; Macías, M.; González Orive, A.; Doña Rodríguez, J. M. Comparison of Supported TiO₂ Catalysts in the Photocatalytic Degradation of NO_x. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2016, 413, 56–66.
- (52) Todorova, N.; Giannakopoulou, T.; Pomoni, K.; Yu, J.; Vaimakis, T.; Trapalis, C. Photocatalytic NO_x Oxidation over Modified ZnO/TiO₂ Thin Films. *Catal. Today* 2015, 252, 41–46.
- (53) Öztürk, S.; Kiliç, N.; Taşaltın, N.; Öztürk, Z. Z. A Comparative Study on the NO₂ Gas Sensing Properties of ZnO Thin Films, Nanowires and Nanorods. *Thin Solid Films* 2011, 520, 932–938.
- (54) Pandey, S. K.; Kim, K. H.; Chung, S. Y.; Cho, S. J.; Kim, M. Y.; Shon, Z. H. Long-Term Study of NO_x Behavior at Urban Roadside and Background Locations in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 2008, 42, 607–622.
- (55) Andraz Suligoj, A.; Verhov, D. TiO₂ – SiO₂ Films from Organic-Free Colloidal TiO₂ Anatase Nanoparticles as Photocatalyst for Removal of Volatile Organic . *Applied Catalysis B : Environmental.* 2016, 184, 119–131.

4.2. Sistema ZnAlCr-CO₃

4.2.1. Introducción

Uno de los principales inconvenientes que presentan los fotocatalizadores comúnmente utilizados (en base de TiO₂) en el proceso de oxidación fotocatalítica de gases NO, es su reducida capacidad de aprovechar la radiación de luz visible, así como la baja selectividad de-NO_x, que causa la emisión en la atmosfera de las moléculas de NO₂ mucho más tóxicas que el propio NO^{1 2}, y su potencial toxicidad cuando se inhala³. En el capítulo anterior, propusimos el uso de hidróxidos dobles laminares (HDL) como prometedores fotocatalizadores de-NO_x, utilizando Zn como uno de los metales constituyentes de las láminas debido a la alta selectividad y eficiencia de los fotocatalizadores basados en este elemento^{4 5}. En este primer sistema se utilizó HDL ZnAl-CO₃, que al trabajar bajo la luz UV, exhibió una alta eficiencia de remoción de gases NO de aproximadamente el 55% y una gran selectividad del proceso de-NO_x (90%).

En este capítulo se ha estudiado los efectos de la sustitución del catión Al³⁺ por Cr³⁺, con la finalidad de obtener un mayor rendimiento del proceso de oxidación fotocatalítica (de-NO_x) de los gases NO, ampliando el aprovechamiento de luz al rango visible. Se ha estudiado pues, la influencia de la relación Cr/Al en HDL con carbonato (ZnAlCr-CO₃) con una proporción M^{II}/M^{III}=3. Se ha realizado la caracterización de los materiales sintetizados por diferentes técnicas como DRX, espectroscopia FT-IR, ICP masa, TGA, análisis de superficie BET, SEM, y espectroscopia UV-Visible por reflectancia difusa.

4.2.2. Síntesis de muestras

En este capítulo las muestras preparadas han sido:

Hidróxidos dobles laminares con Zn²⁺, Al³⁺ y Cr³⁺ como cationes laminares y CO₃²⁻ como anión interlaminar. Estas muestras han sido sintetizadas con relación molar Zn²⁺/M³⁺ = 3, y diferente proporción de los metales trivalentes Cr³⁺/Al³⁺ = 0, 0.25, 1 e ∞

Resultados y Discusión

Se han utilizado los siguientes reactivos:

Zn(NO₃)₂ · 6H₂O de Panreac

Al(NO₃)₃ · 9 H₂O de Panreac

Cr(NO₃)₃ · 9 H₂O de Panreac

NaOH de Panreac

Na₂CO₃ de Panreac

Todas las muestras se prepararon por el método de coprecipitación a pH constante. Para la preparación de las muestras ZnAlCr-CO₃ HDL se utilizaron 100 ml de disoluciones a concentraciones de 0.15 M de Zn(NO₃)₂·6H₂O y 0.5M de solución de metal trivalente. Para ello se prepararon disoluciones con concentraciones de 0.04, 0.025 y 0 M de Al(NO₃)₃·9 H₂O y 0.01, 0.025 y 0.05 M de Cr(NO₃)₃·9H₂O respectivamente para alcanzar las relaciones Cr/Al propuestas. Estas se dejaron caer lentamente sobre 100 ml de una disolución con una concentración 1M Na₂CO₃, bajo agitación vigorosa, a temperatura ambiente. El pH se mantuvo a 10 goteando una disolución de NaOH 2M. Las suspensiones así obtenidas se mantuvieron en agitación durante 1 hora y luego se dejaron reposar durante 24 horas, se centrifugaron y se lavaron tres veces con agua destilada, dejándola secar en estufa durante 24 horas a 60 °C. Las muestras fueron nombradas ZnAl, ZnACr 0.25, ZnACr1, ZnCr.

4.2.3. Caracterización de las muestras

4.2.3.1. Difracción de rayos X

En la figura. 4.2.1 se muestran los difractogramas de las muestras ZnAl, ZnAlCr 0.25, ZnAlCr1 y ZnCr.

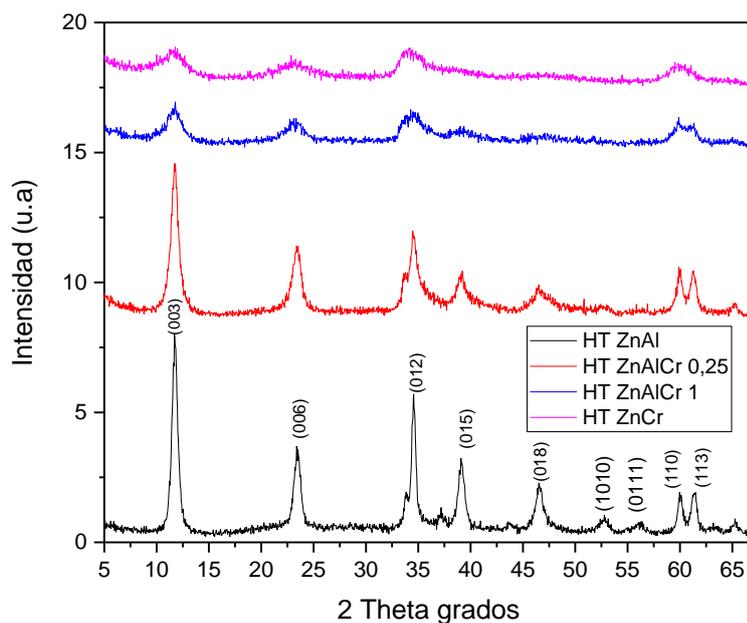


Figura 4.2.1 Difractogramas de las muestras ZnAl, ZnAlCr 0.25, ZnAlCr 1 y ZnCr.

En todos los casos los difractogramas de rayos X de las muestras sintetizadas se corresponden con compuestos laminares tipo hidrotalcita con simetría romboédrica 3R. La formación de este tipo de material se confirma por la presencia de los planos basales (00*l*), con sus correspondientes valores asignados en base a una celda unidad hexagonal por analogía con el difractograma de $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (38-0486; JCPDS, 1995) y confirmados por otros autores para muestras de HDL similares ⁶. Los difractogramas incluidos en la Figura 1 correspondientes a los sistemas ZnAlCr-HDL son similares e indican que el método de coprecipitación permite la obtención de los sistemas con los tres metales en las láminas para las relaciones $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}^{3+} = 0.25$ y 1. Sin embargo, las líneas de reflexión son de baja intensidad y anchas en comparación con el sistema ZnAl- CO_3 HDL, que se discutió en el capítulo anterior ⁷, lo que indica una disminución de la cristalinidad de las muestras al introducir el Cr^{3+} en las láminas, de igual forma para la muestra ZnCr. Esto podría atribuirse a un factor importante a tener en cuenta que es el pH de la disolución en el método de síntesis. El pH =10 utilizado se controló mediante la adición de disolución de NaOH, sin embargo, en el caso de las muestras con Cr^{3+} , dado el mayor carácter ácido de la disolución con Cr^{3+} , la homogeneidad de

Resultados y Discusión

la disolución es más difícil de conseguir y esto puede ser determinante en las características texturales de las muestras. En cualquier caso, la presencia de Cr^{3+} en las láminas da lugar a una disminución de la cristalinidad del HDL obtenido.

En la tabla 4.2.1 se muestran los índices de Miller y los espaciados basales de las muestras ZnAlCr-CO_3 HDL.

Tabla 4.2.1 Valores de los índices de Miller y sus correspondientes espaciados (\AA) observados en el difractograma de rayos X de las muestras ZnAl y ZnAlCr

hkl	Referencia (*)	ZnAl	ZnAlCr 0.25	ZnAlCr 1	ZnCr
003	7.59	7.61	7.59	7.58	7.74
006	3.800	3.758	3.790	3.810	3.83
012	2.593	2.588	2.595	2.660	2.630
015	2.299	2.283	2.290	2.303	2.340
018	1.946	1.930	1.943	1.949	1.980
110	1.538	1.528	1.539	1.540	1.557
113	1.507	1.499	1.509	1.510	1.529

(*) 38-0486; JCPDS, 1995

A partir de las posiciones de los planos hkl (003) y (006) de la Tabla I se han obtenidos los parámetros de celda unidad, $c = 22.8$, 22.76 , 22.8 y 23.1 \AA para las muestras ZnAl, ZnAlCr0.25, ZnAlCr1 y ZnCr, respectivamente.

Se ha demostrado ^{8 9} que los factores que influyen en el parámetro c son: el grosor de las láminas de octaedros, el tamaño del anión y la fuerza de atracción electrostática entre las distintas láminas, mientras que el parámetro a depende principalmente del tamaño de los octaedros de cationes. En general, se obtiene un ligero aumento del espaciado interlaminar con el aumento del contenido de Cr^{3+} , debido al mayor tamaño del ión Cr^{3+} respecto al de Al^{3+} y por tanto del espesor de la lámina. La densidad de carga disminuye ligeramente al aumentar la relación $\text{Zn}^{2+}/\text{M}^{3+}$ dando lugar a una menor atracción entre las láminas de hidroxilos y el anión interlaminar justificando un ligero

aumento del parámetro c . El tamaño del anión es el mismo en todas las muestras por tanto no afecta al valor del espaciado interlaminar.

En general, se obtiene un ligero aumento del espaciado interlaminar con el aumento del contenido de Cr^{3+} , debido al mayor tamaño del ión Cr^{3+} respecto al de Al^{3+} y por tanto del espesor de la lámina.

La posición del plano (110) nos permite obtener el valor del parámetro $a = 2d_{(110)}$. Los valores obtenidos son 3, 3, 3.02 y 3.06 Å, para las muestras ZnAl, ZnAlCr0.25, ZnAlCr1 y ZnCr, respectivamente. También se observa un ligero aumento en el valor de a con el aumento del contenido de Cr^{3+} en las láminas.

4.2.3.2. Análisis químico elemental

En la tabla 4.2.2 se han incluido los resultados del análisis químico realizado para las muestras estudiadas, expresados como porcentaje en peso, así como la relación atómica para los elementos metálicos constituyentes.

Tabla 4.2.2 Resultados de análisis químico de las muestras ZnAlCr

Muestra	% Wt			Relación molar	
	%	%	%	Zn/M ^{III}	Cr/Al
	Zn	Al	Cr		
HT ZnAl	44.90	5.8	-	3.2	-
HT ZnAlCr 0.25	44.21	4.64	2.24	3.1	0.2506
HT ZnAlCr 1	42.57	2.73	5.33	3.3	1.01
HT ZnCr	41.42	-	9.97	3.3	-

La relación obtenida en la muestra ZnAl es similar al de la disolución de partida. A medida que aumenta la cantidad de cromo, la relación molar Zn/M^{3+} aumenta

ligeramente lo que indica una menor coprecipitación de los metales trivalentes. Sin embargo estos cambios no son importantes y podemos considerar que se mantiene constante la relación M^{2+}/M^{3+} durante la síntesis de los HDL.

En la Tabla 4.2.3 se incluyen las fórmulas propuestas para las muestras HDL originales seleccionadas, calculadas a partir de la proporción atómica $Zn^{2+}/(Al^{3+} + Cr^{3+})$ junto con el agua de hidratación calculada por medio de la pérdida de peso en el análisis termogravimétrico (ATG) que se indicará más adelante. También se asume que los aniones carbonatos compensan la carga positiva de los cationes M^{3+} . Según estos análisis, no se observa correlación entre el número de moléculas de agua y la cantidad de Cr^{3+} en la interlámina. Los valores experimentales son ligeramente superiores a los teóricos, estos se calcularon con la fórmula propuesta por Miyata (1975) y utilizada en el sistema ZnAl del capítulo 4.1. Las diferencias observadas pueden ser debidas a las condiciones de secado y conservación de las muestras

Tabla 4.2.3 Formulas aproximadas propuestas para las distintas muestras ZnAlCr

Muestra	Fórmula propuesta	H ₂ O (exp)	H ₂ O(teor)
ZnAl	$[Zn_{0.76}Al_{0.24}(OH)_2](CO_3)_{0.11}$	0.67	0.75
ZnAlCr 0.25	$[Zn_{0.76}Al_{0.19}Cr_{0.04}(OH)_2] \cdot (CO_3)_{0.12}$	0.64	0.75
ZnAlCr 1	$[Zn_{0.76}Al_{0.12}Cr_{0.12}(OH)_2] \cdot (CO_3)_{0.11}$	0.67	0.79
ZnCr	$Zn_{0.77}Cr_{0.23}(OH)_2 \cdot (CO_3)_{0.12}$	0.64	0.98

4.2.3.3. Espectroscopia de Infrarrojo

En la figura 4.2.2 se incluyen los espectros FT-IR para las muestra ZnAl y ZnAlCr. Los espectros son similares al de las muestras anteriormente estudiadas con estructura tipo hidrotalcita.

Las posiciones de las bandas registradas y la asignación a los modos normales de vibración correspondientes se encuentran recogidas en la tabla 4.2.4.

Tabla 4.2.4 Posiciones (cm^{-1}) de las bandas registradas en los espectros IR de las muestras ZnAl y ZnAlCr

Asignación	ZnAl	ZnAlCr0.25	ZnAlCr 1	ZnCr
$\nu_{\text{O-H}}$	3452	3440	3421	3373
$\nu_{\text{H-O-H}}$	1648	1647	1639	1629
$\nu_3(\text{CO}_3)$	1364	1359	1354	1355
$\nu_1(\text{CO}_3)$	-	1060	1055	1061

Todas las muestras presentan una banda ancha centrada en torno a $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tensión de los grupos -OH , tanto de las laminas como de las moléculas de agua de las interláminas. Esta banda tiende a ser menos intensa y se desplazan a frecuencias menores a medida que se sustituye el Al^{+3} por Cr^{3+} en la composición de las muestras. Una explicación puede deberse al hecho de que el Cr^{+3} es un elemento más pesado que desplazará la posición de la banda a frecuencias menores¹⁰, y por otra parte, al ser más parecida la vibración del enlace Cr-O-H a la frecuencia de vibración del enlace Zn-O-H , dará lugar a que la banda global sea mas estrecha.

La banda en torno a $1620\text{ -}1640\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la vibración de deformación angular de la molécula de agua, indica así mismo la presencia de puentes de hidrogeno¹¹. No se observan variaciones importantes en esta zona para las diferentes muestras, el hecho de que sufra pocas modificaciones al introducir Cr^{3+} en las láminas confirman que los enlaces por puente de hidrogeno no varían apreciablemente.

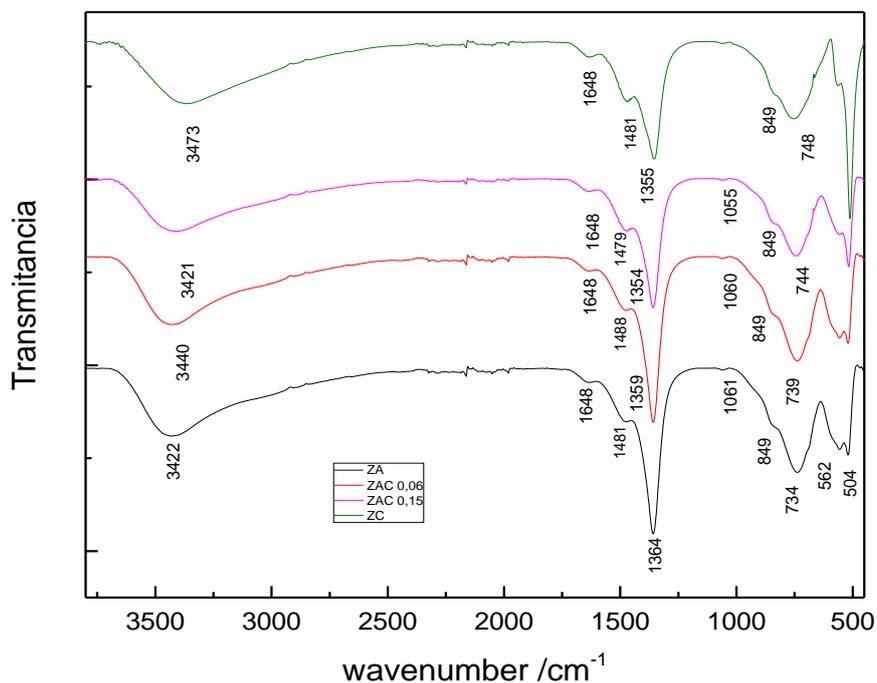


Figura 4.2.2 Espectros infrarrojos de las muestras ZnAl y ZnAlCr

En lo que respecta al anión carbonato, en todas las muestras se registra la banda correspondiente al modo ν_3 que aparece desdoblada a 1540 y 1364 cm^{-1} , lo que concuerda con la disminución de simetría del anión en el entorno de la interlámina, con respecto al ión libre. La frecuencia de vibración a 1543 cm^{-1} puede deberse a una interacción mono o bidentada del anión con la lamina ¹².

En la zona de baja frecuencia aparecen bandas correspondientes a los modos de vibración de la red M-O. Puede observarse como se produce un desplazamiento de las bandas a frecuencia menores que hacen que las bandas se estrechen a medida que se introduce Cr^{3+} en las laminas, debido al aumento de la masa al sustituir Al^{3+} por Cr^{3+} .

4.2.3.4. Análisis termogravimétrico

En la figura 4.2.3 se muestran las curvas termogravimétricas de las muestras ZnAl y ZnAlCr originales, se observan diferentes etapas de pérdidas de peso a medida aumenta

Resultados y Discusión

la temperatura. Desde temperatura ambiente hasta 180° C aparece la primera pérdida de peso que se adscribe a la pérdida de agua fisisorbida e interlaminar. A valores de temperaturas entre 180 y 300 ° C se produce la descarboxilación de las láminas debido a la pérdida del anión carbonato interlaminar y liberación de agua formada a partir de los grupos OH⁻. Esta pérdida tiene lugar en 3 etapas que solapan como consecuencia de las diferentes interacciones de los grupos OH⁻ con los cationes Zn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺ produciéndose el colapso de la estructura laminar con la formación de los respectivos óxidos mixtos de Zn, Al y Cr. En la tabla 4.2.5 se recogen los porcentajes de pérdida de peso de cada etapa. La primera etapa correspondiente a la pérdida de agua que se comentó anteriormente. Se observa que la introducción de Cr³⁺ en las láminas da lugar a un porcentaje de pérdida de peso total menor con respecto a la muestra ZnAl, como consecuencia de la mayor masa del Cr. En las muestras con Cr se observa un desplazamiento de las distintas etapas de la descomposición a partir de 200 °C a temperaturas mas alta, a medida que aumenta el contenido de cromo respecto a la de ZnAl debido a la presencia del metal de transición, por su poder polarizante mayor¹³.

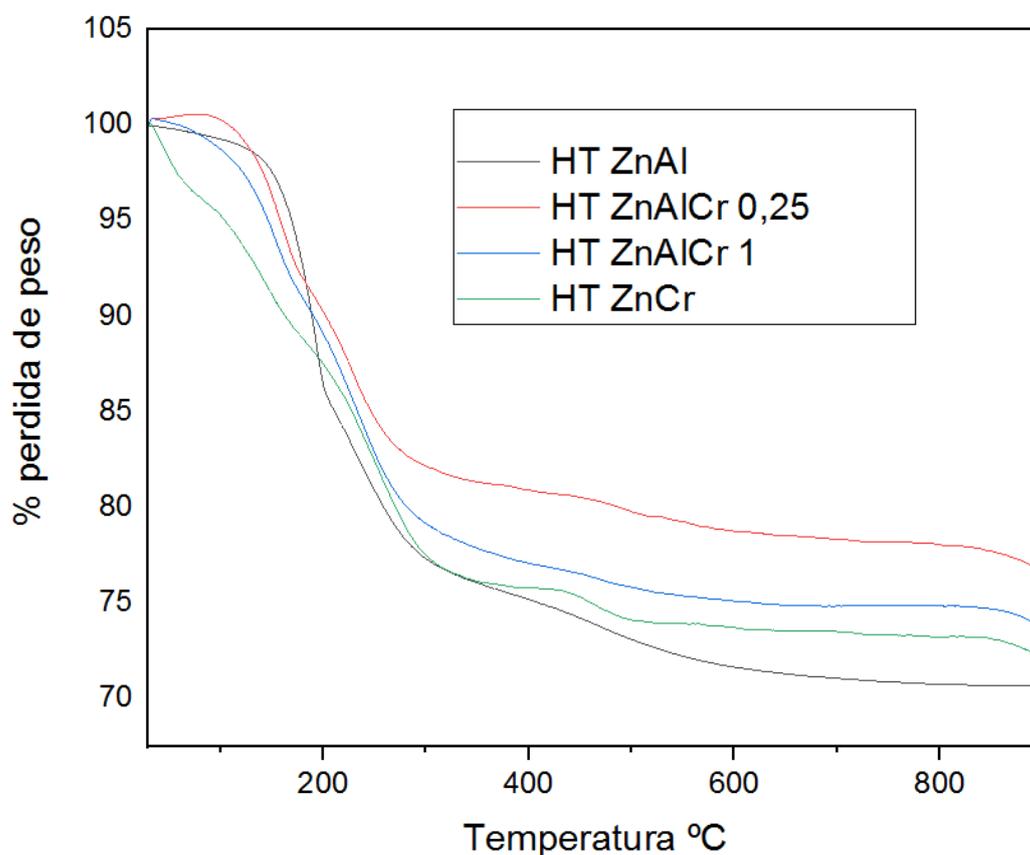


Figura 4.2.3 Diagrama de análisis termogravimétrico (ATG) de las muestras ZnAl y ZnAlCr

Tabla 4.2.5 Valores de % de pérdida de peso correspondiente a las diferentes etapas de la descomposición térmica de las muestras ZnAl y ZnAlCr

Rango de temperatura (°C)	% pérdida de peso			
	ZnAl	ZnAlCr 0.25	ZnAlCr 1	ZnCr
30 a 180°C	7.3	7.99	9.05	11.17
180 a 300°C	15.34	9.87	11.81	11.34
300 a 900°C	6.68	5.57	5.43	5.32
% total	29.38	25.23	25.29	27.83

4.2.3.5. Microscopia electrónica de barrido

En la figura 4.2.4 se incluyen las fotografías de microscopia electrónica de barrido de las muestras HDL de ZnAl y ZnAlCr. Las imágenes muestran aglomerados de partículas de baja cristalinidad de acuerdo con los datos de difracción de rayos X. Aunque algunas partículas aparecen como láminas pseudo hexagonales redondeadas, es evidente que la cristalización disminuye con la presencia y el aumento de la cantidad de cromo en las fórmulas químicas. Además, la presencia de las láminas pseudo hexagonales es menor en las muestras ZnAlCr 0.25 y ZnAlCr1, estando ausente en la muestra ZnCr que está constituida por agregados de nanopartículas sin forma definida.

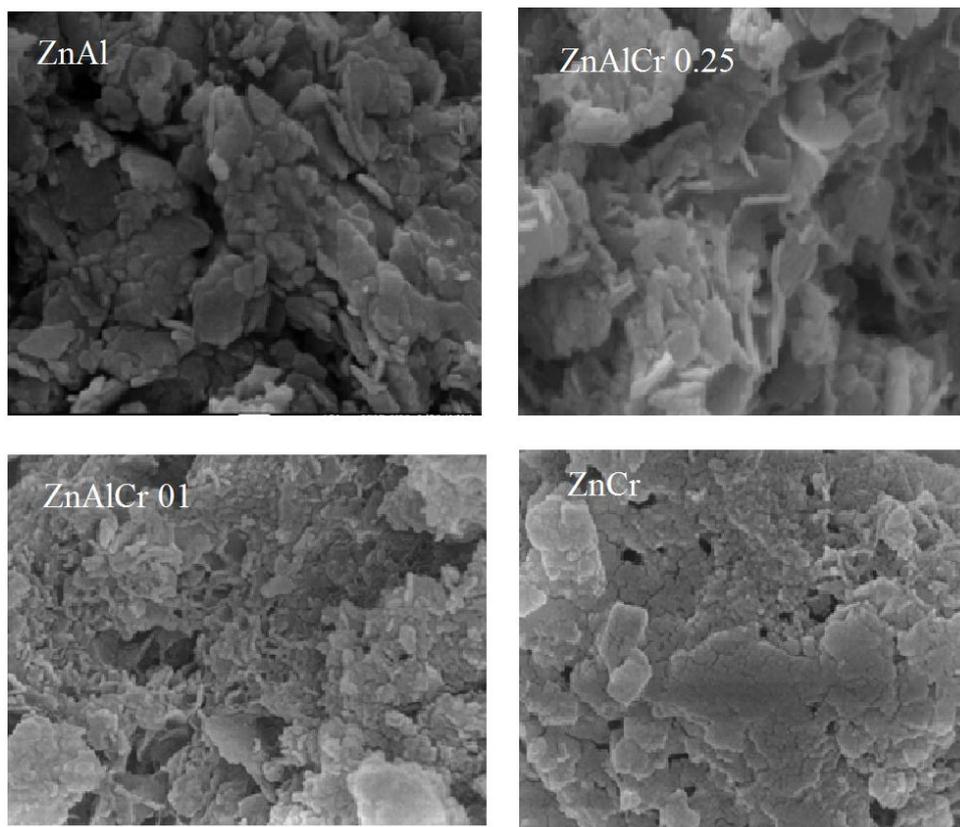


Figura 4.2.4 Imágenes SEM de las muestras ZnAl, ZnAlCr0.25, ZnAlCr1 y ZnCr

4.2.3.6. Superficie específica y porosidad

Se ha llevado a cabo las isotermas de adsorción- desorción de nitrógeno a 77° K de las muestras ZnAl-CO₃ y ZnAlCr-CO₃ las cuales se incluyen en la Figura 4.2.5. Los valores de superficie específica, y diámetros, y volumen de poros se incluyen en la Tabla 4.2.6.

Tabla 4.2.6 Superficie específica, tamaño de poro y volumen de poro de las muestras ZnAl, ZnAlCr y ZnCr

Muestras	Superficie BET (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro cm ³ /g
ZnAl	76	26 nm	0.5
ZnAlCr 0.25	87	23 nm	0.5
ZnAlCr 1	108	13 nm	0.5
ZnCr	112	11 nm	0.5

Resultados y Discusión

La forma de las isothermas corresponde al tipo II, según la clasificación de la IUPAC¹⁴ característica de los procesos de adsorción en materiales no porosos o macroporoso, con una contribución de tipo IV, similares a los obtenidos para las muestras HDL con ZnAl-CO₃^{15 7}. A una presión relativa alta, $P / P_0 > 0,8$, las isothermas exhiben un bucle de histéresis H1, lo que sugiere la presencia de mesoporos. El bucle H1 es característico de los aglomerados dispuestos de una manera uniforme y una conectividad de poro fácil¹⁵.

El tipo de histéresis H3 se relaciona con la presencia de mesoporos, como se deduce de los datos que se incluyen los recuadros de la figura 4.2.5 El aumento del contenido de cromo en las muestras de HDL, produce cambios en la morfología de las mismas y modificando la estructura de poros. El ciclo de histéresis tipo H3 se observa normalmente en agregados de partículas con forma de platos, dando lugar a poros estrechos en forma de rendijas, que cambia gradualmente al tipo H4. Además, se observa un aumento en la cantidad de mesoporos (tamaño <20 nm) con el contenido de cromo en las muestras (Tabla 4.2.6).

Los valores de las áreas superficiales específicas determinadas por el método BET se incluyen en la tabla 4.2.6. Se observa un aumento del área superficial específica con la presencia y el aumento de la proporción de cromo en las muestras, para la muestra ZnCrse produce un aumento de la S_{BET} (112 m²/g) de aproximadamente el 50 % respecto a la muestra ZnAl (Figura 4.1.5). Estos resultados están de acuerdo con la menor cristalinidad observada en las muestras con cromo, como se dedujo de los datos de DRX (Figura 4.2.1) y de las imágenes de SEM (Figura 4.2.4).

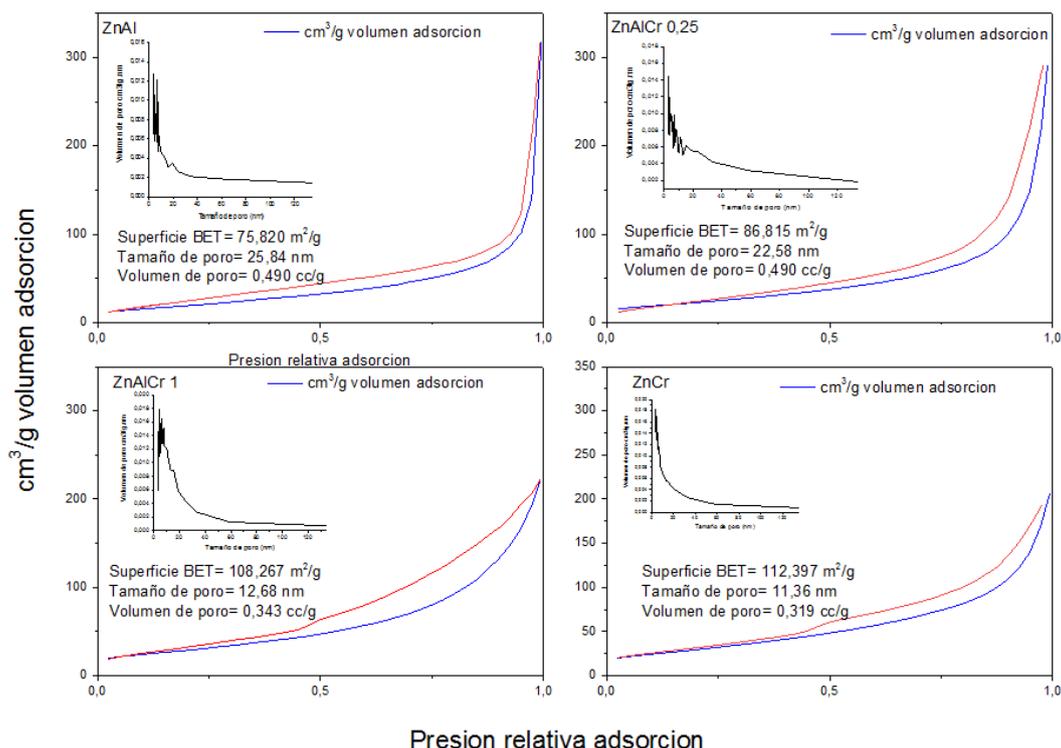


Figura 4.2.5 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras ZnAl y ZnAlCr y ZnCr

4.2.3.7. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa

Los correspondientes espectros UV-Visibles de las muestras ZnAl y ZnAlCr se muestran en la figura 4.2.6. El espectro obtenido para la muestra ZnAl es el esperado para una muestra de HDL de ZnAl-CO₃^{16 17}. A medida que los iones Al³⁺ son remplazados por Cr³⁺, la intensidad de la absorción aumenta y aparecen bandas características de los metales de transición.

El Cr³⁺ es un ión de configuración d³, para el que en un entorno octaédrico, como se puede considerar en una primera aproximación que es el de los cationes en la lámina de brucita, caben esperar tres transiciones permitidas por el spin: desde el estado fundamental ⁴A_{2g}(F) a los estados excitados ⁴T_{2g}(F), ⁴T_{1g}(F), ⁴T_{1g}(P) y que se denominan υ₁, υ₂ y υ₃ respectivamente.

Las bandas de HDL ZnAlCr-CO₃ que aparecen a 410 y 570 nm¹⁸ se corresponden con las transiciones ⁴A_{2g}(F) → ⁴T_{1g}(F) y ⁴A_{2g}(F) → ⁴T_{2g}(F), respectivamente¹⁹. La incorporación de iones de Cr³⁺ en la estructura de HDL da como resultado un aumento

de la absorción de la luz visible de acuerdo con el mayor contenido de Cr^{3+} en las muestras

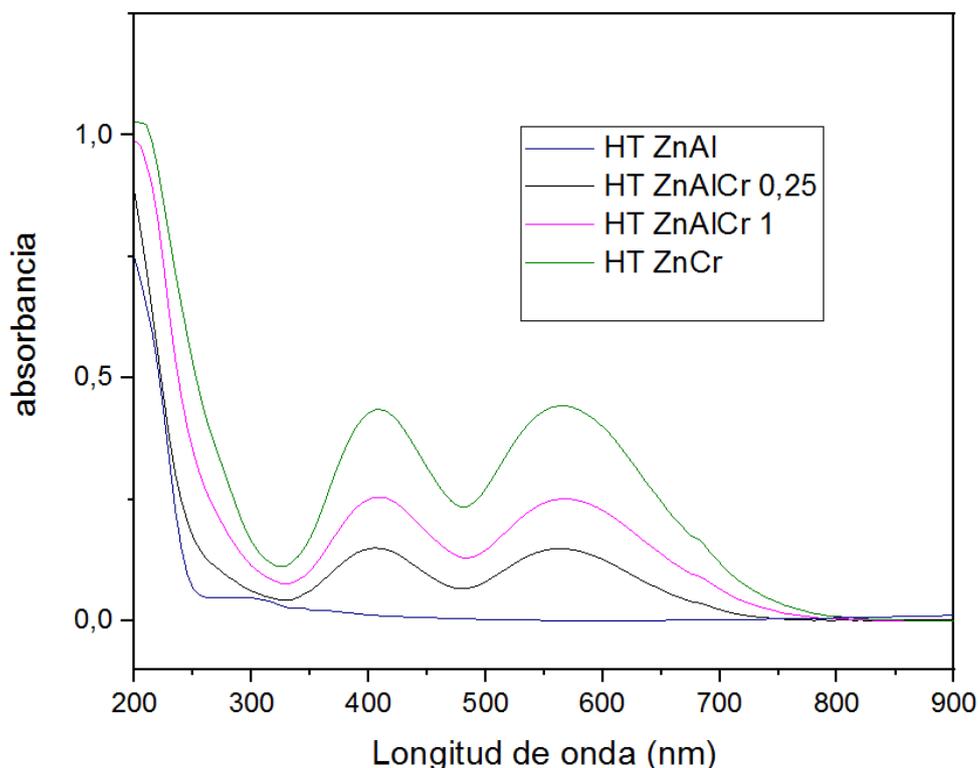


Figura 4.2.6 Espectro de absorción de reflectancia difusa de las muestras ZnAl, ZnAlCr y ZnCr

4.2.4. Prueba fotocatalítica de-NOx de las muestras

En este apartado se estudia la capacidad catalítica de las muestras HDL preparadas con diferentes cantidades de cromo en las láminas. Al igual que en el capítulo anterior, la oxidación fotoquímica del gas NO utilizando muestras de ZnAlCr puede atribuirse a la oxidación completa de las moléculas de NO a especies de nitrato, bajo la radiación solar (Ecuación 4.1-4.7).

Tal como se observa en la figura 4.2.7, las experiencias de la actividad fotocatalítica se realizaron durante los primeros 30 minutos en ausencia de luz, la concentración de gases NO permanece constante, lo que indica que no hay interacción físico-química con el fotocatalizador. Sin embargo, una disminución repentina de la concentración de NO ocurre en el momento en que se enciende la lámpara. Bajo la irradiación de la luz, la

Resultados y Discusión

eliminación de gases NO aumenta rápidamente con el tiempo hasta 60 minutos y posteriormente se mantiene un valor constante, lo que indica el logro de una actividad estable de fotooxidación. El proceso fotoquímico se detiene cuando se apaga la iluminación.

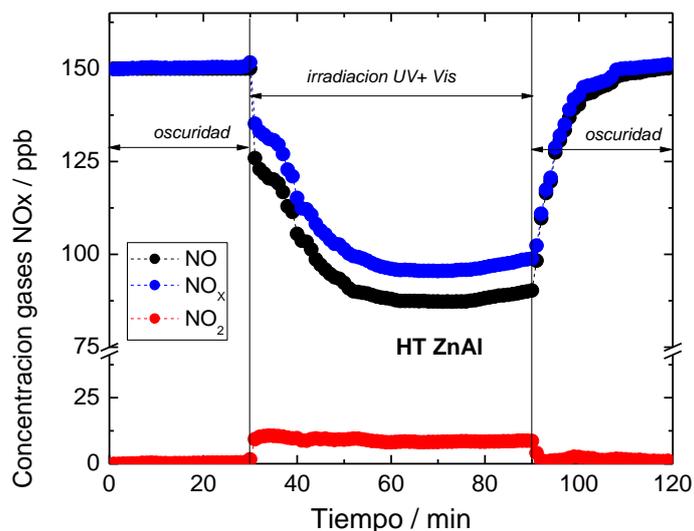


Figura 4.2.7 Evolución de la concentración de los gases NOx durante el experimento de actividad fotocatalítica con luz UV-Visible de la muestra ZnAl

Como se indicó en el capítulo anterior, una vez que las partículas de HDL son activadas por la luz, se producen pares de cargas móviles (e^- y h^+) que inician las reacciones que conducen a la oxidación progresiva del gas NO .

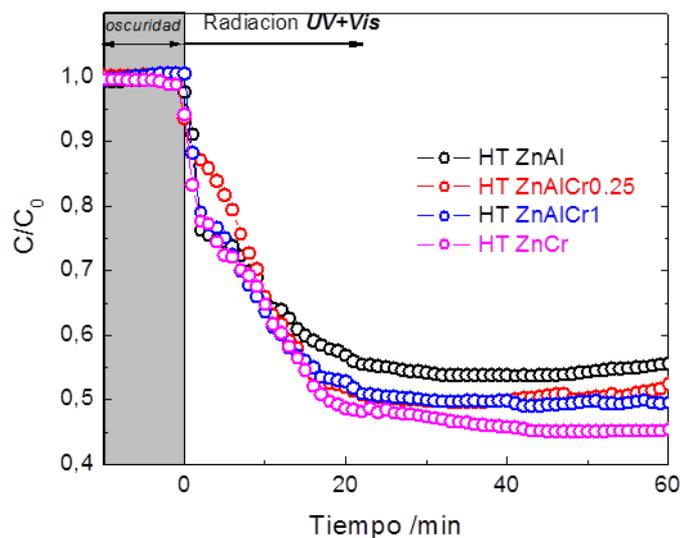


Figura 4.2.8 Variación relativa de la concentración C/C_0 de NO para las muestras ZnAl, ZnAlCr0.25, ZnAlCr1 y ZnCr durante el experimento de actividad fotocatalítica bajo la acción de luz UV+Visible

Como se muestra en la figura 4.2.8, a medida que el contenido de cromo aumenta en la muestra de HDL, se obtuvieron mejores eficiencias de eliminación de NO, obteniéndose un valor del 55% para la muestra de ZnCr en comparación con el del 44% para la muestra de ZnAl.

Por otra parte, en la Figura 4.2.9 se muestra la evolución de los valores de concentración de NO_2 , donde se puede ver que se genera una cantidad similar de moléculas de NO_2 durante el experimento, aproximadamente 8 ppb, independientemente del fotocatalizador utilizado.

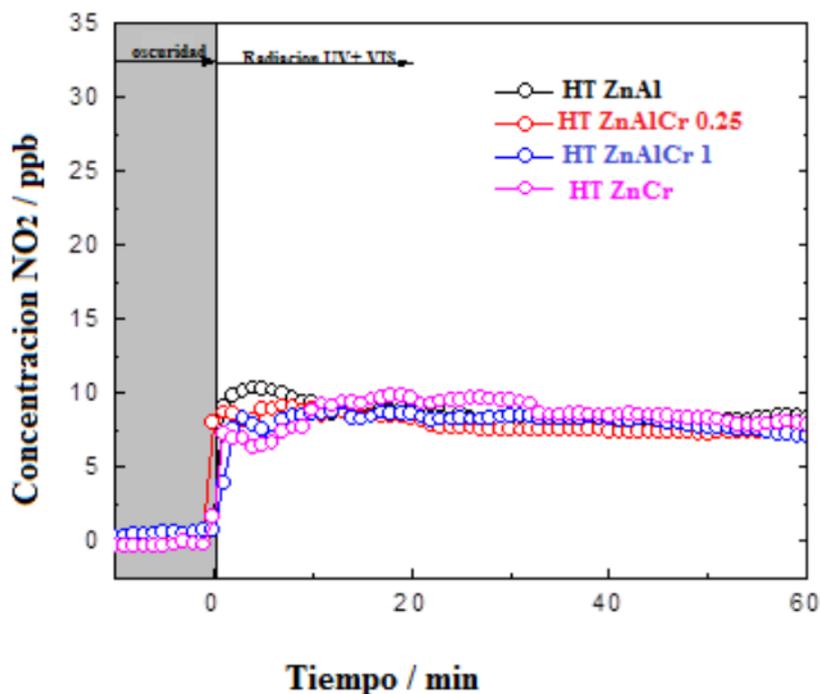


Figura 4.2.9 Perfil de la concentración de gas NO₂ medidos bajo irradiación UV-Vis utilizando las muestras ZnAl, ZnAlCr0.25, ZnAlCr1 y ZnCr

El gas NO₂ aparece como un intermedio durante la oxidación fotoquímica de NO²⁰, que debe evitarse porque es mucho más peligroso que el NO²¹. Teniendo en cuenta los valores anteriores, la selectividad del proceso de-NO_x (S) se estima en alrededor del 90% para todos los fotocatalizadores estudiados en el presente trabajo, un valor excepcional con los recogidos en la bibliografía para los últimos fotocatalizadores de-NO_x estudiados^{22 23 24 25}.

La mejora en el comportamiento fotoquímico de-NO_x en las muestras ZnAlCr debe estar relacionado con los cambios inducidos por la presencia de los iones Cr³⁺ en el HDL. Cabe destacar que la muestra ZnCr que presenta mayor contenido de cromo y el valor más alto de superficie específica, exhibió el mejor rendimiento en la eliminación de gases NO. El aumento de la superficie específica de las muestras que contienen Cr³⁺ respecto a las de ZnAl, permite un acceso más fácil de las moléculas del gas a los centros fotoactivos, dando como resultado un proceso fotoquímico más eficiente. Por otro lado, debido a la presencia de iones Cr³⁺, la activación de la luz visible fue altamente relevante para la actividad fotoquímica de de-NO_x.

Resultados y Discusión

En la Figura 4.2.10 se muestra la eliminación de NO, valores relativos de C/C_0 , medida para las muestras solo bajo luz visible ($\lambda > 410$ nm). La respuesta obtenida para la muestra ZnAl es muy pobre y se debe a que la absorbancia en esta zona de espectro es muy baja de acuerdo con lo observado en los espectros de UV-Vis correspondientes, donde se observa una pequeña cola entre 400 y 450 nm (Figura 4.2.6). Sin embargo, para las muestras restantes la eliminación de NO aumentó con el contenido de cromo. Esto es indicativo de que, bajo luz visible, los centros de cromo son los responsables de la absorción de luz y el proceso de oxidación fotoquímica. El bajo índice de eliminación de NO encontrado, entre el 10 y el 15 % después de 60 minutos de irradiación de la luz visible, es razonable y está en concordancia con el bajo contenido de cromo en las muestras, este se situó en el rango 2.2-10 % en peso para el sistema ZnAlCr, mientras que el contenido de Zn fue de 41.4-44.9 % en peso (Tabla 4.2.2).

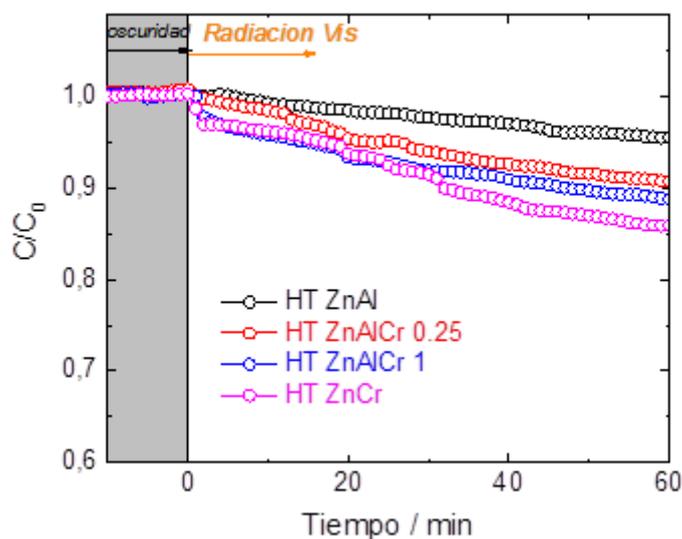


Figura 4.2.10 Evolución de la concentración relativa C/C_0 de NO con el tiempo para las muestras ZnAl, ZnAlCr0.25 y ZnAlCr1 y ZnCr durante el experimento de actividad fotocatalítica bajo la acción de luz Visible.

La muestra ZnCr se sometió a experiencias de irradiación a tiempos más largos que en experiencias anteriores y su posterior reutilización. Esta muestra se eligió para este estudio debido a su interés práctico, ya que es la que exhibió la mejor eliminación fotoquímica de NO. La figura 4.2.11 muestra los cambios en la concentración de óxidos de nitrógeno medidos durante la prueba fotocatalítica cuando el tiempo de irradiación se prolonga durante seis horas. Este período de tiempo se seleccionó por similitud a los

valores medios diurnos de concentración de NO en una ciudad altamente poblada que alcanzan su nivel máximo entre las 6.00 y las 12.00 de la mañana ²⁶.

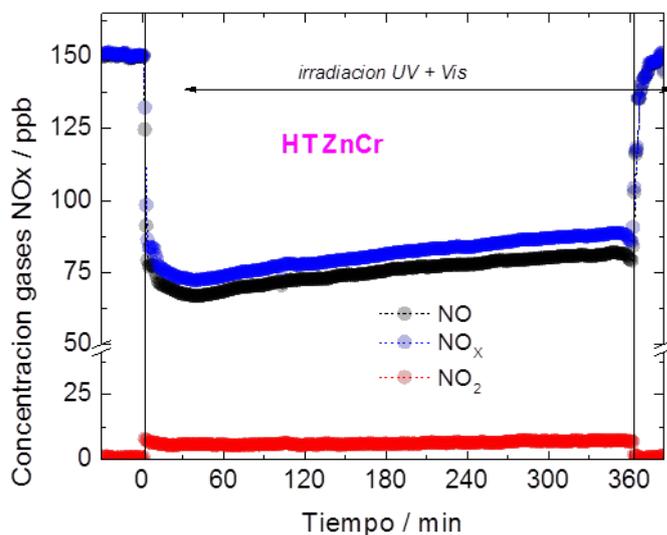


Figura 4.2.11 Evolución de la concentración de gases NOx durante el experimento de actividad fotocatalítica con el tiempo en la muestra ZnCr.

Se observa que la eliminación de NO es mayor en los primeros 60 minutos y posteriormente disminuye lentamente con el tiempo hasta alcanzar un valor del 47% de eficacia de eliminación al final del experimento. Merece destacar que solo se detecta 8 ppb de la concentración de NO₂ durante toda la prueba, que confirma la alta selectividad inherente a estos fotocatalizadores de HDL ⁷. La ligera disminución de la eficiencia de eliminación de NO con el tiempo podría estar relacionada con el hecho de que las especies nitrato formadas, como producto final de la oxidación de NO, se depositen en la superficie del catalizador y apantallen los centros fotoactivos. De hecho, esta disminución de la eficiencia aumenta cuando la prueba fotocatalítica se realiza varias veces sucesivas en la misma muestra, aumentando así la cantidad de especies nitratos.

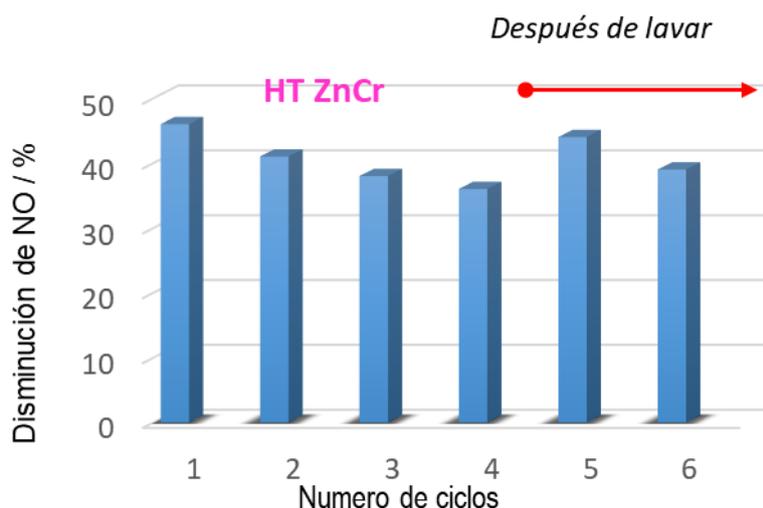


Figura 4.2.12 Evolución de la eliminación de NO con el número de ciclos durante el experimento de actividad fotocatalítica de la muestra ZnCr.

La Figura 4.2.12 muestra el porcentaje de eliminación de NO obtenido en ensayos repetitivos y consecutivos, realizados con la muestra ZnCr, siendo el fotocatalizador irradiado durante seis horas en cada ensayo. La eficiencia disminuye en cada ciclo, probablemente, debido a la acumulación de nitrato en la superficie del fotocatalizador. Con objeto de eliminar de la superficie de las partículas las especies nitratos la muestra se lavó con agua milli-Q (se filtró, se recogió y se secó) después del cuarto ciclo. A partir del proceso de lavado, en los ciclos 5 y 6, se observa que recupera el rendimiento fotocatalítico inicial. Estas pruebas garantizan la reutilización del fotocatalizador ZnCr después de realizar las experiencias en tiempos largos y muestran un índice de eliminación de NO promedio de alrededor del 40%.

Los resultados comentados anteriormente se entienden mejor cuando se considera el mecanismo fotoquímico correspondiente. La oxidación fotoquímica de las moléculas de NO, un proceso complejo que involucra varios pasos y especies intermedias^{27 20}, se considera transcurre mediante un mecanismo similar al propuesto en varias publicaciones sobre fotocatalizadores NOx como TiO₂, Fe₂O₃, ZnO, CN entre otros^{20 28 29 30}, que se comentó en el capítulo 4.1 (ecuaciones 4.1-7)

El proceso de oxidación fotoquímica se inicia cuando las partículas de HDL absorben la luz. Una vez que el fotocatalizador recibe la energía del fotón (ecuación 4.1), se inicia la transferencia de electrones desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Por lo tanto, los pares de cargas móviles (e^- y h^+) alcanzan la superficie de las

Resultados y Discusión

partículas semiconductoras^{31 32} produciendo especies reactivas de oxígeno a partir de las moléculas de agua y oxígeno adsorbidas (ecuaciones 4.2-4), iniciando la oxidación progresiva del gas NO (ecuaciones 4.5-7).

En lo que respecta a los productos obtenidos durante el proceso de oxidación fotoquímica realizado con el fotocatalizador ZnCr, la presencia de NO₂ fue claramente detectada por el analizador de quimioluminiscencia, como se muestra en las figuras 4.2.7, 4.2.9 y 4.2.11.

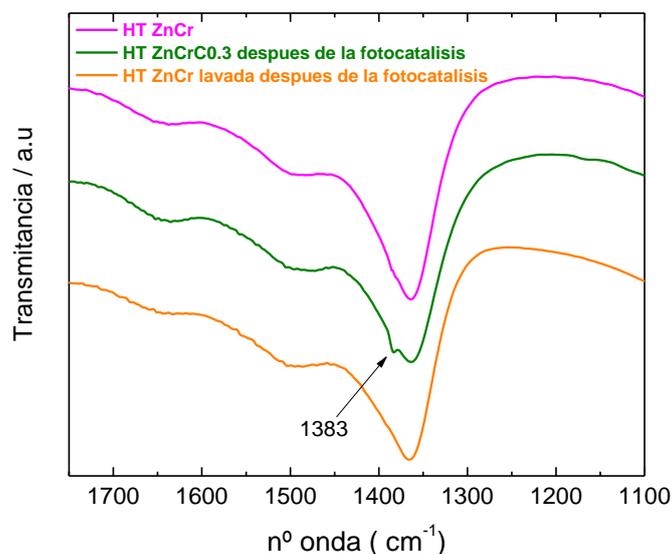


Figura 4.2.13 Espectros de FT-IR de la muestra ZnCr y de los sólidos obtenidos después de la fotocatalisis y después de la fotocatalisis y posterior lavado.

Para identificar la presencia de nitrato se utilizó la técnica FT-IR. La Figura 4.2.13 muestra los espectros FT-IR correspondientes a la muestra ZnCr, el sólido obtenido después de la prueba fotocatalítica de-NO_x (realizada durante 6 horas de irradiación con luz) y el sólido obtenido de la prueba fotocatalítica sometido al procedimiento de lavado. Los espectros de FT-IR obtenidos fueron similares, siendo este hecho indicativo de que no se produjo cambios químicos o estructurales importantes después de la fotocatalisis o del procedimiento de lavado, salvo la presencia de un pico estrecho a 1383 cm.¹ en el espectro correspondiente al sólido obtenido después de la prueba fotocatalítica. Esta banda, ausente en la muestra original, corresponde a las vibraciones

de tensión N–O del nitrato ^{33 22}, confirmando que se produjo la oxidación fotocatalítica de NO. Por lo tanto, parece razonable que la acumulación de nitrato en la superficie del fotocatalizador fue la causa de la disminución de la eficiencia de eliminación de NO con el tiempo y después de los ciclos consecutivos. De hecho, la ausencia también de esta banda en el espectro de la muestra lavada después del experimento de-NOx (Figura 4.2.13), indica que la especie de nitrato se eliminó y se recuperó la eficiencia fotocatalítica.

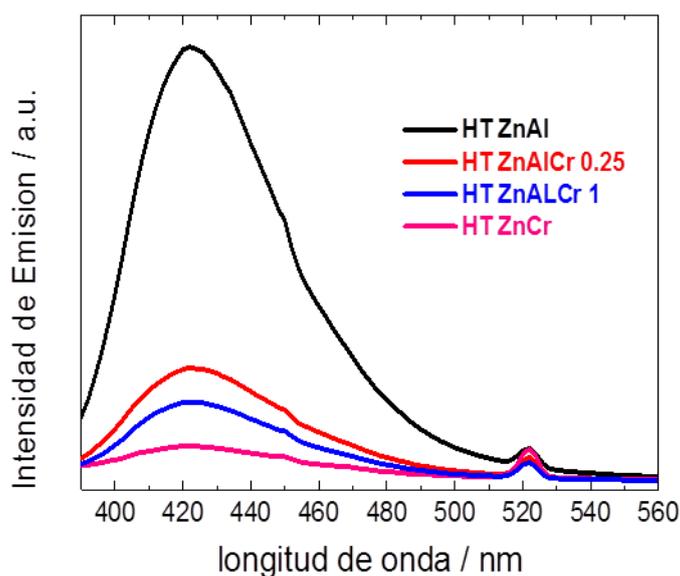


Figura 4.2.14 Espectro de emisión fotoluminiscente, obtenido con una radiación de excitación de $\lambda = 360$ nm, para de las muestras ZnAl, ZnAl0.25, ZnAlCr1 y ZnCr

Por otro lado, además de los cambios físicos mencionados, es importante profundizar y conocer el papel de los iones Cr^{3+} en las propiedades electrónicas de HDL. A este respecto, los espectros de fotoluminiscencia se registraron para las muestras ZnAl, ZnAlCr y ZnCr, Figura 4.2.14. La espectroscopia de fotoluminiscencia es útil para estudiar la generación, transferencia y separación de foto-carga y la eficiencia de los fotocatalizadores de LDH ^{34 35}. La muestra de ZnAl exhibió la mayor intensidad de fotoluminiscencia a una longitud de onda de excitación de 360 nm (Figura 4.2.13). La alta intensidad medida es indicativa de la alta tasa de recombinación de los electrones y agujeros en el semiconductor, una vía competitiva con la reacción de las cargas fotogeneradas con las moléculas de oxígeno y agua para formar las especies reactivas de

oxígeno³⁶. A medida que aumenta el contenido de iones Cr^{3+} en las muestras de HDL, la señal se minimiza en gran medida. Este comportamiento indica claramente que los centros de cromo son responsables de una nueva ruta de desactivación para las fotocargas. El dopaje con cromo introduce niveles de energía en la banda Gap del semiconductor ZnAl, que puede actuar como eliminadores de electrones^{35 37 38}. La intensidad más baja de la señal de fotoluminescencia en las muestras ZnAlCr y ZnCr garantiza que la mayoría de las cargas fotogeneradas se transfieran desde los centros de semiconductores a los centros de cromo. Por lo tanto, a medida que se acumulan las fotocargas en los centros de cromo, aumentará el número de portadores de carga disponibles para la reacción fotocatalítica. El aumento de las velocidades de reacción catalítica esperados estaría de acuerdo con las mejoras encontradas en las eficiencias de eliminación de NO.

4.2.5. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este capítulo se puede concluir que:

Se ha sintetizado muestras con estructura tipo hidrotalcita mediante el método de coprecipitación, siendo la relación molar $\text{Zn}^{2+}/\text{M}^{3+} = 3$ (con $\text{M}^{3+}=\text{Al}^{3+}$ y Cr^{3+}) y relación molar $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}^{3+} = 0, 0.25, 1 \text{ e } \infty$.

Los diagramas de DRX y los espectros FT-IR de todas las muestras preparadas demostraron la presencia de fases puras de HDL con aniones carbonato en el espacio interlaminar.

En cuanto a las características texturales, la cristalinidad de las muestras disminuye considerablemente con la presencia de cromo de acuerdo con los datos de DRX, de microscopía electrónica SEM y medidas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K, siendo la superficie específica (SBET) para la muestra con mayor proporción de Cr aproximadamente el 50 % mayor que la muestra ZnAl (sin cromo).

La incorporación de iones de Cr^{3+} en las láminas de la estructura de los HDL dio lugar a un aumento de la absorción en la zona del espectro visible siendo los centros de cromo los responsables de la absorción de luz y del proceso de oxidación fotoquímica. Es decir, la incorporación de cromo en las muestras HDL dio lugar a una mejora del índice de eliminación de NO en el rango visible.

Resultados y Discusión

Los fotocatalizadores estudiados en este capítulo mantienen la misma eficiencia y selectividad de eliminación de gases NO durante un periodo de tiempo prolongado y concentraciones altas de gases NO.

La oxidación fotoquímica del gas NO utilizando muestras de ZnAlCr puede atribuirse a la oxidación completa de las moléculas de NO a especies de nitrato.

La muestra que presenta mayor contenido de cromo y el valor mas alto de superficie específica, exhibió el mejor rendimiento en la eliminación de gases NO.

Las pruebas de reciclabilidad fotocatalítica de la muestra ZnCr mostraron la posibilidad de reutilización del fotocatalizador después de realizar las experiencias a tiempos largos.

4.2.6. Bibliografía

- (1) N.I. Sax R.J.L. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 12th ed. New York: Van Nostrand Reinhold; 2012.
- (2) Ma J, Wu H, Liu Y, He H. Photocatalytic removal of NO_x over visible light responsive oxygen-deficient TiO₂. J Phys Chem C. 2014,118,7434-7441.
- (3) Agency E chemical. ANNEX-2- comments and response to comments on CLH proposal on titanium dioxide, 2017. <https://echa.europa.eu/documents/10162/4fd87a5d-e671-43e4-a3b8-30e51a723107>. Accedido Julio, 2019
- (4) Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catal. Today. 1991, 11, 173-301.
- (5) Crespo I.; Barriga C.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-hydrotalcite. Solid State Ionics. 2002, 101-103, 729-735.
- (6) Martín Labajos, F. Preparación y caracterización de hidróxidos dobles laminares [M_{1-x}M_x(OH)₂](CO₃)_{x/2} · nH₂O (M=Mg²⁺, Ni²⁺, M₁= Al³⁺, Cr³⁺, V³⁺). Universidad de Salamanca. 1993.

Resultados y Discusión

- (7) Rodríguez-Rivas, F.; Sánchez, L.; Barriga, C.; Pastor, A.; Pavlovic, I.; Cruz-Yusta, M. Zn-Al layered double hydroxides as efficient photocatalysts for NO_x abatement. *Chem Eng J.* 2018, 346, 151-158.
- (8) Brindley and Kikkawa. A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,N hydroxy-perchlorates and hydroxy{arbonates. 1979, 64, 836-843.
- (9) Brindley, G.W. and Brown G. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification.* Society M, ed. 1980.
- (10) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications.*; 1978.
- (11) Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J.; Ulibarri, M.A. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. *Appl Clay Sci.* 2005, 30, 125-133.
- (12) Klopogge, J.T.; Frost, R.L. Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites. *J Solid State Chem.* 1999, 146, 506-515.
- (13) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter RL. *Química Inorganica. Principios de Estructura Y Reactividad.* 2 Edicion. (Oxford University Press, ed.). Mexico, D.F.; 1997.
- (14) Sing K.S.W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603–619.
- (15) Carriazo, D.; Del Arco, M.; García-López E, Marcib, G.; Martína, C.; Palmisanob, L.; Rives, V. Zn,Al hydrotalcites calcined at different temperatures: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime. *J Mol Catal A Chem.* 2011, 342-343, 83-90.
- (16) Parida, K.M.; Mohapatra. L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chem Eng J.* 2012, 179, 131-139.

Resultados y Discusión

- (17) Ahmed A., Talib ZA, Bin Hussein MZ, Zakaria A. Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties. *J Solid State Chem.* 2012, 191, 271-278.
- (18) Silva, C.G.; Bouizi, Y.; Fornés, V.; García, H. Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. *J Am Chem Soc.* 2009, 131, 13833-13839.
- (19) Zhao, Y.; Zhang, S.; Li, B.; Hong, Y.; Shan, H.; Lei, T.; Wenying, S.; Jing, M.; Min, W.; Evans, D.; Xue, D. . A family of visible-light responsive photocatalysts obtained by dispersing CrO₆ octahedra into a hydrotalcite matrix. *Chem - A Eur J.* 2011, 17, 13175-13181.
- (20) Balbuena, J.; Cruz-Yusta, M.; Sánchez, L. Nanomaterials to Combat NO_x Pollution. *J Nanosci Nanotechnol.* 2015,15, 6373-6385.
- (21) Lewis, R.J. Sax's dangerous properties of industrial materials. *Choice Rev Online.* 2013, 30, 2435-2435.
- (22) Pastor, A.; Balbuena, J., Cruz-Yusta. M.; Pavlovic, I.; Sánchez L. ZnO on rice husk: A sustainable photocatalyst for urban air purification. *Chem Eng J.* 2019, 659-667.
- (23) Tan, B.; Zhang, X.; Li, Y.; Hao Chen, Ye, X., Wang, Y.; Ye J . Anatase TiO₂ Mesocrystals: Green Synthesis, In Situ Conversion to Porous Single Crystals, and Self-Doping Ti³⁺ for Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Removal of NO. *Chem - A Eur J.* 2017, 23, 5478-5487.
- (24) Folli , A.; Bloh, J.Z.; Armstrong, K.; Richards, E.; Murphy, D.M.; Lu, L.; Kiely,C.; Morgan ,D.; Smith, R.I.; McLaughlin, A.; Macphee D.E . Improving the Selectivity of Photocatalytic NO_x Abatement through Improved O₂ Reduction Pathways Using Ti_{0.909}W_{0.091}O₂N_x Semiconductor Nanoparticles: From Characterization to Photocatalytic Performance. *ACS Catal.* 2018, 8, 6927-6938.
- (25) Balci Leinen, M.; Dede, D.; Khan, M.U. CdTe Quantum Dot-Functionalized P25 Titania Composite with Enhanced Photocatalytic NO₂ Storage Selectivity under UV and Vis Irradiation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019, 11, 865-879.

- (26) Kim, K.H.; Pandey, S.K.; Nguyen, H.T.; Chunga, S.; Chob, S.J.; Kimb, M.K.; Ohc, J.M.; Sunwoo, Y. Long-term behavior of particulate matters at urban roadside and background locations in Seoul, Korea. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* 2010, 15, 168-174.
- (27) Devahasdin, S.; Fan, C.; Li, K.; Chen, D.H. TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: Transient behavior and reaction kinetics. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2003, 156, 161-170.
- (28) Sugrañez. R.; Balbuena, J.; Cruz-Yusta, M.; Martín, F.; Morales, J.; Sánchez. L. Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of NO_x gases. *Appl Catal B Environ.* 2015, 165, 529-536.
- (29) Wei Y, Huang Y, Wu J, et al. Synthesis of hierarchically structured ZnO spheres by facile methods and their photocatalytic deNO_x properties. *J Hazard Mater.* 2013, 248-249, 202-210.
- (30) Wang, Z.; Huang, Y.; Chen, M.; Shi X.; Zhang, Y.; Cao, J.; Ho, W.; Lee, S.C. Roles of N-Vacancies over Porous g-C₃N₄ Microtubes during Photocatalytic NO_x Removal. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019, 11, 10651-10662.
- (31) Xu S, Pan T, Dou Y, et al. Supporting Information for Theoretical and Experimental Study on M^{II}M^{III}-Layered Double Hydroxides as Efficient Photocatalyst toward Oxygen Evolution from Water. 1-9.
- (32) Xia, S.J.; Liu, F.X.; Ni, Z.M.; Xue, J.L.; Qian, P.P. Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B. *J Colloid Interface Sci.* 2013, 405, 195-200.
- (33) Ai, Z.; Zhang, L.; Lee, S. Efficient visible light photocatalytic oxidation of NO on aerosol flow-synthesized nanocrystalline InVO₄ hollow microspheres. *J Phys Chem C.* 2010, 114, 18594-18600.
- (34) Zhao, Y.; Jia, X.; Waterhouse G.; Tung, C.H.; O'Hare D.; Zhang, T. Layered Double Hydroxide Nanostructured Photocatalysts for Renewable Energy Production. *Adv. Energy Mater.* 2016, 6, 1-20.

- (35) Gunjakar, J.L.; Kim, T.W.; Kim, I.Y.; Lee, J.M.; Hwang, S.J. Highly efficient visible light-induced O₂ generation by self-Assembled nanohybrids of inorganic nanosheets and polyoxometalate nanoclusters. *Sci Rep.* 2013, 3, 1-8.
- (36) Hu, J.; Chen, D.; Li, N.; Xu, Q.; Li, H., He, J.; Lu, J . Fabrication of graphitic-C₃N₄ quantum dots/graphene-InVO₄ aerogel hybrids with enhanced photocatalytic NO removal under visible-light irradiation. *Appl Catal B Environ.* 2018, 236, 45-52.
- (37) Baliarsingh, N.; Mohapatra, L.; Parida K. Design and development of a visible light harvesting Ni-Zn/Cr-CO₃-LDH system for hydrogen evolution. *J Mater Chem A.* 2013, 1, 4236-4243.
- (38) Gunjakar, J.L.; Kim, T.W.; Kim, H.N.; Kim, I.Y.; Hwang, S.J. Mesoporous layer-by-layer ordered nanohybrids of layered double hydroxide and layered metal oxide: Highly active visible light photocatalysts with improved chemical stability. *J Am Chem Soc.* 2011, 133, 14998-15007.

Capítulo 5
Resumen Global

5. Resumen Global

La contaminación atmosférica producida por el acelerado crecimiento de la población y la industrialización puede causar graves daños tanto en la salud de las personas como en los ecosistemas e incluso en las infraestructuras y el patrimonio histórico.

Entre las principales emisiones nocivas se encuentran los gases de óxidos de nitrógeno (NO y NO₂, comúnmente conocidos como NO_x) generados por los medios de transporte y varias industrias. Estos gases tienen una elevada toxicidad y generan serios problemas en la salud humana, incluso hasta la muerte, así como problemas medioambientales (lluvia ácida, niebla fotoquímica y destrucción de la capa de ozono, etc).

Actualmente, existen diferentes técnicas para el tratamiento del aire contaminado, pero algunas presentan inconvenientes tales como alto coste, generación de residuos etc. Una de las técnicas más prometedoras en la lucha contra la contaminación atmosférica es la fotocatalisis, ya que al ser una técnica no selectiva puede lograr la eliminación de diferentes contaminantes de origen orgánico, inorgánico y biológico, obteniendo un elevado o total grado de mineralización de estos, es decir convirtiéndolos en especies no dañinas.

Los hidróxidos dobles laminares (HDL), también denominados compuestos tipo hidrotalcita, han recibido últimamente gran interés científico como fotocatalizadores en la destrucción de contaminantes de diversa naturaleza, gracias a sus características estructurales y superficiales. Estas son, entre otras, su estructura laminar, gran flexibilidad de composición, alta estabilidad térmica, capacidad de intercalación de aniones, preparación fácil y económica, inocuidad para el medio ambiente, etc.

El primer sistema fotocatalizador para la eliminación de gases NO_x (acción de-NO_x) estudiado y presentado en esta memoria, es el de HDL con cationes Zn²⁺ y Al³⁺ como iones laminares y anión carbonato como anión interlaminar (sistema ZnAl-CO₃), variando la relación Zn²⁺/Al³⁺. Estas muestras se sintetizaron por el método de coprecipitación, utilizando concentraciones de metales altas (HC) y diluidas (LC), con el fin de optimizar las condiciones para obtener fases HDL puras.

Resumen Global

Los fotocatalizadores sintetizados se caracterizaron mediante las técnicas físico químicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), espectroscopia de plasma (ICP-MS), análisis termogravimétrico (ATG), medidas de superficie específica mediante absorción-desorción de N_2 a 77 K (S_{BET}), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía UV-Visible por reflectancia difusa (UV-Vis RD). Mediante la técnica de DRX se ha confirmado la estructura laminar característica de compuestos HDL con el anión carbonato intercalado en el espacio interlaminar, de acuerdo con la bibliografía. Los resultados del análisis ICP-MS indican que las relaciones molares de metales en las muestras son similares a las disoluciones de partida utilizadas en la síntesis, lo que demuestran que este tipo de fotocatalizadores pueden prepararse fácilmente en una variedad de relación molar de los metales. Los espectros obtenidos por espectroscopia FT-IR mostraron las características típicas de los compuestos tipo hidrotalcita, es decir las bandas características de los modos de vibración de tensión de los grupos hidroxilos y de las moléculas de agua, vibración de flexión de las moléculas de agua, modo de vibración ν_3 del anión carbonato y bandas a valores de número de onda bajos debidas a las vibraciones de red M-O y M-M-O. En el análisis termogravimétrico (ATG) se observaron diferentes etapas correspondientes a pérdidas de peso a medida que aumentó la temperatura. Estas pérdidas se deben a la eliminación del agua fisisorbida, agua interlaminar y la última a, la deshidroxilación y la descarboxilación, formándose ZnO y los óxidos mixtos de los metales presentes. Las fotografías de microscopía electrónica (SEM) indicaron que todas las muestras ZnAl-CO₃ preparadas presentaban similar morfología, en forma de placas hexagonales característica en este tipo de compuesto. El análisis de la absorción-desorción de N_2 mostró que las isothermas de absorción-desorción de las muestras correspondían a materiales macroporosos y/o no porosos, aunque los bucles de histéresis sugirieron también la presencia de mesoporos en todos los fotocatalizadores sintetizados. Los espectros obtenidos por la técnica de reflectancia difusa y convertidos a la función Kubelka-Munk, proporcionaron los valores de las “bandas gap” de cada una de las muestras que permitieron demostrar que todas las muestras son activas en el rango ultravioleta del espectro electromagnético.

Finalmente, se llevó a cabo el estudio de la actividad fotocatalítica de las muestras HDL sintetizadas para disminuir la concentración de los gases NO_x. Se asumió que la eliminación fotocatalítica de estos gases ocurre mediante la oxidación completa de NO_x

Resumen Global

a la especie nitrato. Se observó una clara dependencia entre la eficiencia fotocatalítica y los valores del área superficial de las muestras. La eficiencia fotocatalítica aumentó con el aumento del área superficial, siendo alrededor del 55% en las muestras LC, las cuales presentaron un área superficial casi el doble que las muestras HC, cuya eficiencia de eliminación de gases NO fue un 33%. Las muestras LC no solo mostraron los valores más altos de conversión de gases NO, sino también las emisiones más bajas de gases NO₂, alcanzando un valor de eliminación de gases NO_x del 50%. La selectividad que presenta este sistema, es decir, la conversión de gases NO directamente a la especie nitrato sin emisión del más tóxico NO₂, es sorprendentemente alta, con unos valores de alrededor de 90%, siendo mayor que los obtenidos cuando se utilizaron los productos de referencia (TiO₂ y P25). Se estudió también la reutilización de los compuestos ZnAl-CO₃ y esta fue excelente, no observándose cambios estructurales de los fotocatalizadores después del proceso de lavado de los sólidos. Por otro lado, se evaluó la potencial capacidad de estos fotocatalizadores simulando condiciones reales de un entorno con altos niveles de concentración de gases NO_x (160 ppb, 8h) y para ello se utilizó la muestra que mostró mejor rendimiento en experimentos previos (LC3). Los resultados mostraron unos valores de conversión de gases NO_x altos y constantes en torno al 50% durante periodos prolongados de irradiación solar, manteniendo la selectividad aproximadamente alrededor del 90%. Este último experimento fue útil para calcular la formación y deposición de nitratos sobre la superficie de HDL. Por otra parte, la muestra LC3 también presentó un buen funcionamiento en el proceso de-NO_x en una atmósfera de una concentración muy alta (600ppb) de gases NO.

Uno de los principales inconvenientes que presentan los fotocatalizadores ZnAl-CO₃ en el proceso de oxidación fotocatalítica de gases NO_x es su reducida capacidad de aprovechamiento de la radiación de luz visible. Por lo tanto, la segunda parte de esta memoria trata de la obtención y utilización de un fotocatalizador tipo HDL con mejor aprovechamiento del rango visible de la luz solar. Con ese fin se preparó y estudió el rendimiento de-NO_x del sistema HDL ZnAl-CO₃ donde el catión Al³⁺ fue remplazado por el catión Cr³⁺ en diferentes proporciones.

Todas las muestras se prepararon por el método de coprecipitación partiendo de disoluciones con relación molar $Zn^{2+}/M^{3+} = 3$, y diferente proporción de los metales a un pH constante para alcanzar las relaciones propuestas. Las muestras sintetizadas se caracterizaron por las técnicas físico-químicas anteriormente mencionadas. En todos los

Resumen Global

casos los difractogramas obtenidos por DRX fueron característicos de HDL, previamente publicados para estos compuestos. Asimismo, por análisis ICP-MS se determinó que, mediante el método de síntesis utilizado, se puede conseguir reemplazar parcial y completamente los iones Al^{3+} por Cr^{3+} . Los resultados indicaron que a medida que aumenta la cantidad de Cr^{3+} , la relación molar $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ mantiene la estequiometría de la disolución inicial. Los espectros de FT-IR también mostraron las características típicas de los compuestos tipo hidrotalcita, muy similares a los compuestos del sistema ZnAl-CO_3 , con la diferencia de que las bandas correspondientes a los modos de flexión de las moléculas de agua, tienden a ser menos intensas y desplazarse a número de ondas menores a medida que se sustituye el Al^{3+} por el Cr^{3+} . En el análisis termogravimétrico (ATG) se observaron diferentes etapas de pérdida de peso a medida que aumenta la temperatura. La primera etapa corresponde a la pérdida de agua fisisorbida y agua interlaminar, la segunda etapa corresponde a la deshidroxilación de las láminas y pérdida del anión interlaminar. Esta pérdida tuvo lugar en 3 etapas, que solapan, produciéndose el colapso de la estructura laminar con la formación de ZnO y los óxidos mixtos de Zn, Al y Cr. Se observó que la introducción de Cr^{3+} en las láminas produce un ligero desplazamiento de las etapas de pérdida de peso a temperaturas más altas, debido al mayor poder polarizante del Cr^{3+} respecto al Al^{3+} .

Las fotografías de microscopía electrónica (SEM) indicaron que, mediante el método de síntesis utilizado para ZnAlCr-CO_3 , se obtienen partículas de baja cristalinidad, en forma de placas pseudo hexagonales redondeadas. Es decir, la cristalización disminuyó con la presencia y el aumento de la cantidad de Cr^{3+} , en comparación con el sistema ZnAl , observándose agregados de partículas amorfas más pequeñas. Los resultados del análisis de absorción-desorción de N_2 a 77 K de estas muestras mostraron que las superficies específicas aumentaron para las muestras con Cr^{3+} respecto a las de ZnAl , de acuerdo con su menor cristalinidad. La muestra ZnCr-CO_3 exhibió un valor de S_{BET} de $112 \text{ m}^2/\text{g}$, aproximadamente un 50% superior al de la muestra ZnAl .

La incorporación de iones Cr^{3+} en la estructura de HDL dio como resultado un aumento de la absorción de la luz visible, de acuerdo con la presencia del ión de transición y tal como se demostró mediante la espectroscopia UV-visible.

Los resultados del estudio de la oxidación fotoquímica del gas NO utilizando muestras de ZnAlCr-CO_3 indicaron la reducción de la concentración del NO y que al igual que en

Resumen Global

las muestras de ZnAl-CO₃, puede atribuirse a la oxidación completa de las moléculas de NO a especies de nitrato bajo la radiación solar. Se encontraron diferencias interesantes para la capacidad de eliminación de los gases NO para las muestras ZnAl, ZnAlCr y ZnCr. La presencia de Cr³⁺ en el compuesto HDL aumentó la oxidación de los gases NO entre un 8 y un 16% a medida que aumentaba la concentración de este elemento en las láminas del HDL, hasta alcanzar la completa sustitución del Al³⁺ en la estructura. Asimismo, la presencia de ion Cr³⁺ en las muestras de HDL fué relevante para la actividad fotoquímica en presencia de la luz visible.

5. Global Abstract

The atmospheric pollution produced by the accelerated population growth and industrialization can cause serious damage both to the health of people and ecosystems, and even to infrastructures and historical heritage.

Among the main harmful emissions there are the nitrogen oxides gases (NO and NO₂, commonly known as NO_x) generated by the means of transport and various industries. These gases have a high toxicity and can generate serious problems in human health, even death, as well as environmental problems (acid rain, photochemical smog, destruction of the ozone layer, etc)

Currently there are different techniques for the treatment of polluted air, but some of them have certain disadvantages such as high cost, waste generation, etc. One of the most promising techniques in the fight against air pollution is photocatalysis, since being a non-selective technique can achieve the elimination of different pollutants, obtaining a high or total degree of mineralization of these, that is, converting them into non-harmful species.

Layer double hydroxides (LDH), also known as hydrotalcite compounds, have recently received great scientific interest as photocatalysts in the destruction of different types of pollutants, due to their structural and surface characteristics. These are its laminar structure, great flexibility of composition, high thermal stability, capacity of intercalation of anions, easy and economic preparation, environmentally harmless, etc...

The first photocatalyst system for the elimination of NO_x gases (de-NO_x action) studied and presented in this memory, is that of LDH with Zn²⁺ and Al³⁺ cations as layer ions and carbonate as interlaminar anion (ZnAl-CO₃ system), varying the Zn²⁺ / Al³⁺ ratio. These samples were synthesized by coprecipitation method, using conditions of high (HC) and diluted (LC) metals concentrations in order to optimize the conditions to obtain pure HDL phases.

Synthesized photocatalysts were characterized by techniques of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), plasma spectroscopy (ICP-MS),

thermogravimetric analysis (ATG), surface area measurements by N₂ absorption at 77 K (SBET), scanning electron microscopy (SEM) and UV-Visible spectroscopy by diffuse reflectance (UV-Vis RD). The XRD technique has confirmed the characteristic layer structure of LDH compounds with the carbonate anion intercalated in the interlayer space, according to the bibliography.

The results of the ICP-MS analysis indicate that the molar ratios of metals in the samples are similar to those of the starting solutions used in the synthesis, demonstrating that this type of photocatalysts can be easily prepared in a variety of metal molar ratios.

The spectra obtained by FT-IR spectroscopy showed the typical characteristics of the hydroxalcite-type compounds, that is, the characteristic bands of the tension vibrations of the hydroxyl groups and water molecules, bending vibration mode of the water molecules, ν_3 vibration mode of carbonate anion and bands at low wave number values due to M-O and M-M-O vibrations.

The thermogravimetric analysis (ATG) curves showed different weight losses with the increase of temperature. These are due to the loss of physisorbed water, interlayer water and the last one is due to the dehydroxylation and decarboxylation of the LDH structure, when ZnO and mixed oxides were formed.

Electronic Microscopy (SEM) photographs indicated that all prepared ZnAl-CO₃ samples presented similar morphology in this type of compounds, that is, characteristic hexagonal plates.

The absorption-desorption N₂ isotherms showed the samples could be classified as macroporous and/or non-porous materials, although the hysteresis loops also suggested the presence of mesopores in all the synthesized photocatalysts.

The spectra obtained by the diffuse reflectance technique and converted to the Kubelka-Munk function, provided the "gap bands" values, which demonstrated that all the samples are active in the ultraviolet range of the electromagnetic spectrum.

Finally, the study of the photocatalytic activity of the prepared samples to reduce the concentration of NO_x gases was carried out. It was assumed that the photocatalytic elimination of these gases occurs through the complete oxidation of NO_x to the nitrate

specie. A clear dependence between the photocatalytic efficiency and the values of the surface area of the samples was observed. The photocatalytic efficiency increased with the increase of the surface area, being around 55% in the LC samples, which presented almost double surface area than that of the HC samples, whose efficiency of elimination NO gases was 33%.

The LC samples not only showed the highest NO gas conversion values, but also the lowest NO₂ gas emissions. The selectivity of this system, that is, the direct conversion of NO gases to the nitrate species without emission of the more toxic NO₂, is surprisingly high, being even higher than those obtained for reference products (TiO₂ and P25).

The reutilization (recyclability) of the ZnAl-CO₃ compounds as photocatalysts was also studied and the results were excellent. There were not structural changes observed after washing of the solids. Also, the photocatalytic efficiency of LDH was evaluated by simulating of high urban NO_x contamination (160 ppb, 8h). For this propose, the sample that showed the highest de-NO_x efficiency in previous experiments (LC3) was used. These results showed high and constant values of conversion of NO_x gases, around of 50% , during prolonged periods of solar irradiation and maintaining the selectivity approximately around of 90%. This experiment was useful to calculate the formation and deposition of nitrates on the surface of LDH. On the other hand, the LC3 sample also showed very good deNO_x performance in an atmosphere with very high NO gas concentration (600 ppb).

One of the main drawbacks of the ZnAl-CO₃ as a photocatalysts is their reduced ability to take advantage of visible light radiation. Therefore, the second part of this work deals with obtaining and studding an LDH-type photocatalyst with better exploitation of the visible range of sunlight. With this aim, LDH ZnAl-CO₃ system, where Al³⁺ was gradually replaced by Cr³⁺ in different proportions, was prepared.

All samples were prepared by the coprecipitation method starting from solutions with molar ratio $Zn^{2+} / M^{3+} = 3$, and different proportion of metals at constant pH.

The synthesized samples were characterized by the afore mentioned characterization techniques. In all cases the diffractograms obtained by XRD were characteristic for LDH compounds as published previously.

ICP-MS analysis indicated that, by means of the synthesis method used, Al^{3+} ions can be partially and completely replaced by Cr^{3+} . The results showed that even if amount of Cr^{3+} increases, the MII/MIII molar ratio maintains the stoichiometry of the initial solution.

The FT-IR spectra of ZnAlCr-CO_3 systems also showed the typical characteristics of hydrotalcite-like compounds, very similar to the ZnAl-CO_3 samples, with the difference that the bands corresponding to the bending modes of the water molecules tend to be less intense and move to the smaller wave numbers as Al^{3+} is replaced by Cr^{3+} .

In the thermogravimetric analysis (ATG) curves, different stages of weight loss were observed. The first stage corresponds to the loss of physisorbed and interlayer water and the second one corresponds to the dehydroxylation of the sheets and release of interlayer anion. This second stage loss took place in 3 overlapping steps, resulting in the collapse of the layer structure with the formation of ZnO and the mixed oxides of Zn, Al and Cr. It was observed that the introduction of Cr^{3+} in the sheets produces a slight displacement of the weight loss stages at higher temperatures, due to the greater polarizing power of Cr^{3+} with respect to Al^{3+} .

Electron microscopy (SEM) photographs indicated that particles of ZnAlCr-CO_3 samples obtained by the synthesis method used, were of low crystallinity, and in the form of pseudo-hexagonal plates. That is to say, the crystallinity of samples decreased with the presence and the increase of the amount of Cr^{3+} , in comparison with the ZnAl-CO_3 system.

The results of the adsorption-desorption N_2 analysis of these samples, showed that the specific surfaces areas increased for the samples with Cr^{3+} with respect to those of ZnAl-CO_3 , according to their lower crystallinity. The ZnCr-CO_3 sample exhibited a SBET value of $112 \text{ m}^2/\text{g}$, which is approximately 50% higher than that of the ZnAl-CO_3 sample.

The incorporation of Cr^{3+} ions into the LDH structure resulted in an increase in the absorption of visible light of the samples, in accordance with the presence of the transition ion and as demonstrated by UV-visible spectroscopy.

Resumen Global

The results of the study of the photochemical oxidation of the NO gas use samples of ZnAlCr-CO₃ indicate the reduction of the concentration of NO and as in the samples of ZnAl-CO₃, can be attributed to the complete oxidation of the characteristics of NO to nitrate species under solar radiation. Interesting differences were found for the elimination capacity of the NO gases for the ZnAl, ZnAlCr and ZnCr samples. The presence of Cr³⁺ in the LDH compound increased the oxidation of the NO gases between 8 and 16% in agreement with the increase of concentration of this element in the LDH sheets, until reaching the complete substitution of Al³⁺ in the structure.

Likewise, the presence of Cr³⁺ ion in the LDH samples was relevant for its photochemical activity in the presence of visible light.

Capítulo 6
Conclusiones Generales

6. Conclusiones generales

A partir de los resultados obtenidos se obtienen las siguientes conclusiones generales:

Se han sintetizado hidróxidos dobles laminares utilizando el método de coprecipitación con Zn^{2+} como metal divalente, Al^{3+} y/o Cr^{3+} como metal trivalente, carbonato como anión interlaminares y con diferente relación molar Zn/M^{3+} ($M^{3+} = Al^{3+}$ y Cr^{3+}). Estos compuestos se han agrupados como sistemas ZnAl y ZnAlCr.

Para el sistema ZnAl se utilizaron condiciones diferentes de síntesis, en condiciones de baja saturación (LC) se obtuvieron fases puras HDL para las relaciones Zn/Al = 1.5-3. Sin embargo, en el caso de las muestras de alta saturación (HC) para la relación Zn/Al superior a 2, se detectó una fase ZnO adicional.

Para el sistema ZnAlCr con relación molar $Zn^{2+}/M^{3+} = 3$ (con $M^{3+}=Al^{3+}$ y Cr^{3+}) y relación molar $Cr^{3+}/Al^{3+} = 0, 0.25, 1$ e ∞ , todas las muestras se correspondieron con una fase única tipo hidrotalcita, HDL

Se caracterizaron todas las muestras preparadas mediante las técnicas físico químicas habituales en estos sólidos y las que presentaron una fase única de HDL se utilizaron para las pruebas fotoquímicas.

Se pone de manifiesto por primera vez, que los sistemas HDL ZnAl y ZnAlCr estudiados en el presente trabajo, son eficientes en la oxidación fotoquímica del gas NO.

Las muestras HDL ZnAl presentan valores de banda gap cercanos a 3.5eV, siendo activos a la luz UV y presentan alta eficiencia de eliminación de gases NO, alrededor del 55%. La eficiencia fotocatalítica se relaciona con el área superficial de las muestras.

En comparación con el producto de referencia TiO_2 P25, los HDL ZnAl muestran una mayor selectividad (conversión de gases NO directamente a la especie nitrato sin emisión del gas de mayor toxicidad NO_2) para el proceso de-NOx.

La incorporación de iones de Cr^{3+} en las láminas de la estructura de los HDL dio lugar a un aumento de la absorción en la zona del espectro visible y a un aumento de la superficie específica acompañado de una mejora en la eficiencia de la eliminación de

Conclusiones Generales

gases NO, obteniéndose un valor del 55% para la muestra de ZnCr en comparación con el del 44% para la muestra de ZnAl.

Los fotocatalizadores estudiados mantienen la misma eficiencia y selectividad de eliminación de gases NO durante un periodo de tiempo prolongado y en experimentos con concentraciones altas de gases NO.

Las pruebas de reciclabilidad fotocatalítica de la muestra ZnCr mostraron la posibilidad de reutilización del fotocatalizador después de realizar las experiencias a tiempos largos.

La fácil y económica preparación de los HDL ZnAl y ZnAlCr y los resultados prometedores del proceso de-NO_x obtenidos, abren nuevas e interesantes perspectivas para su uso potencial en la remediación del aire urbano.

Capítulo 7

Informes

7. Informes

INDICIOS DE CALIDAD DE LA TESIS APORTADOS POR EL DOCTORANDO

APELLIDOS		NOMBRE	
Rodríguez Rivas		Fredy Alexander	
R.N. LO PASAPORTE	TÉLFONO Fijo/cel	DIRECCIÓN	
E204450	640810800	Calle José María Valdovinos 24, 2º izquierda	
CÓDIGO POSTAL	LOCALIDAD	PROVINCIA	CONTACTO ELECTRÓNICO
14004	Córdoba	Córdoba	freix22@hotmail.com

TÍTULO DE LA TESIS

Aplicación de hidróxidos dobles laminares como fotocatalizadores en la eliminación de gases NOx

PROGRAMA DE DOCTORADO

Química Fina

ESPECIFICAR LA PUBLICACIÓN QUE APORTA COMO INDICIOS DE CALIDAD DE LA TESIS, ESTABLECIDOS EN EL ART. 26º DE LAS ACTUALES NORMAS REGULADORAS DE LOS ESTUDIOS DE DOCTORADO. (el Doctorando figurará como primer autor, o segundo si el director es el primero).

Título: Zn-Al layered double hydroxides as efficient photocatalysts for NOx
 - Autor(es) (p.e. de izquierda a derecha): Fredy Rodríguez-Rivas, Adolfo Pasam, Griselda Berrigo, Manuel Cruz, Luis Sánchez, Iván Perovic
 - Revista (en vol., pag.): Chemical Engineering Journal 348 (2018) 181-198
 - Base de Datos Internacional o Nacional (caso de CC BY, CC BY-NC, Y Humana/Deja) en los que está indexada: JCR
 - Área científica en la Base de datos de la información: Ingeniería Química
 - Índice de impacto de la revista en el año de publicación de artículo: 8.3
 - Lugar que ocupa el artículo en la revista: 6136

INTERNACIONALIZACIÓN TESIS: PRESENIA A LA TESIS CON MENCIÓN INTERNACIONAL Y APORTA CON PUBLICACIONES CIENTÍFICAS NO INDEXADAS COMO PUBLICACIONES

SOLICITA:

Sea autorizada la tramitación de la tesis doctoral, una vez que sean constatados los indicios de calidad que se adjuntan a esta solicitud.

Córdoba, a 10 de Julio de 2019

Firma del interesado,

Fdo. Rodríguez Rivas Fredy Alexander

S/R/A. COORDINADOR/A DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Zn-Al layered double hydroxides as efficient photocatalysts for NO_x abatement



Fredy Rodríguez-Rivas¹, Adrián Pastor, Cristobalina Barriga, Manuel Cruz-Yusta, Luis Sánchez*, Ivana Pavlovic*

¹Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica IUQFN, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, E-14071 Córdoba, Spain

HIGHLIGHTS

- Zn-Al LDHs act as enhanced photocatalysts in deNO_x processes.
- High NO conversion value for Zn-Al LDHs is obtained.
- deNO_x selectivity of LDH is superior to that of benchmark TiO₂.
- Surface area of LDH samples affects NO_x conversion more than their Zn/Al ratio.

ARTICLE INFO

Keywords:
LDH
Hydroxalate
Photocatalyst
Nitrogen oxides

ABSTRACT

In this study, we report that layered double hydroxides (LDH) exhibited high photocatalytic activities in degrading NO_x gases for the first time. ZnAl-CO₃ LDHs with a 1.5–3.0 Zn/Al ratio were prepared by a coprecipitation method both with and without hydrothermal treatment. Syntheses were carried out with high and low metal concentrations, the latter being the most favorable in obtaining pure LDHs in the whole Zn/Al ratio range. The samples were characterized by different techniques such as PXRD, FTIR, ICP mass, TGA, SBET, SEM and Diffuse reflectance (DR). The LDH particles grew as well-defined hexagonal nanolayers, whose size and crystallization depended on the synthetic procedure and the Zn/Al ratio. Those samples with lower crystallinity exhibit the highest specific surface area values (> 50 m²g⁻¹). The ZnAl-CO₃ LDHs were UV light responsive with band-gap values close to 3.5 eV. The LDH photocatalysts show a high performance towards the photochemical oxidation process of NO gas, with efficiencies of around 55%. Remarkably, the ZnAl-CO₃ photocatalysts exhibit an impressive selectivity towards the deNO_x process, avoiding the emission of the toxic NO₂ gas into the atmosphere. Interestingly, these promising deNO_x results are repeated when working for a long irradiation period or with the highest concentration of NO in polluted atmospheres.

1. Introduction

The elimination of the gaseous pollutants is an environmental issue of huge scientific and social interest. Nitric oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO₂) are together referred to as nitrogen oxide gases (NO_x) [1]. The contamination of urban areas by NO_x is becoming a severe environmental and human health issue, since many towns worldwide frequently suffer peaks in NO_x contamination, far superior to the current legislation's approved values. Human health could be affected in several ways when NO_x levels are high, as they cause diseases such as bronchitis, emphysema, cancer, etc. [2–4]. In fact, thousands of early

deaths worldwide are associated with these NO_x emissions (72,000 in Europe in 2015).

Photocatalysis is one of the technologies that could be applied in the remediation of this problem, where TiO₂ and TiO₂-based compounds are more extensively studied as one of the most efficient photocatalytic systems for the oxidative decomposition of NO_x (deNO_x) [5–7]. In this sense, a broad catalogue of titania based photocatalytic building materials (benchmark products) is known today. However, in spite of its excellent performance as a photocatalyst, TiO₂ presents some disadvantages such as low exploitation of sunlight (because it is a wide gap semiconductor with values above the range 3.0–3.2 eV, and it only

* Corresponding authors.

E-mail addresses: luis-sanchez@uco.es (L. Sánchez), pauli@uco.es (I. Pavlovic).

¹ Permanent Address: Departamento de Química, Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional Autónoma de Tegucigalpa, Honduras.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.022>

Received 23 December 2017; Received in revised form 5 March 2018; Accepted 5 April 2018

Available online 06 April 2018

1385-8947/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.