

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL)
CON ADICIÓN DE CATIONES M^{4+}

*(Efecto de la adición de cationes M^{4+} en la Hidrotalcita
 $MgAl$ y $ZnAl$ en los procesos de fotodegradación)*

Tesis que presenta:
Q. Guadalupe Mendoza Damián

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Química)

Con la asesoría del:

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales.



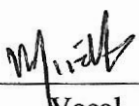
Jurado Evaluador:



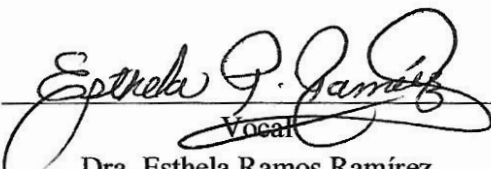
Presidente
Dr. Maximiliano Joel Asomoza Palacios



Secretario
Dr. Miguel Ángel García Sánchez



Vocal
Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz



Vocal
Dra. Esthela Ramos Ramírez



Vocal
Dr. Raúl Pérez Hernández

México D.F., enero de 2017



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

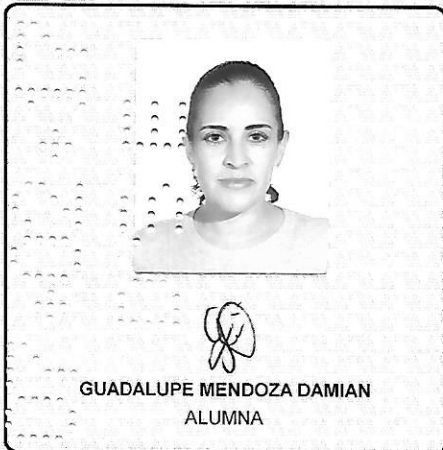
No. 00127

Matrícula: 210383070

Síntesis y caracterización de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) con adición de cationes M^{4+} . (Efecto de la adición de cationes M^{4+} en la Hidrotalcita $MgAl$ y $ZnAl$ en los procesos de fotodegradación)

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 31 del mes de enero del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS
- DRA. MIRELLA GUTIERREZ ARZALUZ
- DR. RAUL PEREZ HERNANDEZ
- DRA ESTHELA RAMOS RAMIREZ
- DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: GUADALUPE MENDOZA DAMIAN

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

VOCAL

DRA. MIRELLA GUTIERREZ ARZALUZ

VOCAL

DR. RAUL PEREZ HERNANDEZ

VOCAL

DRA ESTHELA RAMOS RAMIREZ

SECRETARIO

DR. MIGUEL ANGEL GARCIA SANCHEZ

Con base en la facultad que me otorga el Acuerdo 9/2002 del Rector General que formaliza la creación, estructura orgánica funciones de la Dirección de Sistemas Escolares, apartado Tercero, incisos k), l) y s), y de conformidad con la información y documentos escolares que integran el expediente de **GUADALUPE MENDOZA DAMIAN**, la denominación correcta de la idónea comunicación de resultados es **“Síntesis y caracterización de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) con adición de cationes M^{4+} . (Efecto de la adición de cationes M^{4+} en la Hidrotalcita $MgAl$ y $ZnAl$ en los procesos de fotodegradación)”**, lo cual se aclara para los efectos legales ha que haya lugar.



Lic. Julio César de Lara Isassi
Director de Sistemas Escolares

4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

ÍNDICE

RESUMEN	1
I. JUSTIFICACIÓN	2
II. INTRODUCCIÓN.....	3
III. OBJETIVO GENERAL	6
IV. HIPÓTESIS.....	6
Capítulo I.....	
1. ANTECEDENTES.....	7
1.1 Generalidades de la Hidrotalcita (Ht)	7
1.2 Hidróxidos Dobles Laminares (HDL)	8
1.2.1 Estructura.....	8
1.2.2 Composición	12
1.2.3 Contenido de Agua	15
1.2.4 Tratamiento Térmico.....	17
1.2.5 Efecto Memoria	18
1.3 Métodos de Síntesis	19
1.3.1 Método sol-gel.....	20
a). Reacciones de Hidrólisis	21
b). Reacciones de Condensación.....	22
1.3.2 Método de Coprecipitación	22
1.4 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO).....	24
1.4.1 Principios de Fotocatálisis	25
1.4.2 Parámetros que Afectan a la Fotocatálisis	28
1.4.3 Mineralización	30
1.5 Compuestos Fenólicos	32
1.6 Semiconductores.....	35
1.7 Materiales Compuestos.....	37
1.8 HDL-Compuestos como Fotocatalizador	40



Capítulo II	
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	43
2.1 Síntesis de los HDL vía sol-gel	43
2.1.1 <i>Preparación de los Materiales Tipo Hidrotalcita</i>	43
2.2 Técnicas de Caracterización	44
2.2.1 <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	44
2.2.2 <i>Morfología y Composición Química (MET, MEB, y EED)</i>	44
2.2.3 <i>Análisis de Superficie por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (EFE-RX)</i>	45
2.2.4 <i>Análisis Textural</i>	46
2.2.5 <i>Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)</i>	46
2.2.6 <i>Análisis Termogravimétrico (ATG)</i>	46
2.2.7 <i>Espectroscopia de Infrarrojo (E-IR)</i>	46
2.3 Estudio Fotocatalítico	47
2.3.1 <i>Reacción Fotocatalítica</i>	47
2.4 Resultados y Discusión.....	48
2.4.1 <i>Caracterización de los Materiales</i>	48
2.4.2 <i>Morfología y Composición Química (MET, MEB, EED)</i>	56
2.4.3 <i>Análisis de Superficie por EFE-RX</i>	59
2.4.4 <i>Análisis Textural</i>	61
2.4.5 <i>Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)</i>	62
2.4.6 <i>Evaluación en la Fotodegradación de 2,4-Diclorofenol</i>	63
2.5 Conclusiones	69
Capítulo III.....	
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	70
3.1 Síntesis de los HDL SnO ₂ -ZnAl	70
3.1.1 <i>Preparación de los Compuestos ZnAlSn en “un Solo Paso”</i>	70
3.1.2 <i>Preparación del Compuesto Impregnado</i>	71
3.2 Técnicas de Caracterización	72
3.2.1 <i>Difracción de Rayos X</i>	72
3.2.2 <i>Morfología y Composición Química (METAR, MET, MEB, y EAA)</i>	72
3.2.3 <i>Análisis de Superficie por EFE-RX</i>	73



3.2.4	<i>Análisis Textural</i>	74
3.2.5	<i>Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)</i>	74
3.2.6	<i>Análisis Termogravimétrico (ATG)</i>	74
3.2.7	<i>Espectroscopia de Infrarrojo (E-IR)</i>	75
3.3	Estudio Fotocatalítico y Optimización de Parámetros Físicos	75
3.3.1	<i>Reacción Fotocatalítica</i>	75
3.3.2	<i>Optimización de Variables Cinéticas de Reacción</i>	76
3.4	Determinación de Radicales •OH	76
3.5	RESULTADOS Y DISCUSION	77
3.5.1	<i>Caracterización de los Materiales</i>	77
3.5.2	<i>Evaluación en la Fotodegradación de Fenol</i>	100
3.5.3	<i>Determinación de Radicales •OH</i>	114
3.5.4	<i>Mecanismo de Reacción</i>	115
3.6	Conclusiones	117
V.	CONCLUSIONES GENERALES.....	118
VI.	PERSPECTIVAS.....	120
VII.	BIBLIOGRAFÍA.....	121
VIII.	APÉNDICE.....	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: a) Patrones de DRX de los HDL MgAl; b) Desplazamiento de la distancia intercatiónica (parámetro "a").	51
Figura 2.2: Patrones de DRX de los materiales MgAl calcinados a: a) 450°C y b) 700°C.	52
Figura 2.3: a) ATG y b) CDB de los HDL de MgAl.	54
Figura 2.4: Estudio de la HDL MgAl por espectroscopia IR a diferente temperatura.	56
Figura 2.5: MEB de los materiales calcinados a 450°C: a) MATi-05, b) MATi-1 c) MATi-3, a dos resoluciones ($\times 10,000$ y $\times 50,000$).	57
Figura 2.6: a) EDS, b) MEB, y mapeo elemental por EED-RX de: c) O, d) Al, e) Mg y f) Ti, para el HDL MATi-05 calcinado a 450°C.	58
Figura 2.7: a) MEB, b) METAR, c) FFT, d) Histograma y e) EED de MATi-3 calcinado a 450°C.	59
Figura 2.8: a) Espectro de reconocimiento elemental y b) espectros de interacción espín orbital de Ti2p por EFE-RX para MATi-05 y MATi-3, calcinados a 450°C.	60
Figura 2.9: Isotermas de adsorción de N ₂ de los materiales calcinados MgAlTi.	61
Figura 2.10: Espectros de absorción UV-Vis de sólidos calcinados a 450°C.	63
Figura 2.11: Espectro de absorción de la molécula 24DCF a 100 ppm.	64
Figura 2.12: a) Espectro UV-Vis y b) cinética de degradación del 24DCF a pH 9.0 con el HDL MATi-05 calcinado a 450°C.	67
Figura 2.13: Estudio de Carbón Orgánico Total (COT) durante la fotodegradación de 24DCF a 1 h de reacción.	68
Tabla 2.1: Parámetros de red de los HDL MgAl.	51
Tabla 2.2: Pérdida de masa de los HDL MgAl analizados por etapas.	55
Tabla 2.3: Propiedades texturales de los HDL calcinados a 450°C.	62
Tabla 2.4: Características y actividad fotocatalítica de los HDL MgAl.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Patrones de DRX de SnO ₂ , ZnAl y compuestos de SnO ₂ -ZnAl HDL con diferente contenido de Sn ⁴⁺ secos a 100°C.	79
Figura 3.2: a) ATG y b) CDB del HDL ZnAl y los compuestos de SnO ₂ -ZnAl HDL con diferente contenido de Sn ⁴⁺ .	83
Figura 3.3: Estudio de los grupos vibracionales característicos de los HDL ZnAl y SnO ₂ -ZnAl por espectroscopia IR.	85
Figura 3.4: MEB (a, d), MET (b, e) y METAR (c, f) de los compuestos HDL ZA y ZA-Sn ₃ , respectivamente, MET (g) y METAR (h) del compuesto ZA-Sn ₄ . Mapeo elemental por EED RX para ZA-Sn ₃ (i) y ZA-Sn ₄ (j).	88
Figura 3.5: a) Espectro EFE-RX para el HDL ZA, ZA-Sn ₃ y ZA-Sn ₄ y b) espectros de interacción espín orbital del O1s y Sn3d.	90
Figura 3.6: Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de ZnAl y compuestos de SnO ₂ -ZnAl HDL.	92
Figura 3.7: Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los HDL secos a 100°C.	93
Figura 3.8: Patrón de DRX del HDL ZnAl impregnado con 0.3% mol de Sn ⁴⁺ .	95
Figura 3.9: ATG y CDB del HDL ZA-Sn ₃ Imp con 0.3% mol de Sn ⁴⁺ .	96
Figura 3.10: Espectro IR del HDL ZnAl-Sn ₃ Imp; impregnado con 0.3% mol de Sn ⁴⁺ .	97
Figura 3.11: EED-RX (a), MEB (b) y mapeo elemental por EED-RX (c, d, e y f) para ZA-Sn ₃ Imp.	98
Figura 3.12: Espectro UV-Vis de reflectancia difusa del compuesto ZA-Sn ₃ Imp.	98
Figura 3.13: Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ del HDL ZA-Sn ₃ Imp.	99
Figura 3.14: Espectros UV-Vis de la degradación de Fenol, con los materiales: a). ZA, c). ZA-Sn ₁ secos a 100°C y b). ZA, d). ZA-Sn ₁ calcinados a 450°C, con 200 mg.de fotocatalizador.	102
Figura 3.15: Mineralización de Fenol con a) ZA y b) ZA-Sn ₁ a 2 h de reacción y diferente temperatura de activación.	103
Figura 3.16: Cinética de pseudo primer orden a). HDL ZA y ZA-Sn ₁ secos a 100°C; b). HDL calcinados a 450°C.	105
Figura 3.17: Efecto de la variación de masa del fotocatalizador ZA-Sn ₁ en la mineralización de Fenol a 2 h de reacción.	106
Figura 3.18: Cinética de fotodegradación de los HDL secos a 100°C.	108
Figura 3.19: Variación de k en función de la masa de catalizador de los compuestos ZA-Sn ₂ y ZA-Sn ₃ .	109
Figura 3.20: Porcentaje de mineralización y constante de degradación de ZnAl, SnO ₂ -ZnAl HDL, ZnAl impregnado con SnO ₂ y materiales de referencia SnO ₂ y TiO ₂ -P25 a 2 h de reacción.	112
Figura 3.21: Reutilización del HDL ZA-Sn ₃ en la degradación de Fenol.	113
Figura 3.22: DRX del HDL ZA-Sn ₃ probado y recuperado en 4 ciclos.	114

Figura 3.23: a) Espectro de fluorescencia de ácido 2-hidroxitereftálico durante la irradiación del material ZA Sn3; b) Perfil de velocidad lineal de formación de radicales $\cdot\text{OH}$ determinado en ausencia de Fenol.	115
Figura 3.24: Representación esquemática del mecanismo de formación de radicales $\cdot\text{OH}$ sobre el compuesto $\text{SnO}_2\text{-ZnAl HDL}$.	116
Tabla 3.1: Parámetros de red de ZnAl y compuestos de $\text{SnO}_2\text{-ZnAl HDL}$.	80
Tabla 3.2: Pérdida de masa de los HDL analizados por etapas.	82
Tabla 3.3: Concentración relativa de las especies $\cdot\text{OH}$ y CO_3^{2-} para todas las muestras.	86
Tabla 3.4: Composición atómica, relación molar de $\text{Zn}/(\text{Al} + \text{Sn})$ y $(\text{Al} + \text{Sn})$ para el HDL ZnAl y los compuestos de $\text{SnO}_2\text{-ZnAl HDL}$ con diferente contenido de Sn^{4+} .	89
Tabla 3.5: Propiedades texturales de los HDL secos a 100 y calcinados a 450°C.	94
Tabla 3.6: Análisis térmico por etapas de los HDL.	96
Tabla 3.7: Parámetro de Red, energía de banda prohibida y área del compuesto $\text{ZA-Sn3}_{\text{Imp}}$.	97
Tabla 3.8: Parámetros cinéticos (k y $t_{1/2}$) y %MT para los fotocatalizadores evaluados a 100 y 450°C en la fotodegradación de Fenol.	111
Tabla 3.9: Constantes de velocidad de los ciclos del HDL ZA-Sn3 100°C.	113



Agradecimientos

Es imposible culminar un proyecto sin agradecer el apoyo de tantas personas que sumaron conocimiento y facilitaron el transcurso de este trabajo.

Primeramente, quiero agradecer a mi director de tesis, el Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales por el conocimiento transmitido, por los debates y diferencias surgidas, por la motivación e interés transmitido, por saber ser un guía para la obtención de conocimiento.

A los miembros del jurado: Dr. Maximiliano Asomoza Palacios, Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz, Dra. Esthela Ramos Ramírez, Dr. Raúl Pérez Hernández y al Dr. Miguel Ángel García Sánchez, por darse a la tarea de revisar esta tesis y aportar observaciones y conocimiento para enriquecerla.

Al Dr. Agileo Hernández Gordillo, gracias por tu amistad, por la entrega, pasión y compromiso en la docencia, por buscar siempre un porque y paraqué.

A cada uno de mis profesores de posgrado, gracias porque sé que seguiré contando con ustedes.

Agradezco también a la UAM-I por facilitar sus instalaciones para el desarrollo de este proyecto.

Al personal de los laboratorios de docencia de la UAM-I por la disposición y apoyo.

A Conacyt por la beca número 252087 otorgada, para la realización de este de posgrado.

A mi inseparable amigo Agustín Ibarra Escutia, quien me ha compartido largos años de su compañía, en quien encontré el verdadero significado de la palabra lealtad.

A mis padres Virginia y Vicente por ser el mejor ejemplo de fortaleza y perseverancia, porque con hechos me han mostrado lo que el hombre es capaz de hacer mientras haya vida

Finalmente, pero no por ello menos importantes, mis hermanos Zayra y Vicente, porque en ambos he encontrado la inspiración y el empuje en los momentos adversos. Mil gracias por existir en mi vida.

La comprensión nace de la humildad, no del orgullo del saber.

Susanna Tamaro

Abreviaciones

%MT	Porcentaje de Mineralización Total	E-IR	Espectroscopia de Infrarrojo
•O ₂ ⁻	Radical Superóxido	EPA	Environmental Protection Agency
•OH	Radical Hidroxilo	ERD	Espectroscopia de Reflectancia Difusa
24DCF	2,4-Diclorofenol	eV	Electrón Volt
a	Distancia Intercatiónica	FTT	Fast Fourier Transform
AT	Ácido Tereftálico	<i>h</i> ⁺	Hueco
ATG	Análisis Térmico Diferencial	HDL	Hidróxidos Dobles Laminares
BC	Banda de Conducción	Ht	Hidrotalcita
BV	Banda de Valencia	<i>Imp</i>	Impregnado
c	Espaciamiento de 3 láminas con sus regiones interlaminares	k	constante de velocidad
CDB	Calorimetría Diferencial de Barrido	LMP	Límite Máximo Permisible
COP	compuestos orgánicos Persistentes	M ²⁺	Metal Divalente
COT	Carbón Orgánico Total	M ³⁺	Metal Trivalente
d	Distancia Basal	M ⁴⁺	Metal Tetravalente
DRX	Difracción de Rayos X	MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
<i>e</i> ⁻	Electrón	MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
EAA	Espectroscopia de Absorción Atómica	METAR	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
EED-RX	Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X	PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
EFE-RX	Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos de Rayos X	u.a.	Unidades Arbitrarias
Eg	Energy Gap	UV-Vis	Ultra Violeta Visible

RESUMEN

En este trabajo se presentan los estudios realizados con Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) MgAl y ZnAl modificados con cationes tetravalentes (Ti^{4+} y Sn^{4+} respectivamente), formando HDL ternarios o HDL compuestos, con los que se evaluó el efecto en los procesos de fotodegradación de contaminantes fenólicos (2,4-Diclorofenol y Fenol).

Estos estudios se dividen en 2 apartados; en el primero (Capítulo II) se aborda la síntesis y caracterización de los materiales de MgAl, y la influencia de la adición de Ti^{4+} como metal tetravalente en el HDL; obtenido por el método sol-gel y calcinado a $450^{\circ}C$. Se hace un análisis del efecto que produce la inserción del M^{4+} en la estructura de HDL ternario y la modificación de la densidad de carga positiva del material calcinado, en los procesos de degradación y mineralización del 2,4-Diclorofenol. Se realiza una comparación de la eficacia del HDL ternario y del material de referencia TiO_2 -P25 en la mineralización. Se encontró que el método sol-gel permite llevar a cabo la inserción del catión M^{4+} en la red del HDL MgAl. Los resultados sugieren que la eficacia en la mineralización de 2,4-Diclorofenol, con HDL MgAlTi, que disponen de alta densidad de carga positiva; es significativamente mayor a la de los materiales MgAl e incluso a la del TiO_2 -P25.

El segundo apartado (Capítulo III) contiene el estudio de síntesis y caracterización de los HDL ZnAl modificados con Sn^{4+} como metal tetravalente a diferentes relaciones molares de Sn^{4+} , formando un material compuesto SnO_2 -ZnAl HDL, obtenido por el método de coprecipitación y secado a $100^{\circ}C$. Se analizó el efecto de incorporación del Sn^{4+} en un solo paso y mediante impregnación, en la dispersión del SnO_2 formado en el HDL compuesto. Se evaluaron las condiciones óptimas (temperatura de activación, masa de catalizador y velocidad de agitación) necesarias, para llevar a cabo la degradación y mineralización de Fenol (40 ppm) en presencia de luz UV. Los resultados muestran que con el material compuesto SnO_2 -ZnAl HDL, obtenido en un solo paso y secado a $100^{\circ}C$ y con 0.3% mol de Sn^{4+} ; el proceso de degradación y mineralización, es más eficiente que con los materiales calcinados, el HDL ZnAl o que con el compuesto obtenido por impregnación.

I. JUSTIFICACIÓN

El diseño y síntesis de materiales compuestos de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), capaces de eliminar contaminantes fenólicos presentes en medio acuoso, han sido recientemente estudiados, debido a las propiedades fisicoquímicas de estos materiales; presentando grandes ventajas, entre las que destacan su versatilidad, bajo costo, manejabilidad, entre otras, que otorgan a los sólidos una gran gama de usos y aplicaciones. Es por ello, que aún con el paso del tiempo continúa la búsqueda de nuevos y mejores materiales que optimicen los procesos de eliminación de contaminantes.

En un inicio, los HDL fueron usados como materiales adsorbentes para eliminar contaminantes, principalmente colorantes en medio acuoso. Sin embargo, hoy en día se efectúa una continua búsqueda de materiales que cumplan con dos funciones principales [1, 2]: la primera, está relacionada con la capacidad de adsorción del material o la selectividad para la adsorción de moléculas específicas en el medio y la segunda, que el HDL sea capaz de destruir la molécula adsorbida por procesos fotoquímicos, amigables con el medio ambiente, es decir, llevar a cabo reacciones de eliminación de moléculas contaminantes a presiones y temperaturas normales (1 atm y 25°C), con ayuda de radiación electromagnética u otras formas de eliminación no críticas.

La importancia en el diseño y desarrollo de HDL, radica en que son materiales económicos y de fácil preparación; son versátiles, por lo que tienen la ventaja de modular sus características variando su composición química, o formando materiales compuestos en combinación con otros. Por tal motivo, en el presente trabajo se realiza el estudio de HDL modificados con cationes tetravalentes (M^{4+}), para obtener HDL ternarios o HDL compuestos, que ayuden a mejorar los procesos de degradación y mineralización de contaminantes fenólicos.

II. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua con compuestos orgánicos, altamente tóxicos, químicamente estables y persistentes a los métodos convencionales de eliminación empleados en el tratamiento de agua residual, ha incrementado en los últimos años debido al crecimiento poblacional, industrial y a la demanda de servicios. En este sentido, la búsqueda de alternativas novedosas para la eliminación de estos contaminantes, es una llamada de alerta a nivel mundial que compromete a la comunidad científica a desarrollar nuevos materiales e implementar estrategias de remediación ambiental y generar fuentes energéticas seguras para los seres vivos y el medio ambiente.

Entre los compuestos orgánicos contaminantes, persistentes en aguas residuales provenientes de efluentes de la industria papelerera, cafetalera, farmacéutica, en la refinación de petróleo, fabricación de plásticos, entre otras, se encuentra el Fenol y sus derivados clorados [3]. Por tal motivo, se hace necesaria la búsqueda de métodos eficaces para la eliminación de estos contaminantes persistentes o estables en medio acuoso. Una alternativa es el uso de los procesos de oxidación avanzada (POA), que parten de procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios significativos en la estructura del contaminante [4, 5]. Dentro de estos procesos se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que es considerada como una tecnología promisoría, eficiente y limpia; se basa en el aprovechamiento de la luz solar mediante la utilización de un sólido (generalmente un semiconductor), capaz de absorber energía radiante igual o superior a la de su energía de banda prohibida, generando especies oxidantes que permitan la eliminación de contaminantes hasta la mineralización total de compuestos en CO_2 y H_2O [6, 7]. Diversos materiales han sido probados como fotocatalizadores, entre ellos se encuentran los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) empleados comúnmente como adsorbentes, ya que son capaces de atrapar contaminantes entre sus láminas, haciéndolos menos agresivos al ambiente. Estos HDL son cada vez más estudiados pues gracias a su versatilidad permiten que, con una pequeña cantidad de sólido, sea posible atrapar y destruir concentraciones importantes de contaminantes inmersos en un gran volumen de solución.

Los HDL son representados por la fórmula general: $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{m-}_{(x/m)} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ [8-10]; donde los cationes M^{2+} y M^{3+} tienen radios iónicos similares al de Mg^{2+} (0.65 Å) y los

aniones interlaminares (A^{m-}) más comunes son los carbonatos, cloruros, nitratos y sulfatos. Su estructura consiste en láminas tipo Brucita, en las que la sustitución parcial de los cationes divalentes (M^{2+}) por cationes trivalentes (M^{3+}), da como resultado la creación de densidad de carga positiva en las láminas, que es compensada por aniones intercambiables y agua, alojados en la zona interlaminares.

Entre los HDL más estudiados y con mayor aplicación en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas contaminantes, usados como catalizadores en reacciones de hidrogenación, condensación aldólica y en adsorción de contaminantes en fase líquido y gas, destacan los que contienen los iones $Mg^{2+}:Al^{3+}$ con fórmula general $[Mg^{2+}_{(1-x)}Al^{3+}_x(OH)_2][CO_3^{2-(x/m)} \cdot nH_2O]$ ($0.2 \leq x \leq 0.33$) y $Zn^{2+}:Al^{3+}$ con fórmula de $[Zn^{2+}_{(1-x)}Al^{3+}_x(OH)_2][CO_3^{2-(x/m)} \cdot nH_2O]$ ($0.38 \leq x \leq 0.43$); que además son empleados favorablemente como fotocatalizadores en los procesos de fotodegradación [5].

En este sentido, se han sintetizado HDL MgAl- CO_3 con relaciones molares 2, 3, 4 por diferentes métodos como: sol-gel, coprecipitación, hidrólisis inducida, hidrotermal, intercambio aniónico, de reconstrucción, microondas, entre otros. Donde la mayoría de los HDL son calcinados entre 450 - 550°C, para posteriormente ser empleados como óxidos mixtos en la adsorción del ácido 2,4-D [11], índigo carmín [12], fosfatos [13], entre otros [14] o en la degradación fotocatalítica de moléculas contaminantes como: 4-Clorofenol, p-Cresol [15], 2,4,6-Triclorofenol [16], etc.

Del mismo modo, HDL ZnAl con diferentes relaciones molares (1, 2, 3, 4), calcinados entre 400 - 700°C han sido implementados principalmente en reacciones de degradación de moléculas como: el colorante anaranjado de metilo [17], Fenol [18, 19], p-Cresol [19], entre otros.

Se sabe que la actividad fotocatalítica de estos HDL, mejora con la incorporación de cationes metálicos tetravalentes (M^{4+}) en la red del material, formando HDL ternarios o materiales compuestos, ya que, gracias a la modificación de las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas, se favorece la retención de moléculas orgánicas, presentes en medio acuoso, en la zona interlaminares del material hasta lograr su destrucción.

Con el objetivo de incrementar la velocidad de degradación (acortar los tiempos de reacción) y el porcentaje de mineralización de moléculas orgánicas contaminantes, logrados con los HDL binarios, se han estudiado HDL ternarios o HDL-compuestos. Donde la combinación de dos o más materiales se traduce en mejores propiedades que las de los componentes individuales que los constituyen. En este sentido, se han realizado diversos estudios en la adsorción, degradación y mineralización de contaminantes no biodegradables como: colorante anaranjado de metilo, azul de metileno, Rodamina B, Fenol, Cresol, ácido 2,4-diclorofenoacético, entre otros; usando HDL compuestos así como HDL ternarios [20-27]. En la mayoría de los casos, estos HDL son sometidos a tratamiento térmico (como óxidos mixtos) antes de su evaluación, sin embargo, recientemente se ha demostrado la viabilidad de utilizarlos sin calcinar en diversas reacciones catalíticas, por lo que se desea implementar HDL como tal en reacciones fotocatalíticas.

En el presente trabajo se plantea el desarrollo y la preparación de materiales HDL $Mg^{2+}:Al^{3+}:M^{4+}$ y $Zn^{2+}:Al^{3+}:M^{4+}$, donde M^{4+} representa la adición de un catión tetravalente (como Ti^{4+} y Sn^{4+} , respectivamente) en la estructura doble laminar o como compuesto disperso en el HDL, que modificará las propiedades fotocatalíticas del material permitiendo mejorar los procesos de eliminación (degradación y/o mineralización) de contaminantes. Se evaluará el efecto de los parámetros que modifican las propiedades fisicoquímicas del material, como: el método de síntesis, la concentración del metal tetravalente, la relación molar de metales $M^{2+}:M^{3+}:M^{4+}$ y la temperatura de activación. Finalmente, se determinará la eficacia de los materiales ternarios $MgAlTi$ y $ZnAlSn$ en la mineralización de los compuestos orgánicos 2,4-Diclorofenol y Fenol, respectivamente.

III. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la adición de un catión tetravalente (M^{4+}) en las propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas del HDL MgAl (sol-gel) y ZnAl (coprecipitación); para mejorar la degradación fotocatalítica y mineralización de compuestos fenólicos presentes en medio acuoso.

3.1 *Objetivos Específicos*

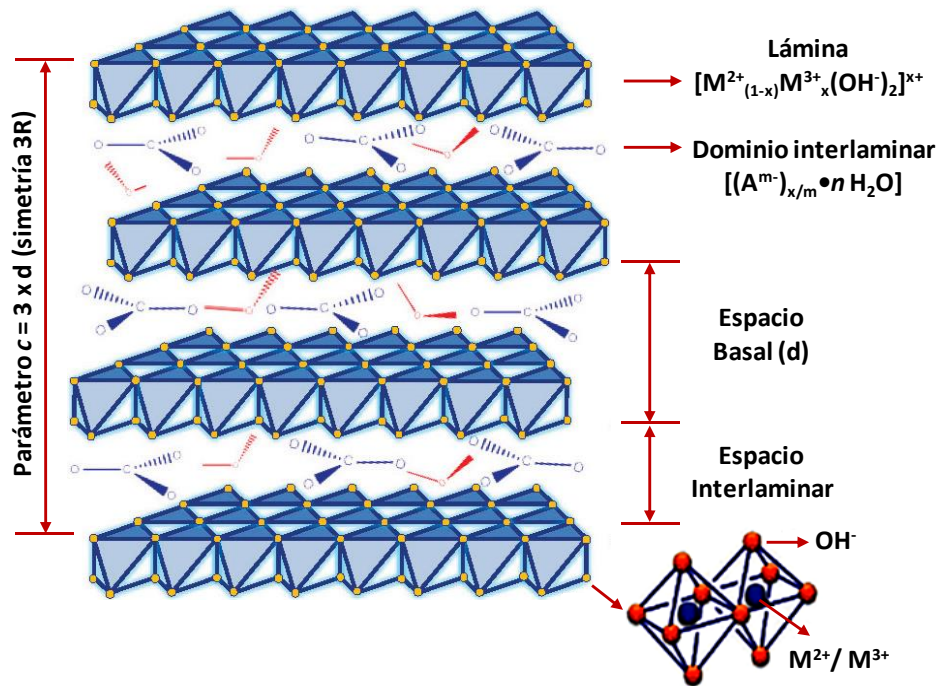
- » Estudiar la influencia de la adición de Ti^{4+} en el HDL MgAl, obtenido por el método sol-gel, a diferentes contenidos de Ti^{4+} cuando son calcinados a $450^{\circ}C$.
- » Estudiar la influencia de la adición de diferentes contenidos de Sn^{4+} en el HDL ZnAl, obtenido vía coprecipitación y secados a $100^{\circ}C$.
- » Determinar las condiciones óptimas de degradación de los compuestos fenólicos, bajo las cuales los sólidos ZnAlSn secos, producen la máxima eficiencia fotocatalítica.
- » Analizar si el M^{4+} incrementa la densidad de carga positiva en el material MgAlTi y ZnAlSn y si influye en la eficacia del proceso de fotodegradación del contaminante.

IV. HIPÓTESIS

La adición del catión M^{4+} a la base $[M^{2+(1-x)}M^{3+x}(OH)_2][A^{m-(x/m)} \cdot nH_2O]$ con estructura laminar del HDL MgAlTi y ZnAlSn, provoca la sustitución de cationes M^{3+} por M^{4+} formando un HDL ternario, el cual incrementará la densidad de carga positiva en la zona laminar, lo que permitirá la interacción de la superficie del HDL ternario con la molécula contaminante para su posterior degradación. Por otra parte, es posible que la adición del M^{4+} , de lugar a la formación del HDL compuesto, en donde el M^{4+} estará disperso sobre toda la estructura de HDL. En ambos casos, la incorporación del catión M^{4+} inducirá propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas adecuadas para la generación de especies oxidantes (h^+ , radicales hidroxilos ($\bullet OH$)); que favorecerán la degradación y mineralización del contaminante.

Capítulo I

1. Antecedentes y generalidades de los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL)



1. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades de la Hidrotalcita (Ht)

La Hidrotalcita fue descubierta por Hochstetter en Suecia en 1842 [28, 29]. Es un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio en forma de láminas que se encuentra en la naturaleza. La fórmula de la Hidrotalcita $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ y de otros minerales isomórficos fue publicada en 1915 por el profesor E. Manasse, que fue el primero en reconocer que los iones carbonato eran esenciales para mantener este tipo de estructuras [30].

En 1942, Freitknecht sintetizó un gran número de materiales que presentaban estructura tipo Hidrotalcita que denominó estructuras dobles laminares [31]. Las características estructurales de las Hidrotalcitas fueron determinadas por Taylor [29, 32, 33], mientras que Allman [34, 35] concluyó que, los cationes estaban localizados en las láminas y las moléculas de agua y los iones carbonato se encontraban exclusivamente en el espacio interlaminar. En 1958 Aminoff y Broomé descubrieron por DRX, la existencia de dos politipos de la Hidrotalcita; el primero con simetría romboédrica (grupo espacial 3R) y el segundo con simetría hexagonal (grupo espacial 2H).

Es hasta la década de los 70's, cuando se le da una aplicación industrial a los materiales tipo Hidrotalcita, concretamente como catalizador para reacciones de hidrogenación [36]. A partir de ello, se han encontrado varias aplicaciones prácticas, ya que son empleadas frecuentemente como:

- Soporte Catalítico (industria química)
- Adsorbente (en la eliminación de contaminantes)
- Favorecedor de intercambio aniónico (efecto memoria)
- Antiácido, estabilizador y antiséptico (en medicina)

A nivel industrial y en el campo de la química, los HDL son ampliamente usados en reacciones orgánicas para la producción de alcoholes, ácido acético, hidrocarburos, etc. [36]. La importancia de la síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), también conocidos

como materiales tipo Hidrotalcita (Ht) o arcillas aniónicas, radica en que son materiales en los que existe la posibilidad de modificar sus propiedades físico-químicas variando su composición.

1.2 Hidróxidos Dobles Laminares (HDL)

Los hidróxidos dobles laminares (HDL), son hidróxidos sintéticos o naturales con al menos dos tipos de cationes metálicos, formando una estructura laminar capaz de alojar especies aniónicas intercambiables en su cavidad interlaminar. Estos materiales también llamados arcillas *aniónicas*; son sintetizadas a nivel industrial debido a que es poco probable encontrarlas en la naturaleza [37-39]. Los materiales tipo Hidrotalcita han sido empleados en diferentes procesos, **principalmente después de ser sometidos a un tratamiento de calcinación**, dando lugar a la formación de óxidos mixtos.

Las propiedades más interesantes de los óxidos obtenidos después de una calcinación son las siguientes [40].

- » Presentan alta área superficial.
- » Poseen estabilidad térmica a altas temperaturas.
- » Gracias a su estructura cuentan con efecto memoria.
- » Tienen alta capacidad de adsorción, principalmente moléculas con carácter aniónico.
- » Forman óxidos mixtos homogéneos con tamaño de cristal muy pequeño, estables a tratamientos térmicos, y por reducción forman metales cristalinos térmicamente estables.

1.2.1 Estructura

Los HDL se caracterizan por una composición química típica, su espacio interlaminar, secuencia de apilamiento, capacidad de adsorción, su capacidad de intercambio iónico, efecto memoria, entre otras.

Es posible preparar una amplia variedad de materiales con estructura tipo HDL, representados por la fórmula general $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ que describe su

composición química, siendo M^{2+} y M^{3+} los metales divalente y trivalente que ocupan las posiciones centrales de los octaedros en las láminas, respectivamente. Se ha demostrado que también es posible preparar HDL ternarios, e incluso cuaternarios en algunos casos, así como combinaciones monovalente-trivalente (tipo Li-Al) [41] o divalente-tetravalente (Co-Ti) [42]. En la fórmula general de los HDL, A^{m-} denota los aniones interlaminares de carga m , que compensan la carga residual adquirida en las capas por la introducción de metales trivalentes (Figura 1.1) y x es la razón molar ($M^{3+}/M^{2+}+M^{3+}$) [8, 40]. El valor de x representa el grado de sustitución de cationes trivalentes y puede tomar valores en el intervalo $0.20 \leq x \leq 0.33$, lo que equivale a una relación molar M^{2+}/M^{3+} entre 2 y 4, aunque existe aún cierta controversia en este sentido, ya que se ha reportado la síntesis de HDL Mg–Ga–CO₃ con x tan bajo como 0.07 [42] y de hasta 0.5 en HDL Fe²⁺–Fe³⁺ [43].

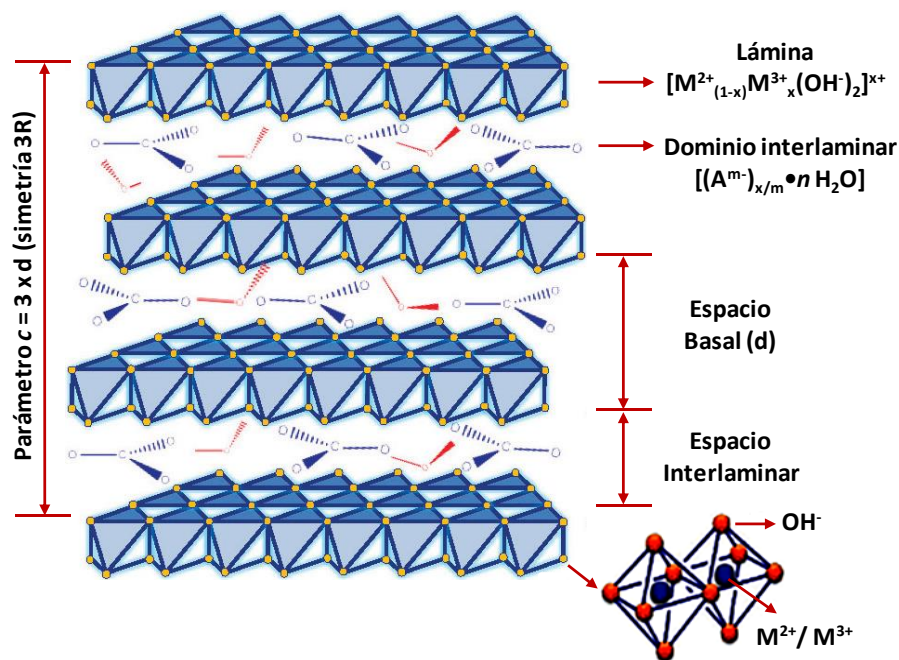


Figura 1.1: Estructura de un Hidróxido Doble Laminar

El límite superior de x , generalmente se atribuye a la repulsión electrostática que se genera entre dos metales trivalentes si estos son primeros vecinos en una lámina, lo cual es inevitable para $x > 1/3$. Además, entre los aniones de compensación de carga aparecerá también repulsión electrostática si estos se encuentran demasiado cercanos, lo que podría originar un colapso de la región interlaminar.

Para entender la estructura de la Hidrotalcita, se toma como base la estructura de la Brucita $Mg(OH)_2$, que cristaliza en una red de tipo laminar; como consecuencia de la presencia de pequeños cationes divalentes en estrecha cercanía a los iones OH^- altamente polarizables. Cada ion Mg^{2+} está rodeado por seis iones hidroxilo OH^- , formando así unidades octaédricas que comparten sus aristas generando láminas, que apiladas constituyen el material (**Figura 1.a**), manteniéndose juntas por las interacciones débiles de puente de hidrógeno. Estas láminas se encuentran constituidas por tres subcapas, la superior e inferior contienen grupos OH^- y en la capa central se encuentran los cationes metálicos (**Figura 1.b**).

El intercambio de algunos de los cationes M^{2+} por otros cationes divalentes o trivalentes da como resultado la formación de los HDL, es decir, si algunos de los iones Mg^{2+} son reemplazados isomórficamente por cationes de mayor carga, pero radio iónico similar (en el caso de la Hidrotalcita Mg^{2+} con $r_{Mg} = 0.65 \text{ \AA}$ por Al^{3+} con $r_{Al} = 0.50 \text{ \AA}$), las láminas tipo Brucita quedarán cargadas positivamente. La electroneutralidad del compuesto se obtiene con la distribución de aniones (generalmente CO_3^{2-}) entre las láminas hidroxiladas, junto con las moléculas de agua para compensar la carga residual positiva [44, 45].

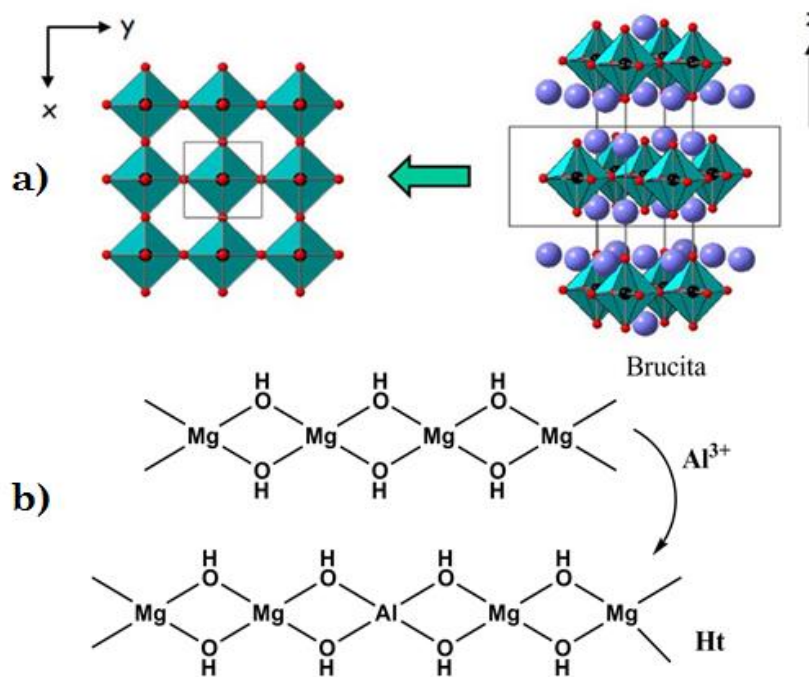


Figura 1.2: a) Estructura octaédrica de un HDL, b) Lámina de Brucita $Mg(OH)_2$ y subcapas que constituyen una lámina de Hidrotalcita $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3^{2-}) \cdot 4H_2O$.

La carga residual positiva de los cationes trivalentes, que siempre se encuentran en menor cantidad que los divalentes, causa que los primeros se distribuyan uniformemente entre los segundos (eléctricamente neutros) y que no puedan estar muy cerca entre ellos, debido a la repulsión electrostática. En consecuencia, un material tipo Hidrotalcita representa una ruta o buen precursor para formar óxidos mixtos binarios en donde se busca la mezcla homogénea de los componentes.

Debido a su estructura particular, los materiales del tipo Hidrotalcita (Ht) poseen buenas capacidades de intercambio aniónico. Se ha reportado que la selectividad en el intercambio aumenta con la densidad de carga del anión, es decir, los materiales tipo Hidrotalcita prefieren generalmente a los aniones con cargas múltiples (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , etc.) [46], por lo que se ha observado que los compuestos que contienen aniones con cargas simples, (nitratos o cloruros), forman mejores materiales para ser aplicados en las reacciones de intercambio. El pH de la solución durante la síntesis también es muy importante, ya que puede favorecer o prevenir el intercambio y tiene que ser compatible con el intervalo de estabilidad de la Ht y del anión.

Los cationes que conforman las capas tipo Brucita, ocupan de manera aleatoria los huecos octaédricos en el centro de la configuración compacta de los iones hidroxilo externos (véase **Figura 1.2a**). Los aniones y el agua también se ubican aleatoriamente en la región interlamina, siendo libres de moverse al romper y formar nuevos enlaces. Los átomos de oxígeno de las moléculas de agua y de los grupos CO_3^{2-} se distribuyen lo más cerca posible de los grupos OH^- de las capas de Brucita. Estos hidroxilos están unidos a los grupos CO_3^{2-} directamente o a través del H_2O mediante puentes de hidrógeno de la forma: $\text{OH}-\text{CO}_3-\text{HO}$ ó $\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3-\text{HO}$. Los grupos CO_3^{2-} se distribuyen homogéneamente en la intercapa, y el H_2O se enlaza débilmente, lo que permite que puedan ser eliminados sin destruir totalmente la estructura.

La síntesis de los materiales tipo Hidrotalcita, ha sido lograda con tres y hasta con cuatro tipos de metales divalentes y trivalentes diferentes, haciendo su diversidad mayor que la sugerida por la fórmula con la que generalmente se representan [9, 36].

En los HDL, el ambiente octaédrico de los cationes metálicos está ligeramente distorsionado, ya que los octaedros están aplanados en la dirección del apilamiento, disminuyendo así la simetría de O_h a

D_{3d}. A mayor radio iónico promedio de los metales, mayor será el aplanamiento de los octaedros, con la consecuente disminución en el grosor de la lámina.

Las láminas tipo Brucita de un HDL, pueden apilarse una sobre otra con dos simetrías diferentes, romboédrica o hexagonal lo que da lugar a una variedad de posibles politipos estructurales, cada uno de ellos con un apilamiento hexagonal (2H, 3R y 3H) [35]. La Hidrotalcita cristaliza con una simetría romboédrica 3R [9, 34, 35]. En este caso los valores de los parámetros de red de la celda unitaria con simetría 3R son $a = 2d_{(110)}$ y $c = 3d_{(003)}$. La distancia $d_{(110)}$ es la distancia promedio entre los cationes metálicos localizados dentro de las láminas, y $d_{(003)}$ es el espaciamiento entre dos láminas análogas contiguas. El parámetro "a", varía con el radio iónico de los cationes que conforman la lámina y con las proporciones relativas de cada uno. Mientras que el parámetro "c" depende del tamaño del anión intercalado. Los HDL poseen enlaces interlaminares débiles y como consecuencia, exhiben excelentes propiedades de expansión, lo que posibilita la intercalación de aniones de muy diversos tamaños.

En la región interlaminar existe una compleja red de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las láminas, los aniones, y las moléculas de agua. Existe un grado de desorden en la interlámina, y los puentes de hidrógeno cambian continuamente, de manera que la naturaleza precisa de la región interlaminar resulta bastante compleja. Los enlaces entre las láminas octaédricas y la interlámina involucran una combinación de efectos electrostáticos y puentes de hidrógeno. Los grupos hidroxilo, en especial aquellos enlazados a los cationes trivalentes, están altamente polarizados e interactúan fuertemente con los aniones interlaminares. Cada anión debe satisfacer el exceso de carga positiva de las dos láminas que lo rodean. Las láminas, a su vez, compensan su carga positiva con ambas regiones interlaminares. De hecho, se ha sugerido que la compensación de la carga en los HDL tiene características de los efectos de resonancia [35].

1.2.2 Composición

La estructura de los HDL permite realizar modificaciones en la composición, relación molar entre cationes, tipo de aniones de la interlámina, morfología y tamaño de los cristales, alterando así las propiedades del material, sin embargo, las principales diferencias existentes entre los diferentes materiales tipo Hidrotalcita son determinadas por la naturaleza de los

cationes que forman las láminas tipo Brucita, por la posición de los aniones y agua en la intercapa.

Algunos cationes divalentes y trivalentes que han sido empleados en la síntesis de HDL son:

Cationes divalentes (M^{2+}): Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Cd, Pd, Ca, etc.

Cationes trivalentes (M^{3+}): Al, Mn, Fe, Co, Cr, Ga, V, In, La, Ru, Sc, etc.

Sin embargo, otro factor que debe ser tomado en cuenta en la preparación de HDL, es el radio iónico de los cationes involucrados en la formación de las láminas, ya que debe existir una relación entre los radios de los cationes involucrados para que se generen arreglos octaédricos (**Tabla 1**). La estructura tipo Hidrotalcita se formará para un amplio intervalo de radios iónicos: entre 0.65-0.80 Å para cationes divalentes y entre 0.62–0.69 Å para cationes trivalentes (con excepción del Al^{3+} , 0.50 Å) [9, 47].

Tabla 1: Radio iónico (Å) de algunos cationes [9].

M^{2+}	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
M^{3+}	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.70	0.81

Aunque los cálculos indican que, los valores de x en la fórmula general $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, pueden variar entre 0.1-0.5 [9]. El límite superior ($x = 0.33$) se atribuye a la repulsión electrostática entre los cationes trivalentes vecinos en las láminas (que resulta inevitable si $x > 0.33$), y a la repulsión entre las especies aniónicas interlaminares. El límite inferior puede atribuirse a una distancia demasiado grande entre especies interlaminares, conduciendo al colapso de la estructura laminar [48, 49]. Para valores mayores de x , el número de Al^{3+} octaédricos vecinos incrementa, lo que conduce a la formación del $Al(OH)_3$; similarmente, para valores menores de x , se promueve una alta densidad de Mg^{2+} octaédrico en la estructura tipo Brucita [9], actuando como núcleos para la formación de $Mg(OH)_2$.

En la literatura se reporta [50-57], que se han obtenido materiales tipo Hidrotalcita (aunque son poco comunes) utilizando cationes tetravalentes para sustituir parte de los iones

divalentes o trivalentes en los HDL, así como sistemas con cationes monovalentes, siguiendo el principio que indica que los radios iónicos entre cationes entrantes y salientes sea similar, algunos de estos cationes ya estudiados se muestran en la **Tabla 2**.

Tabla 2: Radio iónico (Å) de cationes tetravalentes y monovalentes capaces de incorporarse en la estructura del HDL

M⁴⁺	V	Ti	Sn	Zr
	0.61	0.68	0.71	0.80
M⁺	Li	Na		
	0.60	0.95		

Algunos cationes tetravalentes como Ti^{4+} , Zr^{4+} y Sn^{4+} , han sido incorporados en la capa tipo Brucita; con fórmula general $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{4+}_{(x/2)}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde el catión trivalente es sustituido por el tetravalente [58].

En 1997 y 1999 S. Velu *et al.*, reportaron la incorporación de cationes tetravalentes como el Zr^{4+} y Sn^{4+} a la Hidrotalcita MgAl , respectivamente. Estos autores afirman que solamente un 30% de Al^{3+} podría ser sustituido de manera isomorfa por el Sn^{4+} para formar un nuevo HDL ternario MgAlSn . Ellos encontraron que la cristalinidad del material disminuye con el aumento del contenido de M^{4+} , esto se explica por las distorsiones estructurales generadas por la incorporación del catión más grande [50-53]. Sin embargo, Intissar *et al.* [59, 60] proporcionaron evidencias de que la incorporación de los cationes tetravalentes en la estructura de los HDL MgAlSn y MgAlZr no ocurre; sino que se da la formación de un óxido M^{4+}O_2 amorfo impregnado en el HDL. Aún con estos resultados, existe controversia en cuanto a si ocurre la incorporación del catión tetravalente a la base del HDL y bajo qué condiciones podría llevarse a cabo.

En cuanto al tipo de aniones, en principio, no hay limitación respecto a la naturaleza de los mismos; el único requerimiento es que no formen complejos con los cationes presentes. Sin embargo, puede haber problemas en la preparación de compuestos con aniones diferentes al carbonato, debido a la dificultad que presenta la eliminación del CO_2 [61], y a la inestabilidad

de algunos aniones en el intervalo de pH en el cual se lleva a cabo la síntesis de los compuestos tipo Hidrotalcita.

Durante la formación de la estructura laminar o bien por intercambio aniónico posterior, se puede situar entre las láminas una gran variedad de especies aniónicas, las cuales pueden ser:

- » *Aniones inorgánicos comunes*: $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, F^- , Cl^- , OH^- .
- » *Aniones orgánicos*: carboxilatos, fosfonatos, alquil sulfatos, gliceratos, tintes orgánicos [62, 63].
- » *Complejos aniónicos*: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [64].
- » *Polímeros aniónicos*: poli(vinilsulfonato), polianilina, poli(etilenglicol), poli(acrilato) [65, 66].
- » *Iso- y heteropolioxometalatos (POMs)*: $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.
- » *Aniones bioquímicos*: aminoácidos, ADN con entre 500-1000 pares de bases, ATP, GMP [67, 68].
- » *Ligandos macrocíclicos y sus complejos metálicos*: derivados de porfirina y ftalocianinas [69].

El número, tamaño, orientación y fuerza de enlace entre aniones y grupos hidroxilo de las láminas tipo Brucita determinan el espesor de la interlamina.

1.2.3 Contenido de Agua

Se pueden clasificar dos tipos de agua en los HDL; moléculas de agua interlaminar en los sitios que no son ocupados por los aniones, y moléculas de agua externa, las cuales están físicamente adsorbidas (fisisorbida) en la parte externa de los cristalitos del HDL (agua extrínseca). En el primer caso, las moléculas de agua forman parte de la estructura cristalina del HDL, y su cantidad depende principalmente de la naturaleza y número de aniones presentes en la región interlaminar (**Figura 1.3**). En el segundo caso, la cantidad de agua depende de la humedad relativa de la atmósfera en la que se encuentre el HDL [70]. En la **Figura 1.3**, se puede observar esquemáticamente, los distintos dominios en los cuales las moléculas de agua pueden estar presentes en los HDL.

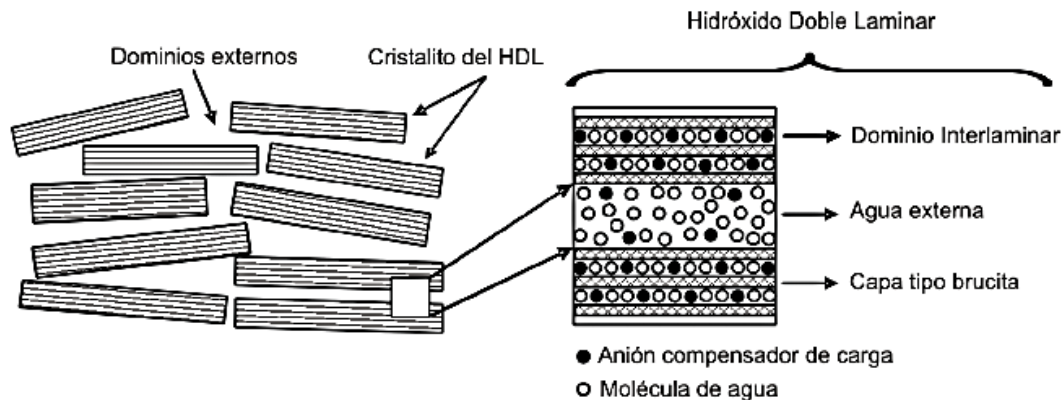


Figura 1.3: Vista esquemática de los dominios del agua (interlaminar y extrínseca) presente en los HDL [70].

Usualmente la cantidad de agua se determina por medidas termogravimétricas a partir de la pérdidas de peso, asumiendo que la pérdida por debajo de 100°C es debida al agua fisisorbida [9]. Sin embargo, también es posible calcular la cantidad máxima de agua en función del número de sitios ocupados en la zona interlaminar, suponiendo un empaquetamiento compacto de los iones hidroxilo y restando los sitios ocupados por los aniones. Algunas fórmulas han sido propuestas por varios autores; en la **Tabla 3** se presentan algunas de ellas para calcular el contenido de agua del HDL.

Tabla 3: Número de moléculas (m) de agua experimental y calculada en la fórmula general de los HDL con $x = 0.29$ [71]

Referencia	Fórmula*	m calculado	m experimental
Moscolo y Marino [72]	$m = 0.81 - x$	0.520	0.530 ± 0.020
Miyata [44]	$m = 1 - Nx/n$	0.565	
Taylor [33]	$m = 1 - 3/2 + d$	0.690	

* m y x corresponde a los valores dados en la fórmula general de los HDL. Para la fórmula de Miyata, N = número de sitios ocupados por los aniones y n = carga del anión (para el CO_3^{2-} $m = 1 - 3x/2$). En la fórmula de Taylor, $d = 0.125$.

En algunos casos resulta difícil evaluar con exactitud la cantidad de agua interlaminar. Por ejemplo, los HDL con aniones nitrato o carbonato que pueden llegar a perder hasta la tercera parte del agua interlaminar a temperatura entre 50 y 100°C. También se presentan otros problemas en el cálculo del valor de m , especialmente cuando el cristalito de los HDL tiene

dimensiones pequeñas, ya que se puede llegar a tener grandes cantidades de agua físisorbida. Además, resulta complicado el estudio del contenido de agua por análisis térmico debido al solapamiento de los procesos de deshidratación [9] y deshidroxilación del HDL. Yun y Pinnavaia [73] estudiaron el contenido de agua del HDL $MgAl-CO_3$ ($Mg/Al = 2, 3$ y 4). Encontraron que el agua externa se pierde fácilmente por el calentamiento a $60^\circ C$, y el agua interlaminar por arriba de $150^\circ C$ y hasta $240 - 280^\circ C$. ésta última temperatura es mayor al incrementar el contenido de Al^{3+} .

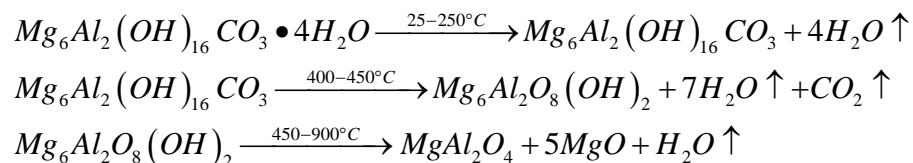
1.2.4 Tratamiento Térmico

El comportamiento de los HDL, se ve afectado con el cambio en la estructura cristalina que sufren los materiales al ser sometidos a elevadas temperaturas. La naturaleza de los iones involucrados en la síntesis del material también les confiere propiedades fisicoquímicas diferentes. Los HDL son materiales reactivos, que al descomponerse experimentan procesos endotérmicos liberando agua y dando lugar a óxidos metálicos. Esta propiedad hace que estos materiales sean más térmicamente estables y por consecuencia resistentes al calor [74]. El proceso de calcinación generalmente involucra procesos endotérmicos de deshidratación, deshidroxilación y remoción de aniones interlaminares; procesos que están determinados por la humedad del material, la estabilidad de las especies interlaminares y las posibles interacciones entre los aniones interlaminares y los grupos hidroxilo involucrados en las láminas de la Hidrotalcita. El proceso de calcinación también permite obtener mezclas homogéneas de óxidos dispersos con elevada área superficial.

La descomposición térmica de los materiales tipo Hidrotalcita se puede dividir en diferentes etapas, teniendo en cuenta que estos sólidos son estables hasta una temperatura próxima a los $400^\circ C$ [75, 76]. A temperaturas inferiores a $200^\circ C$ el material pierde las moléculas de agua interlaminar y la estructura laminar persiste, entre 300 y $450^\circ C$ se desprenden los iones carbonato y el sólido resultante se encuentra parcialmente deshidroxilado, lo que trae consigo el colapso del arreglo laminar y la formación de la fase $Mg_6Al_2(OH)_2$. Si se calcina a temperaturas comprendidas entre 500 y $900^\circ C$ esta fase se transforma en periclase (MgO) y espinela ($Mg_6Al_2O_4$). Sin embargo, si el material es calcinado a $500^\circ C$, se forma la fase

$Mg_6Al_2(OH)_2$, que en presencia de agua y una fuente de carbonatos se puede reconstruir el compuesto tipo Hidrotalcita original [77], propiedad conocida como “efecto memoria”.

Las reacciones que tienen lugar durante el tratamiento térmico de los materiales tipo Hidrotalcita son [78].



Por lo tanto, la capacidad de reconstrucción del material dependerá de la temperatura de activación y de la naturaleza de los iones metálicos M^{2+} y M^{3+} [9].

1.2.5 Efecto Memoria

La calcinación de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), produce óxidos mixtos que pueden someterse a la rehidratación cuando está en contacto con una solución acuosa que contiene aniones, la regeneración de la estructura en capas del HDL con estos aniones en el espacio interlaminares se conoce como "efecto de memoria". Este término hace referencia, a la capacidad que presenta un HDL de perder y recuperar su estructura, por la ausencia o presencia de aniones interlaminares. Es decir, es la reconstrucción estructural espontánea que experimentan los HDL cuando se ponen en contacto en medio acuoso, en donde el material realiza la adsorción de varios aniones en solución acuosa o [46], simplemente por exposición al aire [79] para recuperar su estructura laminar original. La reconstrucción total se produce sólo en un intervalo de temperatura dado, donde se realiza la descomposición térmica. Este fenómeno se ha observado en HDL MgAl y ZnAl [77, 80-82]. La temperatura exacta de calcinación varía en función del tipo de Hidrotalcita usada, por lo general se reporta entre 300-500°C [83].

Es bien conocido que en los materiales tipo Hidrotalcita, su estructura colapsa de manera predecible cuando se le somete a calentamiento, además, si el calentamiento no excede cierta temperatura, los materiales podrán ser rehidratados (opcionalmente intercambiados con distintos aniones interlaminares diferentes a los originales), y por lo tanto reconstruir la estructura original u obtener un material muy similar (Figura 1.4). A los HDL colapsados,

también se les conoce como materiales “metaestables”. Sin embargo, si a estos materiales “colapsados” se les calienta a más de ciertas temperaturas (700°C), no podrán ser nuevamente rehidratados y, por ende, no será posible formar el compuesto tipo Hidrotalcita original [75].

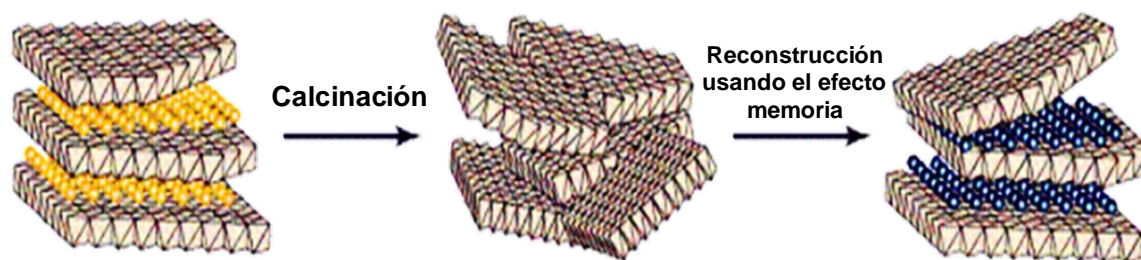


Figura 1.4: Representación simplificada del proceso de reconstrucción de la Hidrotalcita calcinada.

Las Hidrotalcitas pueden ser convertidas a óxidos mixtos, con altas áreas específicas y sitios básicos fuertes de Lewis, a través de descomposición térmica controlada. Los sitios fuertemente básicos, son asociados a pares ácido-base. Debido a esto, los óxidos mixtos derivados de Hidrotalcitas, son capaces de catalizar una gran variedad de reacciones.

1.3 Métodos de Síntesis

Debido a la versatilidad de los HDL, han surgido numerosas propuestas en las que se desarrollan nuevas condiciones de preparación. El método de síntesis de sólidos, es sumamente importante para lograr las propiedades deseadas en un HDL; ya que ayuda a comprender algunos de los efectos producidos en el sólido con cada método de síntesis, pues éste marca significativamente las propiedades catalíticas del material. Es decir, los efectos en las condiciones de preparación se ven reflejados en las propiedades fotocatalíticas, composición química, tamaño de partícula, propiedades electrónicas, estabilidad térmica y el área específica del material [84, 85].

Las Hidrotalcitas representan la clase más importante de arcillas aniónicas; debido a su escasa presencia en la naturaleza se han desarrollado diferentes metodologías para su obtención, sin embargo, esto no significa que sea fácil obtener compuestos puros. Los materiales tipo Hidrotalcita, generalmente son sintetizados a través de reacciones de precipitación como: el

método sal-óxido, el método sal-base, el método sal-hidróxido o hidrólisis inducida y síntesis con urea. También se han sintetizado HDL por otros métodos como: sol-gel, deslaminación-reapilamiento, métodos hidrotérmicos, síntesis por reconstrucción y por intercambio aniónico.

Entre los métodos más empleados se encuentran el método sol-gel y por coprecipitación, debido a que poseen grandes ventajas sobre otros métodos de síntesis.

1.3.1 Método sol-gel

Es un método versátil, sumamente empleado en la síntesis de materiales estructurados a nivel nanométrico gracias a las características (estructurales, morfológicas, etc.) que adquieren los sólidos al final del proceso de síntesis [86-88]. Por la forma en la que se genera la matriz sólida, tiene grandes ventajas entre las que destacan:

- » La producción de materiales con tamaño de partícula nanométrico.
- » El uso de precursores fácilmente purificables.
- » La fácil introducción de nuevos elementos en la red.
- » La homogeneidad de los materiales obtenidos.
- » La densificación de los sólidos llevada a cabo a temperaturas relativamente bajas.
- » La pureza del material al final del proceso.
- » El control de las propiedades texturales [89-91].
- » Posibilidad de preparar películas delgadas.

Consta de las siguientes etapas principales:

1. Mezclado
2. Formación del sol
3. Gelación del sol
4. Eliminación del solvente (sineresis)
5. Añejado o curtido
6. Densificación

El sol puede producirse a partir de sales inorgánicas (Método I), un precursor molecular, principalmente metal-alcóxidos (Método II) o por dispersión coloidal (Método III).

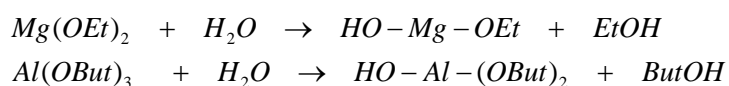
La hidrólisis del precursor molecular y su reacción con el agua, usualmente se realiza en presencia de un catalizador ácido o básico el cual permite un control de la velocidad y extensión de la reacción de hidrólisis [92]. Diferentes ácidos han sido usados con este fin, algunos de ellos son: HCl [93], HNO₃ [94] ó CH₃COOH [95].

El proceso sol-gel, consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal - cadena orgánica), a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), de tamaño de partícula de ~ 1 – 100 nm [86, 91], dichas partículas permanecen suspendidas en el líquido por el movimiento Browniano, donde las interacciones son atribuidas a fuerzas de corto alcance como atracción de Van der Waals y por las cargas superficiales. Posteriormente, en el seno del sistema ocurre la gelación del sol para formar una red molecular en una fase líquida continua (gel), debido a reacciones de condensación principalmente de especies hidrolizadas y la microestructura que se forma depende fuertemente de las condiciones experimentales. El gel es un sólido formado por dos fases, en donde la fase sólida es una red que atrapa e inmoviliza la fase líquida. Los precursores de estas redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones muy importantes, como son la complejación del metal en un estado estable en la fase líquida y la de un monómero de polimerización para formar dicho gel. El punto de gelación es el tiempo (o grado de reacción) en la cual la mezcla se torna rígida y consta de una intrincada matriz semi solida (gel) inmersa en una mezcla líquida que contiene aún precursor que continúa reaccionando aún después de este punto.

a). Reacciones de Hidrólisis

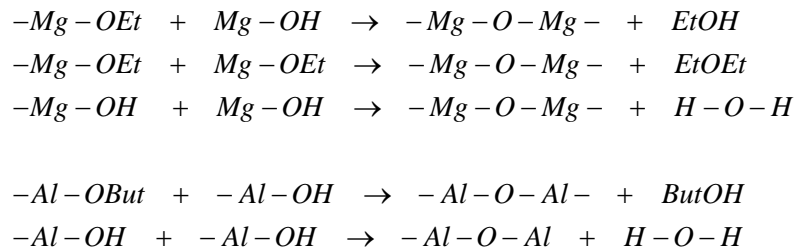
Para preparar el gel, los reactivos (alcóxidos) se hidrolizan y se condensan o polimerizan. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente, que también se obtiene como subproducto de reacción [96-98].

En la reacción de hidrólisis, los grupos intermediarios alcoxi (-M-OEt) y los grupos hidroxilo (-M-OH) reaccionan para formar metaloxanos (M-O-M); esta etapa determina la estructura primaria de los geles [87].



b). Reacciones de Condensación

La polimerización-condensación tiene gran influencia sobre la gelación ya que, dependiendo de las condiciones de reacción, se puede llegar, por un lado, a una rápida precipitación y, por otro, a la formación del gel [87].



Las estructuras tanto del *sol* como el *gel* formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de condensación, concentración de agua, naturaleza del disolvente, tiempo de reacción, naturaleza de los precursores, etc. El tiempo de formación del gel es conocido como añejamiento, siendo éste también un parámetro importante ya que el gel no es estático durante esta etapa ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación.

1.3.2 Método de Coprecipitación

El método tradicional para la preparación de materiales tipo Hidrotalcita es el método de coprecipitación, en el que se emplea como precursores sales de nitrato o sales de cationes divalente y trivalente, usando un medio alcalino como agente precipitante. En este método de síntesis se controla la temperatura, así como el pH de precipitación. El control del pH, es fundamental en la etapa de añejamiento para que ocurra una buena incorporación de iones OH^- en las láminas. Para que este procedimiento tenga éxito, es necesario que el anión a incorporar en el espacio interlamilar tenga afinidad por las láminas de hidróxidos.

La morfología y la distribución de tamaño de partícula del HDL dependen de la sobresaturación de la solución de síntesis. Por lo general, la sobresaturación se logra por métodos físicos (evaporación) o químicos (variación del pH). Para la preparación de HDL, el método de variación de pH se utiliza con frecuencia; el valor del pH debe ser elegido

cuidadosamente, si el pH es demasiado bajo, no todos los iones metálicos presentes precipitan. Por otro lado, si el pH es demasiado alto, puede producirse la disolución de uno o más iones metálicos. Otro punto a tener en cuenta es que el valor de pH necesario para la precipitación de los HDL no es necesariamente igual al pH de la precipitación del hidróxido de metal más soluble.

Generalmente, se requiere un pH alcalino para la preparación de Hidrotalcitas, sin embargo, el pH óptimo depende de los tipos de cationes empleados, donde un intervalo de pH de 8-10 se puede utilizar para preparar la mayoría de las arcillas aniónicas [8, 9, 36]. A pH más bajo, la síntesis procede por un camino más complejo y pueden no llevarse a cabo por completo, por las diferencias entre la composición química de las fases obtenidas y la de las soluciones de partida.

La coprecipitación puede llevarse a cabo a *baja o alta sobresaturación* [9]; la precipitación a baja sobresaturación se realiza mediante la adición lenta de soluciones mixtas de sales divalente y trivalentes de metales con relación apropiada, en un reactor que contiene una solución acuosa del anión interlamilar deseado. Una segunda solución de un álcali se añade en el reactor de forma simultánea a un pH fijo (entre 7 y 10) para promover la coprecipitación de las dos sales metálicas [10, 70].

Una ventaja evidente de este método es que permite el control de la densidad de carga (relación de M^{2+}/M^{3+}) de las capas de hidróxido del HDL resultante, regulando simplemente el pH de la solución. Los productos obtenidos por coprecipitación a baja sobresaturación son generalmente más cristalino en comparación con las preparadas en condiciones de alta sobresaturación [99]. La coprecipitación a alta sobresaturación da lugar a materiales menos cristalinos, debido al alto número de núcleos de cristalización [99, 100]. La precipitación puede llevarse a cabo mediante el aumento de las concentraciones de las soluciones y/o la velocidad de adición, o poniendo una solución de las sales de los elementos en una solución que contenga un pequeño exceso de bicarbonatos alcalinos o mezclas de bicarbonato/carbonato a 60°C. Este método es sencillo y no requiere un aparato experimental específico, el único requisito es lavar el material con abundante agua para reducir la cantidad de álcali residual debido a la baja solubilidad de los bicarbonatos alcalinos. Después de la

precipitación a baja o alta sobresaturación, se realiza un proceso de tratamiento térmico para aumentar los rendimientos y la cristalinidad de los materiales. Esto es seguido por un proceso de envejecimiento llevado a cabo durante un periodo que va desde unas pocas horas hasta varios días [10].

Los factores que se consideran importantes en la precipitación de compuestos tipo Hidrotalcita incluyen la naturaleza de los cationes, su relación molar, la naturaleza de los aniones, el pH, la temperatura, el envejecimiento y el método de precipitación. Aunque las partículas de arcillas aniónicas son generalmente más grandes que las contrapartes catiónicas, las primeras pueden dar estructuras de óxidos mixtos homogéneos con mayores áreas superficiales específicas y distribuciones estrechas de tamaño de poro. Altas áreas superficiales y tamaño de poro de distribución estrecha, es sabido que mejoran las propiedades catalíticas de los HDL y estas propiedades deseables se pueden conseguir simplemente por descomposición térmica [93, 101-103].

El tratamiento térmico a 700°C de los HDL coprecipitados está bien documentada en la literatura. Su morfología y distribución de tamaño de partícula dependen de la sobresaturación de las soluciones de síntesis [104].

1.4 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO)

La aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del agua o efluentes a tratar. Una gran cantidad de estudios recientes sobre el tratamiento de aguas residuales, se centran en la oxidación de los contaminantes orgánicos persistentes disueltos en el agua, que son compuestos refractarios a su detoxificación, mediante procesos biológicos convencionales. Los métodos basados en la oxidación química o fotoquímica de dichos contaminantes constituyen un grupo de nuevas tecnologías denominadas genéricamente Procesos Avanzados de Oxidación (PAO). Los PAO, son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [4, 105, 106]. Se clasifican en fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiación luminosa.

Involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. El principal objetivo de estos procesos, es el de mineralizar los contaminantes presentes en medio acuoso; es decir, oxidar los constituyentes del contaminante a un compuesto más simple y menos nocivo. La eficiencia de estas técnicas se debe en gran medida, como se ha indicado anteriormente, a la participación del radical hidroxilo, que proporciona procesos termodinámicamente más favorables y velocidades de oxidación superiores, que empleando otros métodos de oxidación. El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar de $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono [4, 105].

1.4.1 Principios de Fotocatálisis

Dentro de los PAO fotoquímicos se encuentra la fotocatálisis heterogénea, la cual se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (Visible o UV), de un sólido (fotocatalizador) que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos. La excitación del sólido semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- » Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- » Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

El caso más general y de mayor aplicabilidad es por excitación directa. En la **Figura 1.5** se esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor, cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En el proceso de excitación se crean especies ricas en electrones o deficientes en ellos, denominados pares electrón-hueco (e^-/h^+) cuya vida media está en el intervalo de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos **c** y **d**) [6]. El electrón fotoexcitado se puede utilizar para llevar a cabo reacciones de reducción electroquímica en la superficie

del fotocatalizador por ejemplo, la reducción de protones (H^+) a hidrógeno, la reducción de oxígeno a radicales $O_2^{\bullet-}$, o la reducción de CO_2 , pero sólo si la posición de la (BC) se encuentra en potencial más negativo que el potencial electroquímico de la reacción deseada ($H_2/H^+ = -0.41$ V [107]; $CO_2/CH_4 = -0.24$ V [108]; $CO_2/CO_2^- = -1.9$ V [108]; $O_2/O_2^- = -0.33$ V [109]; todo a pH 7) [4]. Así mismo, se llevan a cabo las reacciones de oxidación, iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que las reacciones de oxidación se lleven a cabo, es necesaria la presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales libres, de los cuales los más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno, el ozono, etc. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica) [110].

Por otro lado, los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos **a** y **b**, respectivamente) (Figura 1.5).

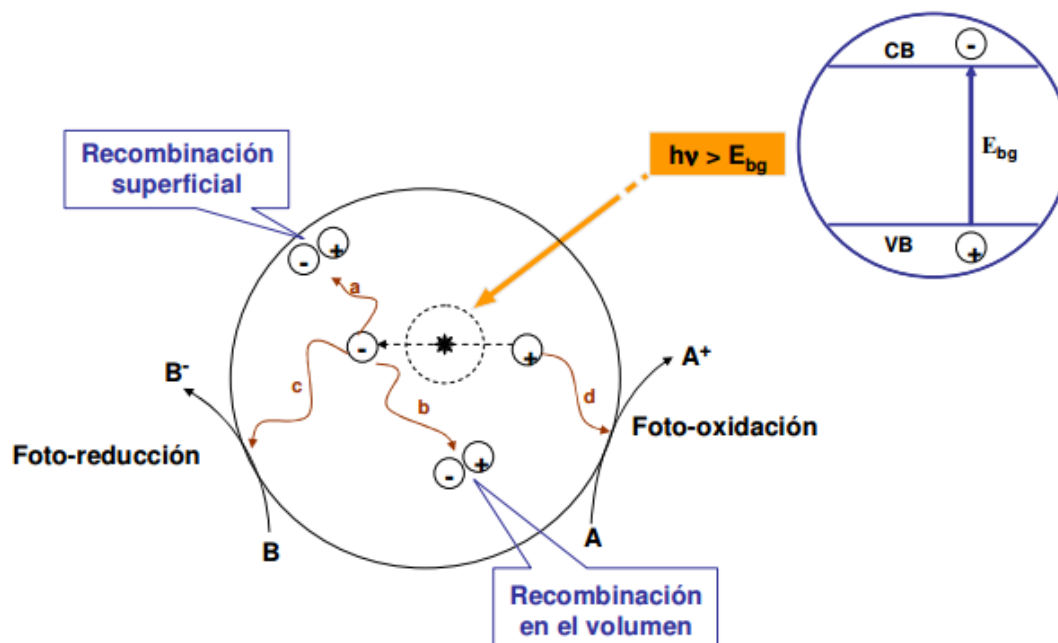


Figura 1.5: Modelo de los procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-contaminante, bajo radiación UV.

Los tres pasos básicos de las reacciones fotocatalíticas son:

1. Fotogeneración de los portadores de carga
2. Separación de los portadores de carga y difusión a la superficie del fotocatalizador
3. La reacción de oxidación en la superficie del catalizador

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares (e^-/h^+) en las partículas del semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía del salto de banda (E_g) del semiconductor, incide sobre éste, se promueve un electrón (e^-), de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco (h^+), en esta última banda. Una vez creados los pares (e^-/h^+) estos se pueden desplazar sobre la superficie, para participar en las reacciones redox con los compuestos adsorbidos sobre el semiconductor. Generalmente, los huecos interaccionan con moléculas de agua para formar radicales hidroxilo y los electrones se transfieren a moléculas de oxígeno para la generación de radicales superóxido ($\bullet O_2^-$), este último evita la recombinación de pares (e^-/h^+) y reacciona con el agua para generar más radicales hidroxilo ($\bullet OH$) que son altamente reactivos siendo responsables de la degradación de contaminantes [7].

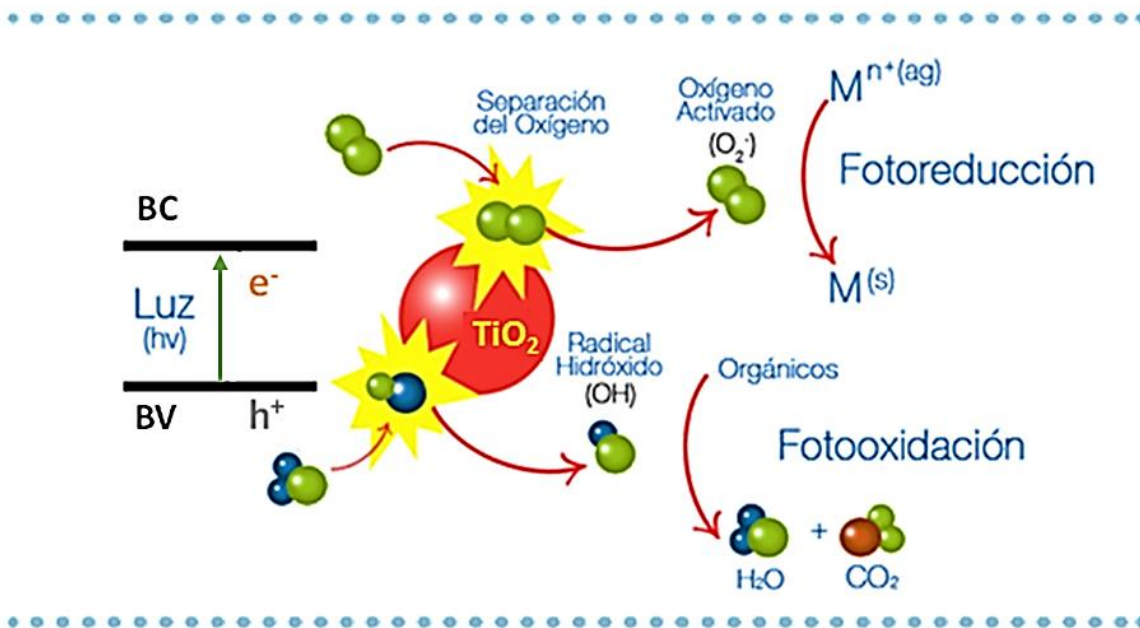


Figura 1.6: Principio de fotodegradación con TiO_2 [111].

Durante el paso (2), también puede ocurrir la recombinación a través de diferentes mecanismos. La ruta principal es relajación de los electrones fotoexcitados en la (BV), que pueden ocurrir directamente desde el (BC). Después de la fotoexcitación los electrones también pueden ser atrapados tanto en las trampas de electrones como debajo de la superficie de un semiconductor, desde donde la recombinación puede proceder.

El mismo principio es aplicable para los huecos, que también pueden estar atrapados en interbandas o estados de superficie. Como resultado, existen varias posibilidades para la recombinación de portadores de carga, que se resumen en la **Figura 1.5**, la recombinación debe ser inhibida para mejorar la eficacia de la reacción fotocatalítica. Esas interbandas o estados de superficie, suelen estar relacionados con defectos en la estructura cristalina o límites de grano. Por lo tanto, el aumento de la cristalinidad de los materiales fotocatalíticos puede reducir la probabilidad de recombinación, la densidad de defectos se reduce con el aumento de la cristalinidad. Por otra parte, la reducción del tamaño de las partículas de un fotocatalizador acorta la vía de difusión de los portadores de carga, lo que lleva a la disminución de la probabilidad de recombinación. Finalmente, la recombinación de portadores de carga se produce no sólo en partículas individuales o en superficies de las partículas individuales, también puede ocurrir entre diferentes partículas.

En resumen, las cuestiones clave para la mejora de la actividad fotocatalítica es mejorar la absorción de luz, el área superficial, alta cristalinidad, y una buena separación los portadores de carga, posición de banda óptima, alta estabilidad química del material semiconductor, son características altamente deseables en los compuestos. Esto se puede lograr mediante la combinación de más de un fotocatalizador para formar un sistema de fotocatalizadores “compuestos”.

1.4.2 Parámetros que Afectan a la Fotocatálisis

Existen varios parámetros, que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso fotocatalítico de óxido-reducción y que resultan determinantes en la eficiencia global del proceso, entre ellos se encuentran:

Masa de catalizador (m): Se ha estudiado que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa de catalizador, sin embargo, por encima de un cierto valor de (m), la velocidad de reacción es constante y se independiza de (m). El límite de (m) corresponde a la cantidad idónea de fotocatalizador, en donde todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas. Para cantidades mayores de catalizador ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible, a este suceso se le conoce como efecto pantalla. Mientras que con una deficiencia de fotocatalizador, parte de la radiación no es aprovechada en el proceso fotocatalítico. Para fines de aplicación, la masa óptima de catalizador debe elegirse a manera de (i) evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) asegurar la absorción total de los fotones eficientes. Estos límites varían dependiendo del tipo de material y del tipo de fotoreactor [110].

Radiación: La radiación es la fuente de energía para iniciar el proceso fotocatalítico. Su estudio permite establecer el valor adecuado de la longitud de onda a trabajar y la potencia emisiva con que se debe irradiar la solución para procurar un aprovechamiento óptimo de la energía suministrada. Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda obedecen el espectro de absorción del catalizador cuyo umbral corresponde a la energía de banda prohibida del material.

pH: El pH tiene una notable incidencia en la degradación de compuestos orgánicos, pudiéndose lograr mediante su manipulación, una mayor velocidad de reacción y un mayor porcentaje de degradación, entre otras modificaciones al sistema. El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación. El control del valor es de mucha importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados.

Se ha encontrado que se logra mejor degradación de los compuestos fenólicos bajo condiciones ácidas, específicamente para el Fenol y algunos derivados como el Catecol, Guayacol y 2-Clorofenol.

Contaminante: La naturaleza del contaminante a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que éste sigue. Para los compuestos

fenólicos, se han propuesto diversos mecanismos y, para el fenol en particular, se han detectado intermediarios diferentes en cada caso debido principalmente a variaciones en las condiciones del medio de reacción. La determinación de los posibles intermediarios y su cinética de degradación adquiere importancia, ya que un proceso fotocatalítico realmente eficiente debe remover tanto el contaminante original como los intermediarios formados.

Efecto del O₂ disuelto: El oxígeno molecular, es un agente oxidante que juega un papel importante pero no determinante en los procesos de foto oxidación. Ya que es capaz de obstaculizar o apoyar la reacción en función del curso que siga el proceso de degradación del contaminante [7]. Cuando el oxígeno disuelto participa en la reacción de oxidación, es el responsable de una de las dos semireacciones (fotoreducción); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar electrones los electrones generados, mayor será la velocidad del proceso. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato (molécula a modificar) en el proceso de adsorción.

Temperatura: La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

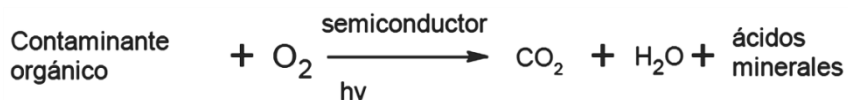
1.4.3 Mineralización

El objetivo que persiguen las reacciones fotocatalíticas, es la mineralización total del contaminante, o bien, la descomposición de la molécula a productos menos complejos o inocuos. Para ello es importante establecer correlaciones entre la estructura molecular de los contaminantes y su capacidad de degradación fotocatalítica; y conocer los diferentes intermediarios formados durante el proceso, para tener una idea general de las vías o mecanismos de degradación y así determinar si se generan compuestos menos tóxicos y estables. Ya que para llegar a la completa mineralización de un determinado contaminante, pueden crearse y transformarse toda una serie de compuestos intermedios de la reacción. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generan hasta

la completa eliminación de todos los compuestos no deseables, aún en el caso de tener inicialmente un único contaminante.

En las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la mera desaparición de los contaminantes, también es imprescindible la conversión de, al menos un importante porcentaje del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO₂. La finalidad del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante, como cualquier otro producto intermedio, formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo. Por lo tanto, para un adecuado seguimiento del proceso fotocatalítico se determina la mineralización del contaminante a partir de la medición de carbono orgánico total (COT).

El COT se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO₂ y agua. El CO₂ generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el COT obtenido por diferencia. El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante, porque valores de COT cercanos a cero garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o mayor toxicidad que los iniciales. La determinación del COT es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico. El COT provee información sobre la disminución en concentración de la materia orgánica y por ende del grado de mineralización debida a la fotocatálisis [110].



1.5 Compuestos Fenólicos

Dentro de las moléculas orgánicas contaminantes difíciles de mineralizar, destacan el Fenol y sus derivados clorados. La estructura básica de los compuestos fenólicos (**Figura 1.7a**) es el benceno, un anillo aromático de 6 átomos de carbono que es, junto con sus derivados menos reactivos y por lo tanto más estables que los compuestos de cadena simple o alifáticos. La localización de sustituyentes en el anillo aromático, afecta significativamente la reactividad de la molécula; estos cambios en estructura y reactividad ejercen gran influencia sobre la mineralización de esta familia de compuestos. En términos generales, los intermediarios primarios de la degradación de contaminantes aromáticos por vía fotocatalítica, se originan por hidroxilación del anillo bencénico cuya orientación depende de los grupos sustituyentes.

El Fenol y sus derivados se utilizan como componentes de colorantes, polímeros, medicamentos y otras sustancias orgánicas. La presencia de compuestos fenólicos en el medio ambiente, también se deriva de la producción y el uso de numerosos pesticidas y la generación de aguas residuales provenientes de industrias y municipios. Entre los contaminantes derivados de Fenol, utilizados como materia prima en las industrias petroquímicas, químicas y farmacéuticas, algunos de los más tóxicos son los derivados clorados y los nitro sustituidos, que se utilizan como plaguicidas y antibactericidas [3]. Algunos compuestos fenólicos se pueden formar como resultado de procesos naturales como la formación de Fenol y p-cresol durante la descomposición de la materia orgánica o síntesis de cloro fenoles por hongos y las plantas [112].

El Fenol (Hidroxibenceno) un compuesto orgánico aromático (**Figura 1.7a**), bastante estable; a temperatura ambiente, es cristalino e incoloro, tiene un olor característico no muy agradable; soluble en agua (8.7%) y en la mayoría de solventes orgánicos. Está conformado por un anillo bencénico y un grupo hidroxilo en lugar de uno de los átomos de Hidrógeno propio del Benceno (C_6H_6).

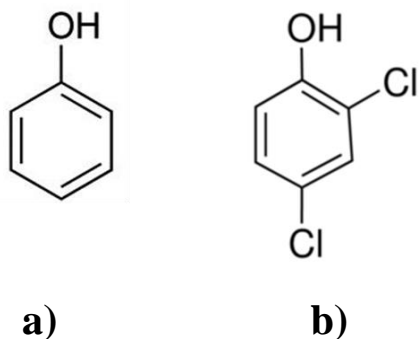


Figura 1.7: Formas representativas de la molécula de: a) Fenol y b) 2,4-Diclorofenol

El Fenol, puede causar la muerte por ingestión a tan solo 1 g, debido a su toxicidad causa envenenamiento por absorción por la piel, vertido como residuo industrial al medio ambiente, especialmente en el agua resulta muy tóxico. Es mortal en concentraciones de 1 ppm para la fauna acuática, en presencia de cloro se transforma en clorofenol. Su concentración máxima en plantas de tratamiento biológico no debe de superar 1-2 mg/L. El Fenol se usa como disolvente para la elaboración de aceites lubricantes refinados, ácido salicílico, pentaclorofenol (herbicidas), pinturas germicidas, productos farmacéuticos, reactivos de laboratorio y desinfectante en general [113].

El Fenol absorbe luz en la región de 290 a 333 nm, es sensible a agentes oxidantes por lo que es factible su foto oxidación en medio acuoso; algunos de los compuestos intermedios que se forman en la oxidación de Fenol, generalmente son: Catecol, Hidroquinona, Benzoquinona, ácidos orgánicos como el oxálico, acético y maleico, entre otros.

Dentro de los residuos industriales que han adquirido especial relevancia debido a sus características tóxicas y peligrosas, tanto para el medio ambiente como para el hombre, destacan los compuestos organoclorados. Los clorofenoles, son los más conocidos y el mayor grupo de fenoles. Se forman en el medio ambiente por cloración de compuestos mono y poliaromáticos presentes en el suelo y el agua. Los clorofenoles se utilizan o se forman como resultado de la actividad de algunas ramas de la industria - principalmente química, textil, farmacéutica y metalúrgica. La presencia de clorofenoles en el medio ambiente también se relaciona con el uso y la degradación de los compuestos orgánicos como reguladores del crecimiento, pesticidas en particular, fenoxiherbicidas y biocidas fenólicos [114].

La mayoría de los compuestos organoclorados son sustancias muy estables y difícilmente biodegradables, permaneciendo en el ambiente durante cientos de años, de ahí su denominación como compuestos orgánicos persistentes (COP). La mayor parte de los compuestos organoclorados son cancerígenos y causan efectos negativos sobre el sistema inmunológico, reproductivo y nervioso, además de otras afecciones.

El 2,4-Diclorofenol (**Figura 1.7b**), es usado como intermediario en la fabricación del pesticida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético. Se utiliza como intermedio en la manufactura de insecticidas, herbicidas, conservadores, antisépticos, desinfectantes y otros compuestos químicos.

El Fenol, así como algunos de sus derivado clorados, se encuentran clasificados dentro de las 275 sustancias más peligrosas en lo que se refiere a su toxicidad (**Tabla 4**), de acuerdo con una lista publicada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) [106, 114].

Tabla 4: Clasificación de compuestos por su toxicidad y LMP de la EPA

Puesto	Nombre del compuesto	LMP (mg/L)*
31	Pentaclorofenol	0.50
85	Fenol	0.05
94	2,4,6-triclorofenol	0.40
115	2,4,5-triclorofenol	0.40
121	2,4-dinitrofenol	3.00
130	2,4-dimetilfenol	28.00
143	Tetraclorofenol	1.00
243	2,4-diclorofenol	0.02
245	2-clorofenol	0.01

*LMP = Límite Máximo Permisible para la descarga de aguas residuales

1.6 Semiconductores

Desde el punto de vista electrónico los materiales suelen dividirse en tres categorías atendiendo a su conductividad: conductores, semiconductores y aislantes. Las diferencias del comportamiento eléctrico entre este tipo de materiales, son originadas por la diferente composición química y estructura electrónica de enlace de los átomos que forman al material.

En los *conductores* metálicos, su estructura cristalina (disposición atómica) es tal que los electrones (e^-) exteriores (e^- de valencia) están compartidos por todos los átomos y pueden moverse libremente por todo el material. Esta situación se mantiene en un amplio intervalo de temperaturas.

En los *aislantes*, prácticamente todos los e^- permanecen ligados a los átomos constituyentes. De ahí que, al aplicar un campo eléctrico, aunque éste sea relativamente alto, no se obtenga, prácticamente, corriente eléctrica al no disponer de cargas libres que puedan moverse por el material. Este efecto se mantiene en un amplio rango de temperaturas.

Finalmente, existen otros materiales que a temperatura ambiente son a la vez malos conductores y malos aislantes. Son los denominados *semiconductores* que a bajas temperaturas pueden ser muy buenos aislantes y a muy altas temperaturas pueden llegar a ser buenos conductores.

Los *semiconductores* tienen diversas áreas de aplicación, entre ellas se encuentran los procesos fotocatalíticos, donde por lo general se utilizan materiales semiconductores (principalmente óxidos metálicos) como fotocatalizador.

Los semiconductores son sólidos cristalinos en los que sus átomos están unidos mediante enlaces covalentes a otros átomos vecinos, formando redes periódicas tridimensionales. Estos materiales conducen débilmente la electricidad. Según la teoría de bandas, un semiconductor es un material cristalino cuyos estados energéticos están distribuidos en forma de bandas, de tal manera que cuentan con una banda de valencia (BV) de menor energía y una banda de conducción (BC) de mayor energía, separadas energéticamente por una región de estados denominada banda prohibida (E_g , por sus siglas en inglés) o brecha energética. Los portadores de carga que determinan la conductividad eléctrica de un material semiconductor

son los electrones (e^-) de la (BC) y los huecos (h^+) de la (BV). Los huecos, son especies químicas deficientes de electrones, formados por la migración del electrón a una banda de mayor energía; son considerados como portadores de carga positiva. Los (e^-) excitados o promovidos a la (BC) dejan un (h^+) en la (BV), a este proceso se le conoce como formación del par (e^-/h^+) o excitón.

La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, (E_g). Para los semiconductores (E_g) es suficientemente pequeño como para que sea posible transferir (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.

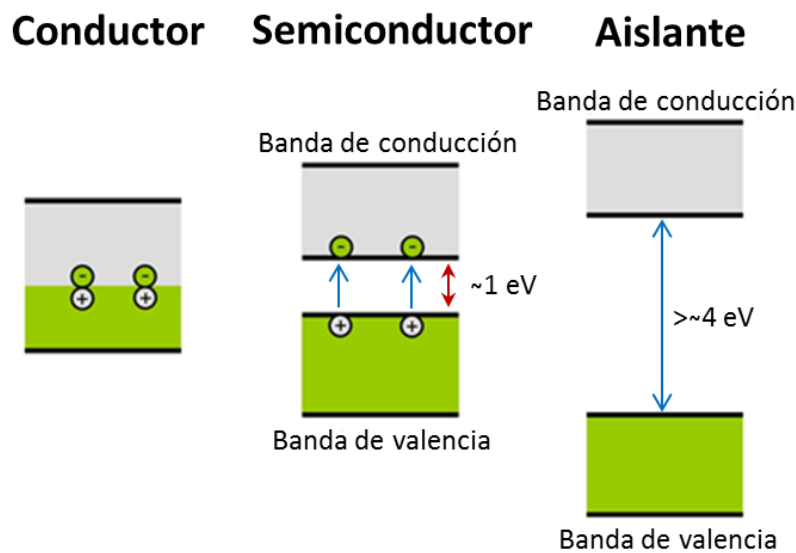


Figura 1.8: *Materiales conductores, semiconductores y aislantes.*

Un semiconductor también puede ser definido por su energía de banda prohibida (E_g); es decir, los materiales que tienen un valor de (E_g) de 0 eV, son clasificados como aislantes. En un semiconductor ideal a temperatura de 0 K, la (BC) está vacía, este comportamiento es similar al de un aislante; la (BV) está separada de la (BC) por una banda de estados energéticos no permitidos (E_g). La diferencia entre un aislante y un semiconductor radica en el tamaño de la (E_g), siendo mayor a 4.0 eV para los aislantes y alrededor de 1.0 eV para los semiconductores [115]. Estos estados energéticos prohibidos relativamente pequeños en el

semiconductor, permiten la excitación del material y consecuentemente la transferencia de los electrones de una banda de menor energía (BV) a una de mayor energía (BC).

Los semiconductores se clasifican como intrínsecos y extrínsecos con base a la distribución de sus portadores de carga (electrones o huecos) que dan lugar a la posición de sus estados energéticos, mejor conocido como nivel de Fermi [116].

Un semiconductor intrínseco es idealmente un cristal perfecto, sin impurezas o defectos en red. Cuando un electrón tiene la energía suficiente para pasar de la (BV) a la (BC), deja un hueco disponible; la cantidad de huecos generados en la (BV) al atravesar la banda prohibida es igual a la cantidad de electrones libres que se encuentran presentes en la (BC).

La generación de un hueco (h^+) en un semiconductor intrínseco se lleva a cabo rompiendo un enlace de la producción de un electrón libre de cristal y una vacante en la red. Puesto que se crean los electrones y los huecos libres en pares (e^-/h^+), el número de electrones libres en la banda de conducción es siempre igual al número de huecos en la banda de valencia [117].

Un semiconductor extrínseco, surge a partir de la incorporación de un agente dopante o impurezas provenientes de diferentes átomos. Para los semiconductores extrínsecos, la energía del nivel de Fermi puede estar muy cerca de la parte inferior de la banda de conducción o muy cerca de la parte superior de la banda de valencia, modificando las propiedades fisicoquímicas y eléctricas de los semiconductores en función de la densidad de portadores de carga [117-119]. La cantidad de impurezas o dopaje y el control de los parámetros de síntesis pueden dar lugar a un material con diversos tipos de defectos, vacancias y estados de energía en relación a la concentración final de sus átomos donadores o aceptores [115, 120].

1.7 Materiales Compuestos

Un material compuesto, puede ser definido como una combinación de dos o más materiales, que se traduce en mejores propiedades que las de los componentes individuales de los que se construye en donde juntos actúan como uno solo. En los materiales compuestos no se diferencian físicamente sus componentes individuales. Sin embargo, mediante el uso de técnicas sofisticadas se puede identificar a cada uno de ellos gracias a la interface que forman;

en contraste con las aleaciones metálicas, cada componente conserva sus propiedades fisicoquímicas independientes.

En el caso de los materiales semiconductores compuestos, son materiales atractivos para una gran variedad de aplicaciones, pueden ser utilizados como dispositivos emisores de luz, dispositivos de energía solar, sensores biológicos, almacenadores de información y color de imagen para el diagnóstico médico, como almacenadores de energía y son ampliamente utilizados en la remediación ambiental.

En este sentido, la formación de semiconductores compuestos con múltiples componentes o heterouniones multifase, es una estrategia muy eficaz para diseñar fotocatalizadores altamente activos que tienen como objetivo, facilitar la separación de carga y la transferencia de portadores de carga; mejorando sustancialmente la eficiencia fotocatalítica [121].

El principio básico de un fotocatalizador compuesto que consta de dos componentes diferentes en contacto directo puede explicarse a partir de la posición de las bandas de los dos semiconductores; la heterounión formada se puede clasificar en tres tipos diferentes, representados en la **Figura 1.9**.

- i. **Tipo I:** Es aquella en que la (BV) del semiconductor (B) es menor que la del semiconductor (A), y la (BC) del semiconductor (B) es mayor que la (BC) de (A). Ya que los electrones (e^-) y los huecos (h^+) ganan energía al moverse hacia abajo y hacia arriba respectivamente, los electrones fotoexcitados pueden transferirse desde la (BC) de (B) a la (BC) de (A), mientras que los huecos se pueden transferir desde la (BV) de (B) a la (BV) de (A) cuando el contacto entre ambos materiales es suficiente. En consecuencia, todos los portadores de carga se acumulan en el semiconductor (A), lo que no produce ninguna mejora en la separación de portadores de carga, por lo tanto, ninguna mejora en la actividad fotocatalítica. Sin embargo, este tipo de heterounión es bastante común en sistemas como GaAs-AlGaAs [122].
- ii. **Tipo II:** Proporciona las posiciones óptimas de banda, para una separación eficiente de portadores de carga; que conduce a la mejora en la actividad fotocatalítica. Los electrones fotoexcitados, son transferidos de la (BC) del semiconductor (B) a la (BC) de (A). Sin embargo, aún no se sabe si esto ocurre directamente vía transferencia de

electrones, debido a la favorable energía de las posiciones relativas de la (BC) o si es debido al desdoblamiento de bandas en la interface, induciendo un campo eléctrico interno.

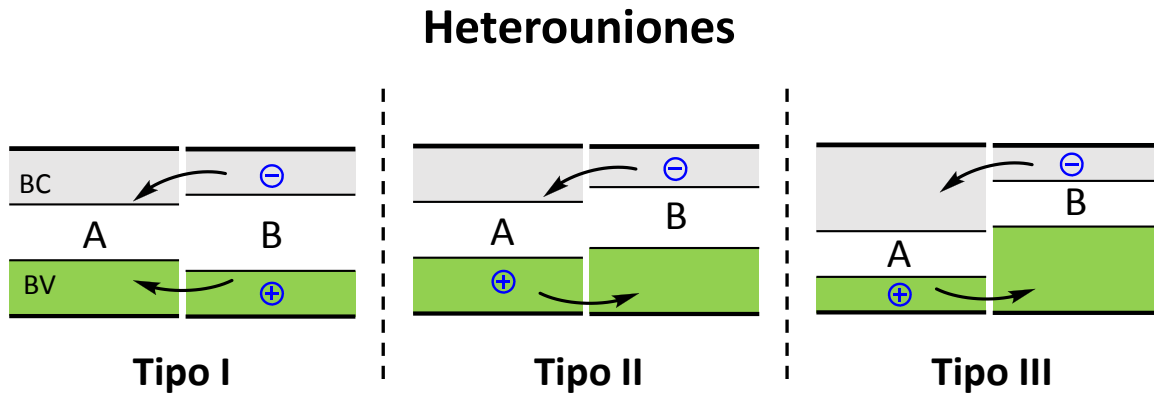


Figura 1.9: *Diferentes tipos de heterouniones en semiconductores.*

Los huecos son transferidos simultáneamente desde la (BV) de (A) a la (BV) de (B). Así, los electrones y los huecos fotogenerados se separan espacialmente el uno del otro, reduciendo significativamente la probabilidad de recombinación y aumentando el tiempo de vida del electrón. La mayoría de los ejemplos de fotocatalizadores compuestos descritos en la literatura son heterouniones tipo II.

- iii. **Tipo III:** la transferencia de portadores de carga es igual que en los semiconductores tipo II, sólo que las posiciones de las bandas se encuentran más lejos. Los arreglos de las posiciones de la banda también se denomina situación de brecha rota o discontinua.

Un fotocatalizador compuesto formado de diferentes fases de un material (por ejemplo, anatasa y rutilo, ambas fases cristalinas de TiO_2) se conoce como heterounión “multifase”, ya que diferentes fases de cristalinas generalmente tienen diferente banda prohibida. Mientras que un compuesto que consiste de dos materiales diferentes, es conocido como material con heterounión “multicomponente”.

1.8 HDL-Compuestos como Fotocatalizador

Teniendo en cuenta el trabajo previo sobre hidróxidos dobles laminares (HDL) como fotocatalizadores, la investigación sobre este grupo de materiales se ha convertido en una clase importante de materiales laminares que tienen perspectivas prometedoras en la fotocatalisis. Su estructura única, la distribución uniforme de diferentes cationes metálicos en la lámina tipo Brucita, los grupos hidroxilo superficiales, los aniones ubicados en la zona interlaminares, alta estabilidad química, formación de puentes oxo, etc., son algunas de las características importantes de este grupo de materiales [5].

Mantilla *et al.*, fueron los primeros en reportar la degradación foto-asistida de 4-Clorofenol y p-Cresol, mediante el uso de la Hidrotalcita MgAl. Este material no es un semiconductor, sin embargo, debido a su alta actividad fotocatalítica es conocido como un semiconductor inducido y denominado como un sistema foto-asistido en lugar de fotocatalizador. [15]. A partir de entonces, se han realizado diversos estudios en la degradación de contaminantes usando HDL bimetálicos de diferente composición como; MgAl, ZnAl, ZnFe, ZnCr, ZnTi, etc. Siendo los más estudiados en los procesos de fotodegradación, el MgAl y ZnAl debido a la versatilidad de estos materiales; en este sentido, se han preparado HDL a diferentes relaciones molares de cationes M^{2+}/M^{3+} , bajo distintos métodos y condiciones de síntesis. Sin embargo, se ha reportado que HDL compuestos de más de dos cationes ($M^{2+}:M^{3+}:M^{n+}$) en sus diversas combinaciones (donde $n = 1+, 2+, 3+$ y $4+$), pueden presentar diversas ventajas en comparación con el HDL bimetálico.

Los HDL compuestos exhiben variaciones estructurales, morfológicas, ópticas, fotocatalíticas, etc., con respecto a las de los materiales que los constituyen individualmente. Algunos HDL compuestos con cationes M^{2+} , M^{3+} y/o M^{4+} , que se han reportado hasta el momento en reacciones de fotodegradación se presentan en la **Tabla 5**. Donde se puede observar, que los materiales HDL han sido modificados con compuestos de metales tetravalentes (M^{4+}), con el objetivo de mejorar los procesos de degradación de moléculas contaminantes.

Tabla 5: Fotodegradación de contaminantes con HDL compuestos*

Compuesto	Condiciones de trabajo	Contaminante
TiO₂/MgAl Mg:Al = (3:1) y (2:1) [20]	Método: coprecipitación pH síntesis = 10.0 Dosis de fotocatalizador: 1 g/L HDL seco a T _{amb.}	Azul de metileno (4×10 ⁻⁵ M) pH de la solución = 4, 6.5, 10 y 12 Lámpara Hg 100 W luz UV
TiO₂/MgAl-LDH TiO₂/MgAlTi-LDH Mg:Al = 3:1 [21]	Método coprecipitación pH síntesis = 10.0 T calcinación HDL: 300 y 500°C	Anaranjado de metilo (4×10 ⁻⁵ M) Lámpara Hg 100 W luz UV
ZnAl Zn-Sn ZnO/SnO₂ Zn:Al = 3:1 [22]	Método coprecipitación pH síntesis = 7.5 T calcinación HDL: 500, 600 700°C	Anaranjado de metilo (4×10 ⁻⁵ M) Lámpara Hg 100 W luz UV
ZnAlTi Mg:Al = 3:1 [23]	Método coprecipitación pH síntesis = 10.0 T calcinación HDL: 450°C	Azul de metileno (4×10 ⁻⁵ M) y Rodamina B pH de la solución = 6.5 Lámpara Hg 125 W luz UV
CeO₂/ZnTi-LDH ZnTi-LDH Zn:Ti = 3:1 [26]	Método coprecipitación pH síntesis = 7.5 pH reconstrucción = 9.0 Dosis de fotocatalizador: 1 g/L T calcinación HDL: 400-750°C	Fenol 5.3×10 ⁻⁴ M Lámpara UV Pen-Ray Power Supply TQ 718, 700 W)
CeO₂/ZnSn-LDH ZnSn-LDH Zn:Sn = 3:1 [27]	Método coprecipitación pH síntesis = 7.0 pH reconstrucción = 7.0 Dosis de fotocatalizador: 0.5 g/L. T calcinación HDL: 400-750°C	Fenol 5.3×10 ⁻⁴ M Lámpara UV Pen-Ray Power Supply TQ 718, 700 W)

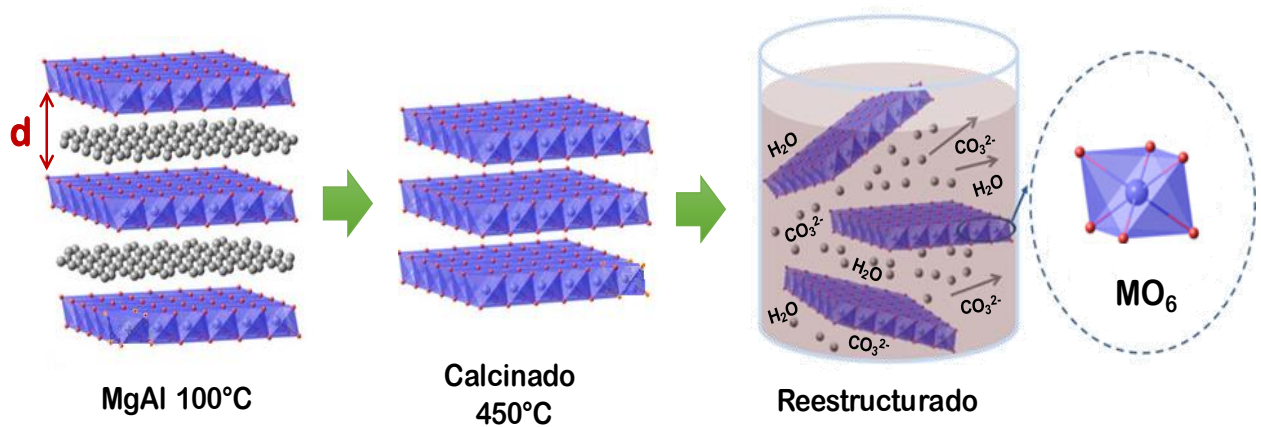
*En todos los casos se lleva a cabo la mineralización de la molécula contaminante

Algunos trabajos reportan la formación de heterouniones, mientras que otros reportan el uso del HDL como un soporte con el compuesto de metal tetravalente actuando como semiconductor fotoactivo. Sin embargo, son pocos los trabajos donde se efectúa la inserción del metal tetravalente en la red cristalina del HDL.

En base a lo anterior, este proyecto consiste no solo en el desarrollo de materiales tipo Hidrocalcita $M^{2+}:M^{3+}$, con adición, inserción o posible unión química de cationes M^{4+} en las láminas para formar un HDL ternario o un HDL-compuesto, sino en la implementación de los compuestos HDL en los procesos de degradación y mineralización de moléculas contaminantes; considerando que la dosis de fotocatalizador, la temperatura de activación, el tipo y la concentración del contaminante, la intensidad de radiación de la lámpara empleada, etc., son factores determinantes para hacer eficiente el proceso fotocatalítico

Capítulo II

2. Efecto de la adición del Ti^{4+} en la Hidrotalcita MgAl en el proceso de fotodegradación del 2,4-Diclorofenol (24DCF)



En este capítulo se aborda la metodología de síntesis del material de referencia MgAl y de los HDL MgAlTi obtenidos por el método sol-gel, así como la caracterización de dichos materiales por diversas técnicas. Se estudia el efecto del catión tetravalente Ti^{4+} incorporado en la estructura laminar del HDL MgAl y la eficacia de estos materiales, convertidos a óxidos mixtos mediante su calcinación, en la fotodegradación del 2,4-Diclorofenol (24DCF); estudiando su capacidad de mineralización.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los HDL vía sol-gel

Se sintetizaron HDL $Mg^{2+}:Al^{3+}$ y $Mg^{2+}:Al^{3+}:Ti^{4+}$, con relación molar Mg/Al = 3; variando el contenido de Ti^{4+} , por el método sol-gel. Con el objetivo de incorporar un catión tetravalente M^{4+} (Ti^{4+}) dentro de las láminas de la Hidrotalcita MgAl, para inducir un cambio en la densidad de carga positiva de las láminas; así mismo incrementar la eficiencia en los procesos de separación de carga y por consecuencia mejorar el proceso fotocatalítico en los materiales tipo óxido mixto, convertidos mediante calcinación.

2.1.1 Preparación de los Materiales Tipo Hidrotalcita

Se sintetizaron HDL MgAlTi mediante el método sol-gel, empleando como precursores los alcóxidos metálicos $Mg(EtO)_2$, $Al(t\text{-}SecBuO)_3$ (Aldrich 98%), $Ti(n\text{-}BuO)_4$ (Strem Chemicals 98%) y como solvente n-Butanol (J.T. Baker, 99%). Previamente, se calculó el contenido de Magnesio y Aluminio requerido en la solución, para obtener la relación molar $Mg/(Al_{1-x}+Ti_x) = 3/1$, donde Ti_x es el contenido de Titanio (0.05, 0.1 y 0.3% mol). Los alcóxidos se mezclaron en n-Butanol, con agitación continua a 700 rpm a una temperatura de 70°C durante 4 h; una vez disueltos, se adicionó una solución de urea (NH_2CONH_2) con una relación molar $H_2O/urea$ (2/1) para ajustar el pH 9.0 ± 0.5 y generar los carbonatos necesarios para la intercalación del material HDL. Posteriormente, se adicionó gota a gota una mezcla de etanol/agua. La solución se dejó añejar, manteniendo el sistema a reflujo a 90°C por 36 h. Posteriormente, el sólido se recuperó por filtración al vacío y se lavó repetidas veces con abundante H_2O destilada a 90°C. Finalmente, se secó a 80°C por 12 h. Los materiales se

etiquetaron como **MA** para el HDL de referencia y **MATi-X**, donde X representa el contenido de Ti^{4+} . Adicionalmente, una parte de cada material se calcinó a $1^{\circ}C\ min^{-1}$ hasta $450^{\circ}C$ y se mantuvo por 6 h, con la finalidad de obtener el correspondiente óxido mixto; para posteriormente emplearlos en el estudio de fotodegradación de 2,4-Diclorofenol (24DCF).

2.2 Técnicas de Caracterización

Los materiales sintetizados, secos y calcinados, fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas para determinar sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicas etc.

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El patrón de difracción de cada muestra fue medido en un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D500. Usando un monocromador de cristal de grafito para seleccionar la radiación CuK ($\lambda = 0.154\ nm$), con intervalos de $0.03^{\circ}/s$. Los patrones de difracción fueron adquiridos entre 8° y 70° de 2θ .

La identificación de los picos de difracción a partir de los patrones de difracción de rayos X se llevó a cabo utilizando la base de datos JCPDS 370630. Los parámetros cristalográficos se estimaron usando la ecuación de Bragg ($d = n\lambda/2\sin\theta$) donde: d es la distancia basal entre planos (Å), n es un número entero, λ es la longitud de onda en (Å) y θ el ángulo de difracción ($^{\circ}$).

2.2.2 Morfología y Composición Química (MET, MEB, y EED)

a). Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Los materiales fueron analizados por microscopia electrónica de transmisión en un equipo JEOL JEM-2100F, equipado con un goniómetro doble GATAN con grado de inclinación de $\pm 22^{\circ}$, utilizando como fuente de iluminación una pistola de emisión de campo a 200 kV de aceleración y resolución punto a punto a $1.86\ \text{Å}$ para obtener las imágenes MET. Las muestras fueron dispersadas en etanol antes de ser colocadas en la rejilla de cobre con soporte

Formvar. Para el análisis de la imagen de METAR, la transformada de Fourier rápida (Fast Fourier Transform o FFT) se realizó con el programa de software Micrografía Digital.

b). Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) se llevó a cabo en el equipo JEOL JSM-6610LV utilizando un voltaje de aceleración de 30 kV (filamento de tungsteno) y una fuente de emisión de campo; el microscopio de barrido utiliza un generador de barrido de 5120 x 3840 pixeles y un sistema de alto vacío 1×10^{-8} Pa.

c). Análisis Químico: Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED-RX)

La composición química de las partículas, se determinó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EED-RX), utilizando un equipo Oxford. Las muestras se depositaron en una rejilla de cobre cubierta con una película de carbono.

2.2.3 Análisis de Superficie por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (EFE-RX)

Este estudio de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (EFE-RX) se realizó con un espectrofotómetro de fotoelectrones THERMO SCIENTIFIC K-Alpha, equipado con una fuente monocromática (1486.6 eV) de rayos X. Las muestras fueron depositadas en una cinta scotch y se analizaron sin dar un tratamiento previo. El tamaño del punto de la fuente de EFE en la muestra fue de 400 μm . La presión base de la cámara de análisis fue de 10^{-9} mbar, se aplicó un haz de iones de Ar a las muestras, con la finalidad de reducir las cargas electrostáticas, posteriormente se incrementó la presión hasta 10^{-7} mbar para así realizar el análisis. La muestra fue colocada en cintas de Al y en un porta muestras de acero inoxidable, que se mantuvo en una cámara de pre análisis por aproximadamente 1 h a 10^{-3} mbar antes de ingresar a la cámara de análisis. El paso de energía del espectro de reconocimiento es de 1 eV; sin embargo, para la adquisición de los elementos C1s, O1s, Al2s, Al2p, Mg2s, Mg2p, Ti2p_{1/2} y Ti2p_{3/2}, el paso de la energía se ajustó para obtener aproximadamente 600 puntos

por distribución. Es decir, pasos energéticos entre 0.09 y 0.03 eV, dependiendo del elemento y la región energética. El pico de energía Au4f_{7/2} a 84.0 ± 0.1 eV y la posición de la línea Ag3d_{5/2} de EFE (368.22 eV) se utiliza para calibrar la escala de energía de enlace BE (Binding Energy) del espectrómetro.

2.2.4 Análisis Textural

La textura de las muestras calcinadas a 450°C fue medida por adsorción-desorción de N₂, a -196°C en un equipo QUANTACHROME Autosorb-3B de 3 posiciones. Previamente, las muestras fueron desgasificadas por vacío a 420°C por 12 horas para evacuar impurezas presentes en el material. Se calculó el área específica de los materiales por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

2.2.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)

La banda de absorción de las muestras se determinó por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis de 190 a 800 nm, empleando un espectrofotómetro CARY-100 con accesorio de esfera de integración de reflectancia difusa, usando BaSO₄ como estándar de referencia y aplicando la ecuación $E_g \text{ (eV)} = - (1239/\lambda)$ (ver A1).

2.2.6 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Se llevó a cabo con un instrumento Perkin-Elmer modelo Pyris Enhanced Security, operado a condiciones atmosféricas, con una rampa de calentamiento de 5°C/min en un intervalo de temperatura de 25 a 800°C.

2.2.7 Espectroscopia de Infrarrojo (E-IR)

Las vibraciones características de los materiales se determinaron con un espectrofotómetro FTIR Shimadzu IR-440 usando un atenuador de reflexión total (ATR) a 815 psi de presión, un accesorio provisto de un cristal de ZnSe. Las mediciones se realizaron con una resolución de 16 cm⁻¹, 250 barridos y en el intervalo de 500 a 4000 cm⁻¹ en el modo de transmitancia.

2.3 Estudio Fotocatalítico

Una de las aplicaciones que se le da a los HDL calcinados (óxido mixto), es la de fotocatalizador para la degradación de moléculas orgánicas contaminantes, tales como: pesticidas, plaguicidas, fármacos, sustancias húmicas, contaminantes emergentes, etc., en medio acuoso. En este sentido, se ha encontrado que la utilización de óxidos mixtos derivados de los HDL, aunado a la incidencia de radiación electromagnética, fomentan la descomposición fotocatalítica de sustancias orgánicas contaminantes. Las reacciones fotocatalíticas suelen ser exitosas y a periodos de tiempo de reacción relativamente cortos, siempre y cuando se determine la composición, naturaleza de los cationes y aniones, las condiciones de activación del material, así como las condiciones óptimas de reacción.

Por lo que, en este apartado se estudia las propiedades fotocatalíticas de los materiales calcinados MgAlTi y se determinan las condiciones idóneas bajo las cuales, los materiales son eficientes para la degradación y mineralización de la molécula de 2,4-Diclorofenol (24DCF).

2.3.1 *Reacción Fotocatalítica*

Los catalizadores calcinados a 450°C se probaron en la degradación de 100 ppm de 24DCF (0.613 mmol L⁻¹) (Fermont), solución preparada con agua desionizada. Las suspensiones con 200 mg de catalizador, se agitaron durante 1 h en ausencia de luz, para permitir el equilibrio adsorción-desorción del contaminante con el material, y determinar la capacidad de adsorción del sólido. Se empleó un reactor por lotes (Batch) de vidrio, adicionando 200 mL de la solución de 24DCF; flujo de aire de 1 mL s⁻¹ y agitación de 700 rpm. Posteriormente, la suspensión se irradió durante 4 h con una lámpara de luz UV modelo Pen Ray Power de intensidad de 4.4 mW cm⁻² que emite a 254 nm, la cual fue inmersa en la suspensión con un tubo de cuarzo. Se tomaron alícuotas de 3 mL cada 15 minutos durante el transcurso de la reacción (4 h) y fueron analizados por espectroscopia ultravioleta-visible en un equipo UV-Vis Cary-100. La cuantificación de 24DCF en solución, se realizó mediante la ley de Beer-Lambert ($A = \epsilon bC$). Previamente se construyó una curva de calibración de 0.061 a 0.613 mmol L⁻¹ (10 – 100 ppm), para obtener los coeficientes de absorptividad molar de la molécula

a las dos longitudes de onda de 304 y 243.5 nm; que es de $\epsilon = 3418$ y $8332 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ con un coeficiente de linealización $R^2 = 0.9995$ y 0.9911 , respectivamente.

Se analizó la descomposición de la molécula orgánica por efecto de la luz (Fotólisis) en ausencia de catalizador. La solución de 24DCF se irradió por 6 h con una lámpara de luz UV inmersa en la solución; y bajo las condiciones de reacción mencionadas anteriormente. Se tomaron alícuotas de 3 mL cada 30 minutos, y se cuantificó su concentración por espectroscopia UV-Vis.

La mineralización del contaminante se cuantificó por Carbón Orgánico Total (COT), empleando un equipo SHIMADZU TOC-V CSH/CSN de alta sensibilidad. Durante 4 h se tomaron alícuotas de 5 mL cada 30 minutos para cuantificar el COT presente en la solución a cada intervalo de tiempo. El análisis se realizó con acidificación y burbujeo automáticos para medición de NPOC (Carbono Orgánico no Purgable). Empleando el método de medición de oxidación por combustión catalítica a 680°C y un analizador de infrarrojo no dispersivo (NDIR, por sus siglas en inglés) que cuantifica el carbono orgánico e inorgánico.

2.4 Resultados y Discusión

2.4.1 Caracterización de los Materiales

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales tipo Hidrotalcita MgAl y MgAlTi secos, obtenidos por el método sol-gel, así como de los óxidos mixtos, obtenidos por calcinación a 450°C . Se analiza el efecto del contenido de Ti^{4+} en las propiedades fisicoquímicas del HDL MgAl, así como la capacidad fotocatalítica de los materiales en su forma calcinada, en los procesos de degradación y mineralización del 2,4-Diclorofenol en solución acuosa.

a). Difracción de Rayos X (DRX)

La **Figura 2.1a** presentan los patrones de difracción de rayos-X para los materiales sintetizados; en donde se observa que la serie de HDL (MA, MATi-05, MATi-1 y MATi-3) secos, exhiben picos de difracción característicos del material tipo Hidrotalcita MgAl en los

planos (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) y (116) (JCPDS 370630) [123]. No se observan picos de difracción correspondientes a óxido de titanio; lo que sugiere que posiblemente, los cristales son demasiado pequeños para ser detectados por esta técnica de caracterización; o en su defecto, que los cationes Ti^{4+} están incorporados y dispersos en la red cristalina del HDL MgAl.

Considerando que los HDL presentan una red hexagonal y una simetría romboédrica $R-3m$ [35, 124], se calcularon los parámetros de red $a = 2d_{(110)}$, $c = 3d_{(003)} = 6d_{(006)}$ y la distancia interlamina (d_{003}), que es el espaciamiento entre cada lámina, el cual depende del tamaño del anión intercalado [125]. El parámetro de red "a" de los HDL, es la distancia promedio entre los cationes metálicos localizados dentro de las láminas tipo Brucita y se determinó a partir del plano cristalográfico (110), mientras que el parámetro "c" que corresponde a 3 veces el espaciamiento basal entre las láminas y se evaluó con el plano (003).

En la **Tabla 2.1**, se reportan los valores de estos parámetros; donde la distancia interlamina $d_{(003)}$ de los HDL, está comprendida entre 7.64 y 7.94 Å; la cual es acorde con lo reportado en la literatura para la Hidrotalcita MgAl [8-10, 126]. Estos valores son característicos de materiales HDL MgAl que contienen iones carbonato en la zona laminar ($[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3]4H_2O$), los cuáles se obtienen a partir de la hidrólisis de urea durante la síntesis.

Por otra parte, varios autores [127-130] han establecido que la incorporación de un catión M^{4+} (Ti^{4+}) dentro de las capas del HDL MgAl [50, 51, 53] se puede detectar a partir de los cambios en los parámetros de red "a" y "c". En nuestro caso, el cambio es más evidente es en el parámetro "a", ya que ocurre un desplazamiento con respecto al material de referencia MA de 3.05 a 3.06 Å (**Tabla 2.1**), cuando parte del Al^{3+} (con radio iónico de 0.053 nm) es sustituido isomórficamente por Ti^{4+} (radio iónico de 0.069 nm) y al incrementar la concentración de Ti^{4+} en el material, como se ha reportado para materiales $TiO_2/MgAl$ obtenidos por otros métodos [25, 56, 129]. Este cambio en la distancia catión-catión de la lámina tipo brucita, se puede apreciar en el patrón de difracción en el intervalo de 59 a 64° de 2θ del plano cristalográfico (110), dado en la **Figura 2.1b**. El desplazamiento del pico de difracción (110) sugiere que el Ti^{4+} podría estar incorporado en la red del HDL.

El valor del parámetro "c" está relacionado con el espesor de la capa tipo Brucita y la distancia interlamina, y depende de diversos factores; entre los que se incluye: el tamaño del catión, la densidad de carga de la lámina, el tamaño y la cantidad del anión, su orientación y la cantidad de moléculas de agua presentes en la capa intermedia, entre otros [57]. Por ello, el incremento en el valor del parámetro "c" en los materiales que contienen Ti^{4+} , podría deberse a la disminución de la fuerza de atracción electrostática entre la lámina tipo Brucita y la capa intermedia, inducida por incremento en el contenido de aniones de compensación y por el aumento en la densidad de carga de la lámina, ocasionada por una mayor población de carga positivas por efecto de la sustitución isomórfica del catión trivalente M^{3+} por un catión tetravalente M^{4+} [23, 51]. También se observa (Figura 2.1a), que el material MATi-3 pierde cristalinidad y el patrón de difracción de rayos X tiende a ser el de un material amorfo. Este comportamiento podría deberse a que el aumento en la concentración de Ti^{4+} provoca una distorsión en la red del HDL MgAl [17, 25, 36, 44, 57]. A concentraciones menores a 0.1 mol de Ti^{4+} , la distorsión de la red es muy baja debido a una menor sustitución de Al^{3+} por Ti^{4+} , por lo tanto, los HDL MgAl son altamente cristalinos. Se ha reportado que para el sistema $Mg^{2+}/(Al^{3+} + M^{4+})$, obtenido por el método de coprecipitación, la sustitución isomórfica de Al^{3+} por Sn^{4+} y su incorporación en las capas de HDL de MgAl, sólo puede ocurrir a bajo contenido de catión tetravalente ($Mg^{2+}:Al^{3+}:Sn^{4+} = 3.0:0.7:0.3$, en relación atómica), formando un nuevo HDL ternario MgAlSn; es decir; podría llevarse a cabo la sustitución de hasta en un 30% de Al^{3+} por Sn^{4+} [52]. Mientras que en el caso de sistema $Zn^{2+}:Al^{3+}:M^{4+}$, al sustituir Al^{3+} por Ti^{4+} , se ha encontrado que aproximadamente el 50% de Ti^{4+} podría estar incorporado dentro de las láminas tipo Brucita que forman la estructura laminar ZnAl y la otra parte estar segregada como una fase amorfa de TiO_2 [56, 57]. Por lo que, en nuestro caso, en los materiales secos no se descarta la posibilidad de que exista TiO_2 amorfo segregado en el material.

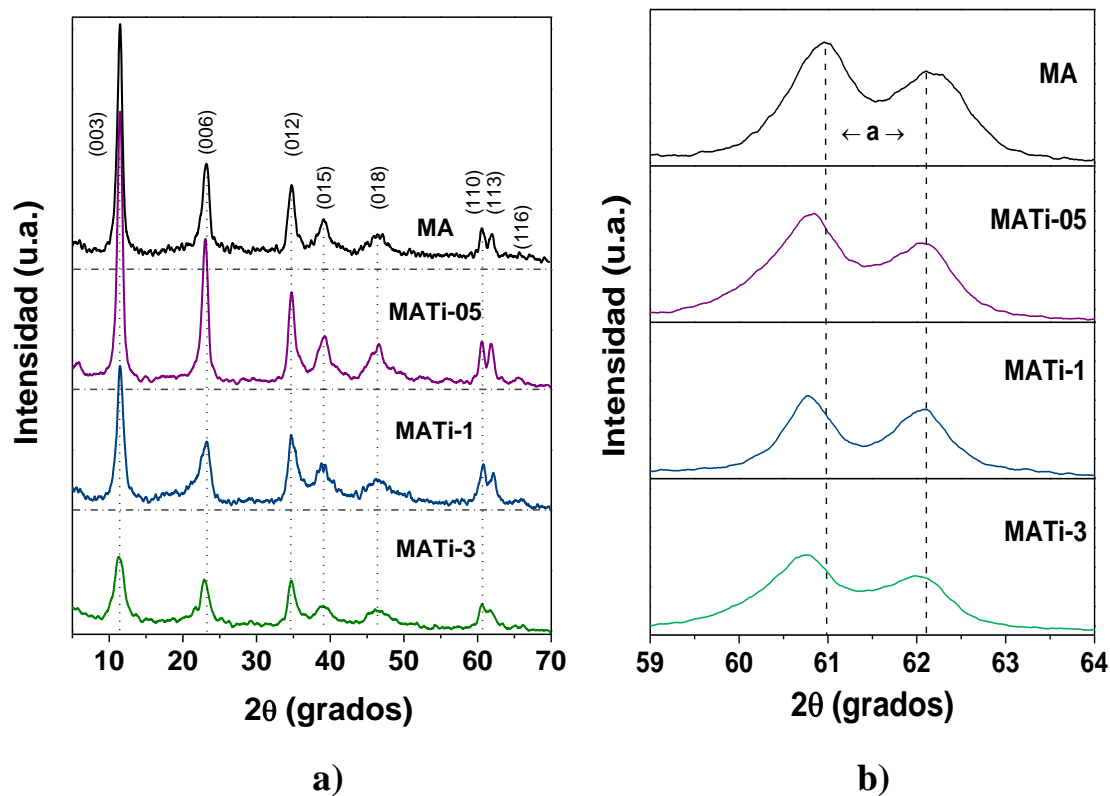


Figura 2.1: a) Patrones de DRX de los HDL MgAl; b) Desplazamiento de la distancia intercatiónica (parámetro "a")

Tabla 2.1: Parámetros de red de los HDL MgAl.

Nombre	Parámetros de Red (Å) *			
	d(003)	c = 3×d(003)	a = 2×d(110)	Cavidad
MA	7.64	22.92	3.05	2.84
MATi-05	7.66	22.97	3.06	3.04
MATi-1	7.64	22.92	3.06	3.06
MATi-3	7.94	23.83	3.06	3.06

* Determinado mediante la ley de Bragg.

La **Figura 2.2a** presenta los patrones de DRX de los materiales calcinados MgAl y MgAlTi, obtenidos a partir de los HDL secos; en ellos se puede observar que exhiben picos de difracción característicos de la fase periclusa de MgO (JCPDS 45-946) [131] a 43.3 y 62.9 grados de 2θ, lo que sugiere que después de la calcinación, la estructura laminar del HDL MgAl ha colapsado. No se observan picos de difracción de la fase anatasa o rutilo del TiO₂,

lo que sugiere que los cristales aún siguen siendo demasiado pequeños para ser detectados o, en su defecto, que los cationes Ti^{4+} si fueron incorporados en la red cristalina del HDL MgAl sin aparente segregación [52, 132]. Adicionalmente, los HDL se calcinaron a $700^{\circ}C$ con la finalidad de aumentar el tamaño de cristalito del TiO_2 , es decir, aumentar su crecimiento por efecto de sinterización, sin embargo, en los patrones de difracción de la **Figura 2.2b**, se observa que, pese a la alta temperatura de calcinación, no se detectó la presencia de TiO_2 , lo que indica que posiblemente el Ti^{4+} si fue incorporado en la red del HDL MgAl durante la síntesis.

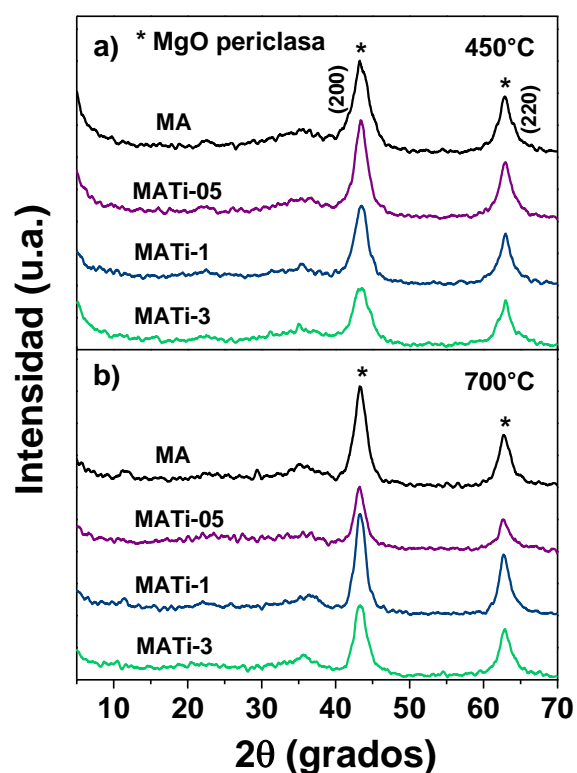


Figura 2.2: Patrones de DRX de los materiales MgAl calcinados a: a) $450^{\circ}C$ y b) $700^{\circ}C$.

Este resultado sugiere que, el método de síntesis sol-gel permite una incorporación y alta dispersión del Ti^{4+} en la estructura del material durante la formación del HDL. Aunque varios autores afirman que la incorporación del catión M^{4+} en la red del HDL MgAl es posible [21, 23, 50, 52, 54], Intissar *et al* [59, 60], realizaron estudios de EXAFS, (por sus siglas en inglés

Extended X-ray Absorption Fine Structure), y aseguran que la sustitución isomórfica de cationes M^{4+} en el HDL MgAl sintetizado por el método de coprecipitación, no es posible. Por lo tanto, la discusión sigue abierta y es importante determinar si es factible la incorporación de cationes M^{4+} en los HDL por otros métodos de síntesis. Cabe señalar que, en nuestro caso, la caracterización por DRX indica que la adición de Ti^{4+} durante la síntesis si modifica los parámetros de red del HDL MgAlTi, lo que sugiere, que si fue posible la sustitución del Al^{3+} por el Ti^{4+} mediante el método sol-gel, sin embargo, se requiere de otros estudios que aporte más evidencias.

b). Análisis Termogravimétrico (ATG)

La transformación del HDL en su correspondiente óxido, así como la estabilidad térmica del material, fue determinada simultáneamente por ATG y calorimetría diferencial de barrido (CDB) (**Figura 2.3**). El ATG presenta tres pérdidas de masa representativas del material de referencia **MA**, en tres regiones de temperatura. En el estudio se exhibe una pérdida de masa total entre 40.4 y 44.6% (**Tabla 2.2**) en todos los materiales (**Figura 2.3a**). La primera pérdida de masa (**I**) ocurre de 25 a 230°C; y corresponde a la evacuación de especies débilmente unidas, como el agua superficial, hidroxilos, especies de carbono en forma de CO_2 y fragmentos de algunos iones procedentes de los precursores orgánicos. Posteriormente, entre 230 y 450°C (**II**) se observa la principal pérdida de masa en los materiales, y está asociada a la disminución de especies localizadas en la zona interlaminar como iones CO_3^{2-} (descarbonatación) y agua intercalada, así como la descomposición parcial de las láminas. A temperaturas superiores a los 450°C (**III**) se da la descomposición total de la estructura laminar [133], con la subsecuente transformación del óxido correspondiente, principalmente MgO periclusa (**Figura 2.2a**).

En el caso de los materiales que contienen Ti^{4+} presentan una pérdida de masa muy similar entre ellos, y se observa que pierden un mayor porcentaje en masa con respecto a **MA**, al final del proceso de calentamiento (700°C). Esto puede ser debido a una mayor pérdida de agua adsorbida o agua intercalada, presente en el material. Adicionalmente, para el material con mayor contenido de Ti^{4+} (**MATi-3**), se observa que las pérdidas de masa ocurrieron a temperatura ligeramente menor, esto posiblemente se deba a la naturaleza amorfa del

material, lo que sugiere que el tamaño del cristal o de partícula es más pequeña que la del resto de los materiales [134].

En la CDB (**Figura 2.3b**) se exhiben dos picos endotérmicos característicos del HDL MgAl. El primero, ocurre a 166-248°C y es atribuido al proceso de deshidratación, mientras que el segundo pico endotérmico entre 279 y 464°C se atribuye a los procesos de deshidroxilación y descarbonatación. Sin embargo, para los materiales que contienen Ti^{4+} , ambos picos endotérmicos presentan corrimientos a menor temperatura, esto posiblemente ocasionado por una débil interacción entre los grupos OH, y CO_3 con los cationes de las láminas.

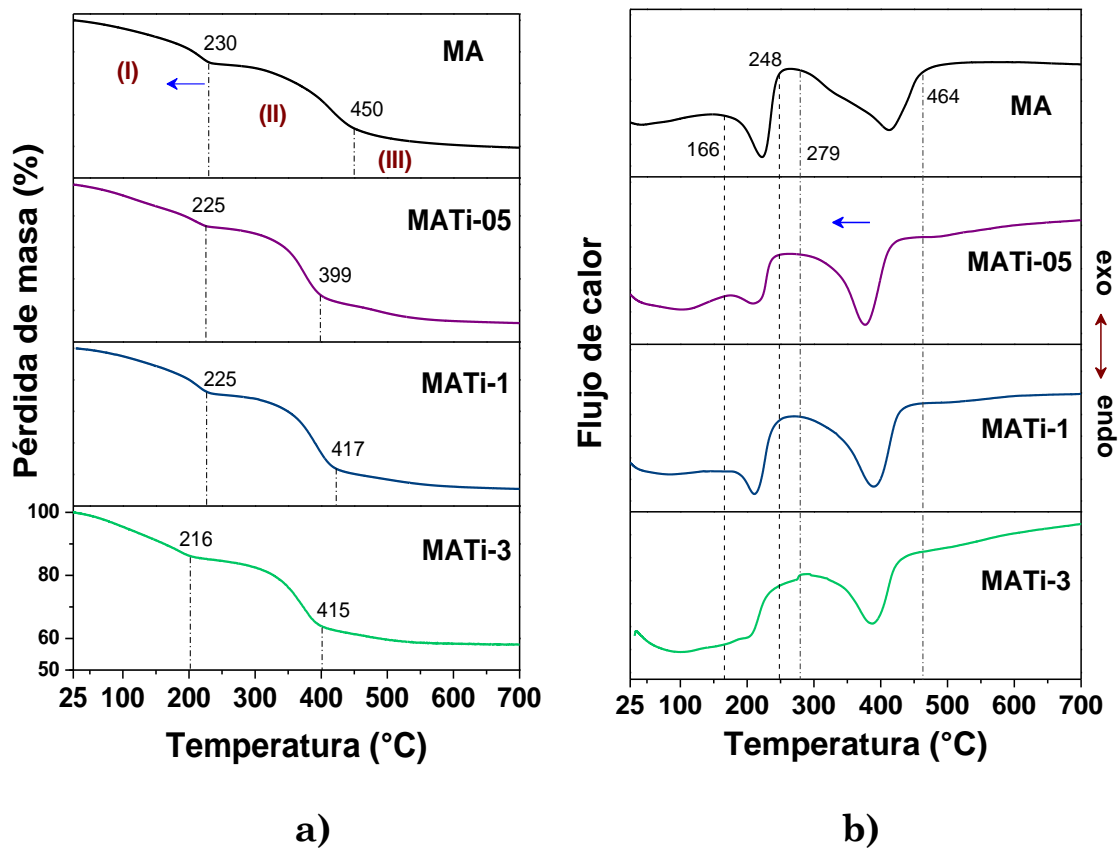


Figura 2.3: a) ATG y b) CDB de los HDL de MgAl.

Tabla 2.2: Pérdida de masa de los HDL MgAl analizados por etapas

Nombre	(I)	(II)	(III)	Total*
	(%)	(%)	(%)	
	Agua Sup. 25-230°C	OH y (CO ₃) ²⁻ 230-450°C	Descomposición 450-700°C	
MA	13.34	20.97	6.10	40.40
MATi-05	13.22	21.87	8.92	44.01
MATi-1	13.60	23.90	7.09	44.59
MATi-3	14.61	22.54	4.77	41.92

* Determinado mediante ATG

c). Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo (E-IR)

Se hace uso de la espectroscopia IR, con la finalidad de identificar la presencia de los posibles iones de intercalación, ubicados en la región interlaminar de los materiales, y para analizar la fuerza de unión de las diferentes especies involucradas en función de la temperatura. La **Figura 2.4**, exhibe los cambios en los espectros IR por efecto de la temperatura sobre el HDL MgAl hidratado; posiblemente debido a la eliminación paulatina de las especies químicas interlaminares por el incremento de la temperatura. La banda centrada a 3426 cm⁻¹ es asignada a las vibraciones de estiramiento de los grupos –OH, que corresponden al agua adsorbida en la estructura interlaminar del HDL, los cuáles van disminuyendo debido a su eliminación con el incremento de la temperatura. Al aumentar la temperatura de 150 - 350°C, se observa la formación de una banda a 1532 cm⁻¹; característica del estiramiento simétrico (modos vibracionales ν_3) asociados con los aniones carbonato de capa intermedia [135]. La aparición de dos bandas de absorción, entre 1360 y 770 cm⁻¹ son atribuidas al cambio de simetría del anión carbonato [56, 135, 136], que pasa de una simetría D_{3h} a C_{2v}, cuando éste es intercalado. Adicionalmente se observa, que a temperatura menor de 250°C ocurre mayoritariamente la eliminación del carbonato intercalado y, después de esa temperatura, una pequeña parte se encuentra fuertemente retenida. La pérdida total de (CO₃)²⁻ finalmente ocurre hasta los 450°C (**Figura 2.4**), en donde colapsa la estructura laminar dando lugar, en

este caso, a la formación de periclasa (MgO) [52]; esta transformación es acorde con lo obtenido por DRX (**Figura 2.2a**).

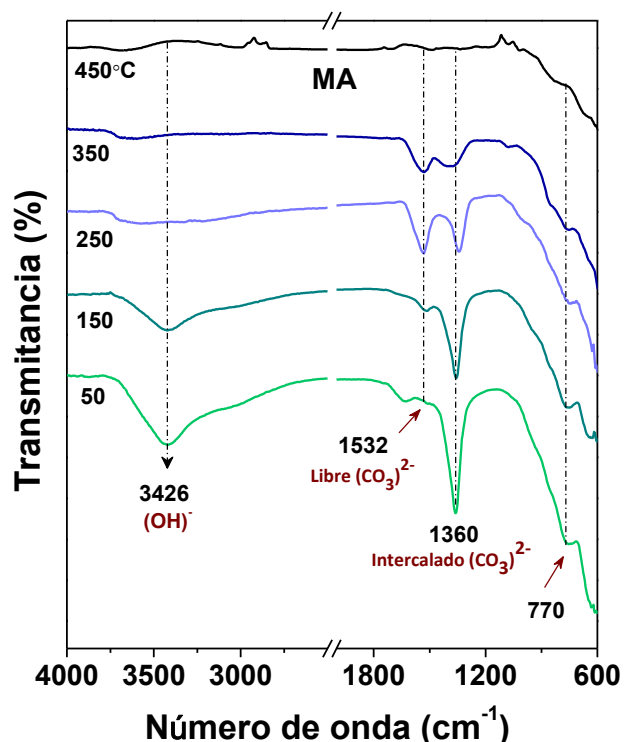


Figura 2.4: Estudio de la HDL MgAl por espectroscopia IR a diferente temperatura

2.4.2 Morfología y Composición Química (MET, MEB, EED)

En la **Figura 2.5** se presentan las imágenes de MEB de los materiales calcinados MATi-05, MATi-1 y MATi-3 a dos resoluciones (izq. $\times 10,000$ y der. $\times 50,000$). En ellas se exhiben partículas en forma de hojuelas; morfología característica de los materiales laminares [137, 138]. Las hojuelas están orientadas en diferentes direcciones y presentan heterogeneidad en los tamaños de sus partículas. En la **Figura 2.5a** se observan láminas superpuestas bien definidas. Mientras que con el incremento en el contenido de Ti^{4+} , los materiales experimentan cambios en la morfología (**Figura 2.5b-c**), pues además de presentar partículas en forma de hojuelas, se observa la aparente formación de pequeños conglomerados en toda la partícula del material. La distorsión de la morfología en los materiales calcinados de alto contenido de M^{4+} dentro de la red cristalina del HDL ha sido extensivamente reportada [50, 52, 53].

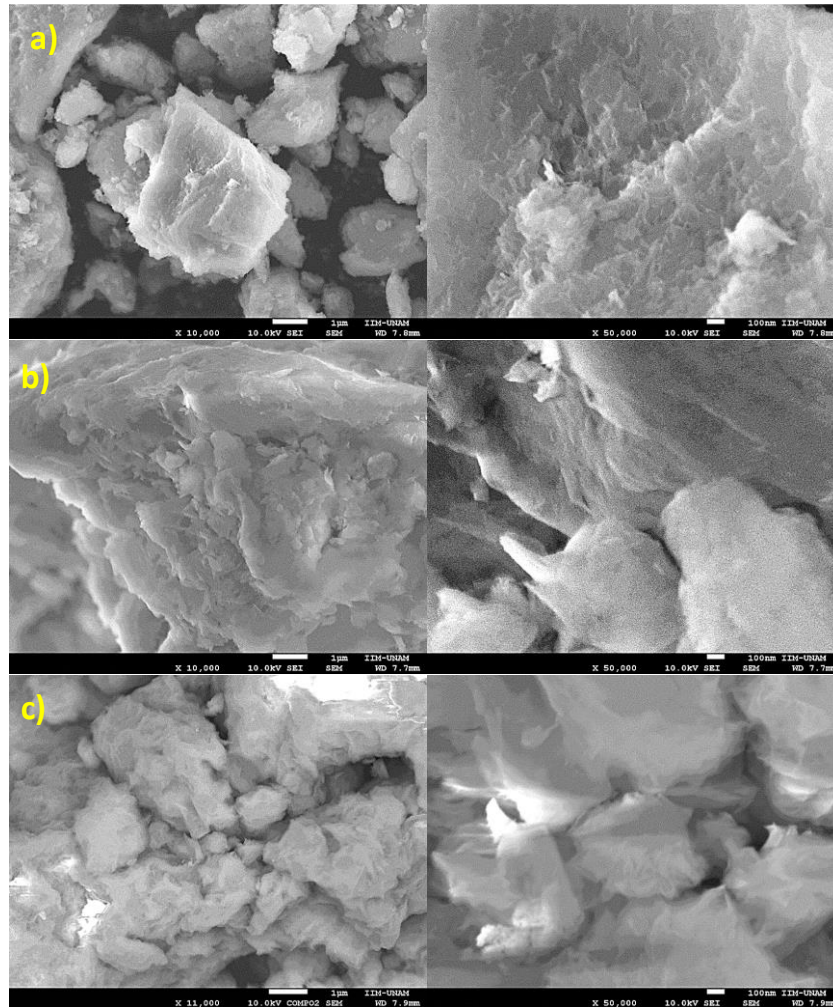


Figura 2.5: MEB de los materiales calcinados a 450°C: a) MATi-05, b) MATi-1 c) MATi-3, a dos resoluciones ($\times 10,000$ y $\times 50,000$).

A partir del análisis elemental y el mapeo de distribución de cada elemento, se determinó la presencia de los elementos Mg, Al, O y Ti, que conforman el material calcinado **MATi-05** (Figura 2.6a). Con el mapeo elemental, se evidencia que el Ti^{4+} se encuentra disperso de manera uniforme en todo el sólido (Figura 2.6f). Este estudio explica la razón por la cual no fue posible detectar la presencia de TiO_2 por DRX (Figura 2.2a).

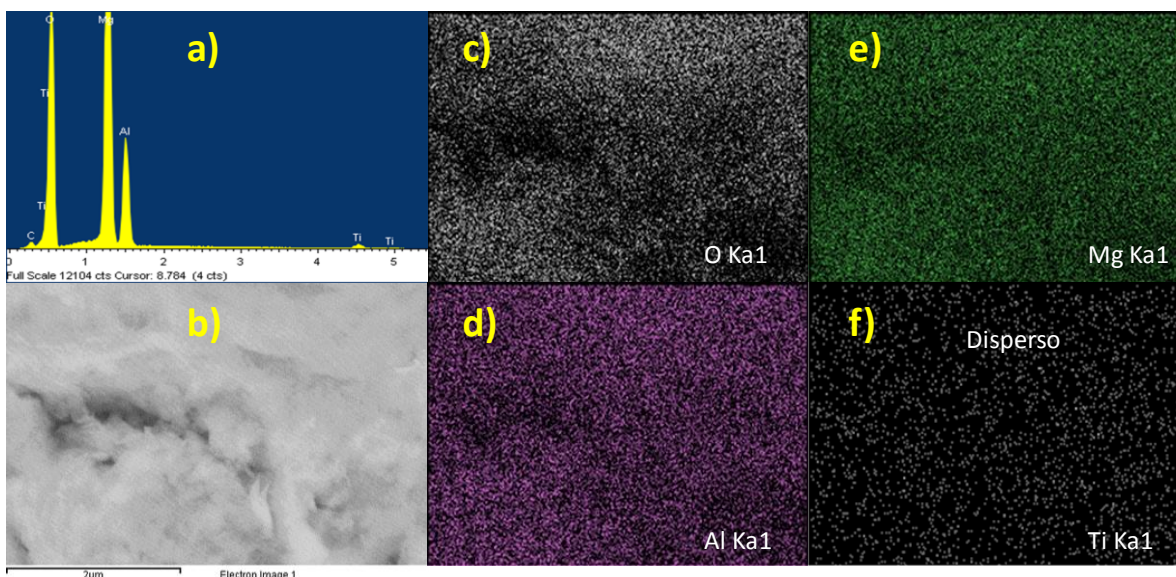


Figura 2.6: a) Espectro de ED, b) MEB y mapeo elemental por EED-RX de: c) O, d) Al, e) Mg y f) Ti, para el HDL MATi-05 calcinado a 450°C.

La imagen MEB, el análisis por METAR y EED para el material calcinado con alto contenido de Ti^{4+} (MATi-3) se presentan en la **Figura 2.7a-e)**. En la imagen MEB (**Figura 2.7a)**, se observa que dicho material presenta morfología de hojuelas, sin embargo, no se observan agregados asociados al TiO_2 , lo que confirma que el Ti^{4+} está altamente disperso en el material. La formación de la periclase (MgO) se hace evidente en el estudio por METAR y FTT (**Figura 2.7b y c)**, en el que se exhiben las hojas separadas del material laminar, con una distancia promedio de 0.22 nm entre cada lámina, calculada a partir del histograma (**Figura 2.7d)**, este valor es acorde a lo reportado para la distancia entre cada lámina de periclase [53, 139]. El espectro obtenido del análisis EED (**Figura 2.7e)** exhibe las señales de todos los elementos (Mg, Al, O) y corrobora la presencia de Ti^{4+} en el material. Sin embargo, a pesar de que en los resultados de DRX solo fue posible detectar la fase periclase MgO, el análisis puntual por EED revela la abundancia de cationes de 51.57, 28.62 y 19.79 para Mg, Al y Ti, respectivamente, lo que sugiere que el material formado es un óxido mixto, por lo que no se descarta la posibilidad de la formación de la fase tipo espinela [8], aunque en una menor proporción.

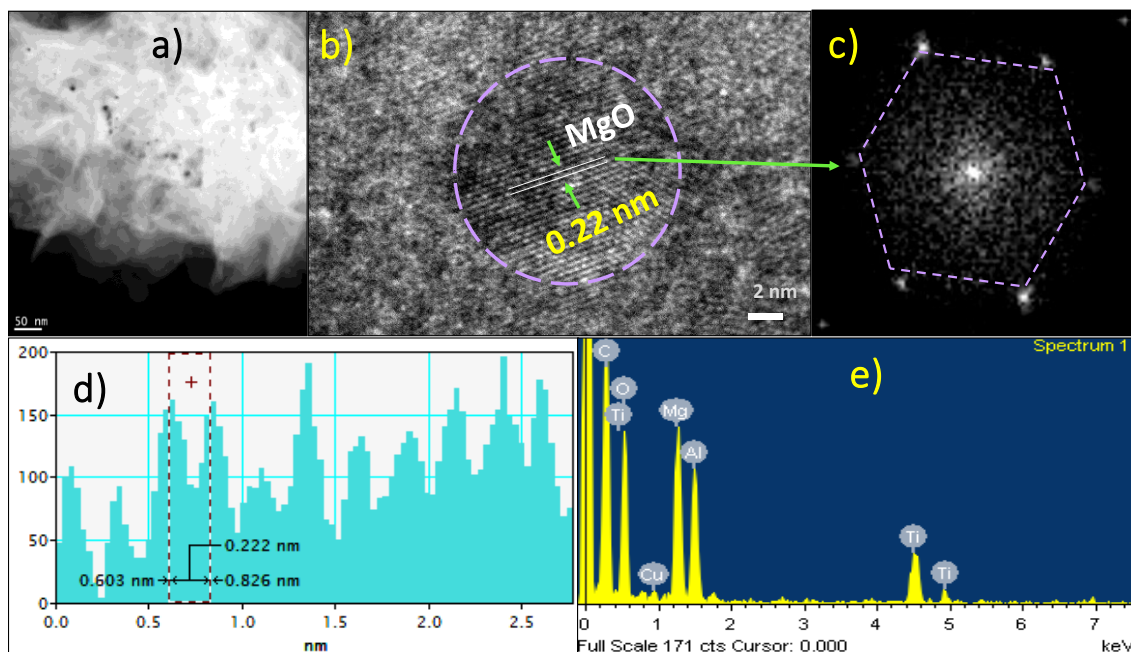


Figura 2.7: a) MEB, b) METAR, c) FFT, d) Histograma y e) EED de MATi-3 calcinado a 450°C.

2.4.3 Análisis de Superficie por EFE-RX

Se determinó la composición química superficial de los materiales calcinados, mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (EFE-RX). El espectro de reconocimiento elemental para los materiales MATi-05 y MATi-3 se presenta en la **Figura 2.8a)**, donde se observan las señales con energías de enlace a 51, 307 y 1304 eV que corresponde a Mg2p, Mg_{KLL} (Auger) y Mg1s, respectivamente; a 74 eV de Al2p, a 981, 532-531.5 eV asociados a O_{KLL} (Auger) y O1s, respectivamente [140], lo que sugiere la presencia de los elementos Mg, Al, O en ambos materiales. Así mismo, se observa la señal a energías de enlace de 463 - 458 eV asociadas al Ti2p, lo que confirma la presencia de este elemento en la estructura del material calcinado, como óxido mixto.

En la **Figura 2.8b)** se analiza la presencia de Ti2p, en base a la existencia de dos picos asimétricos: uno correspondiente a Ti2p_{1/2}, situado a 463 eV y a 458 eV, el pico asociado a Ti2p_{3/2} con una diferencia energética característica de 5.9 ± 0.2 eV, lo que sugiere la presencia de Ti⁴⁺ [141, 142]. También se observa, que a diferencia de lo que se presenta en el espectro Ti2p tradicional, donde generalmente la intensidad de la señal que corresponde a la contribución de Ti2p_{1/2} es la mitad que para el pico Ti2p_{3/2}, en el caso del HDL MATi-05,

la intensidad del pico $Ti2p_{3/2}$ es menor que para el pico $Ti2p_{1/2}$. El comportamiento anteriormente descrito es más pronunciado en el material con menor contenido de Ti (**MATi-05**), en donde además de las distintas especies de Ti (Ti_2O_3 , Ti Oh y Th, TiO_2/Al_2O_3) presentes, aparece una quinta contribución asociado con TiO y óxido de titanio no estequiométrico, TiO_x . Debido a que existen dos tipos de coordinación de Ti; octaédrica y tetraédrica, es posible establecer que el Ti^{4+} si fue incorporado en la Hidrotalcita. La presencia de la coordinación tetraédrica puede indicar una interacción entre Ti y Al_2O_3 . Esta hipótesis, es acorde con lo reportado por Stakheev *et al* [143], ellos sugieren que el material constituye un tipo de óxido mixto conformado por diversos óxidos (MgO , Al_2O_3 , TiO_x).

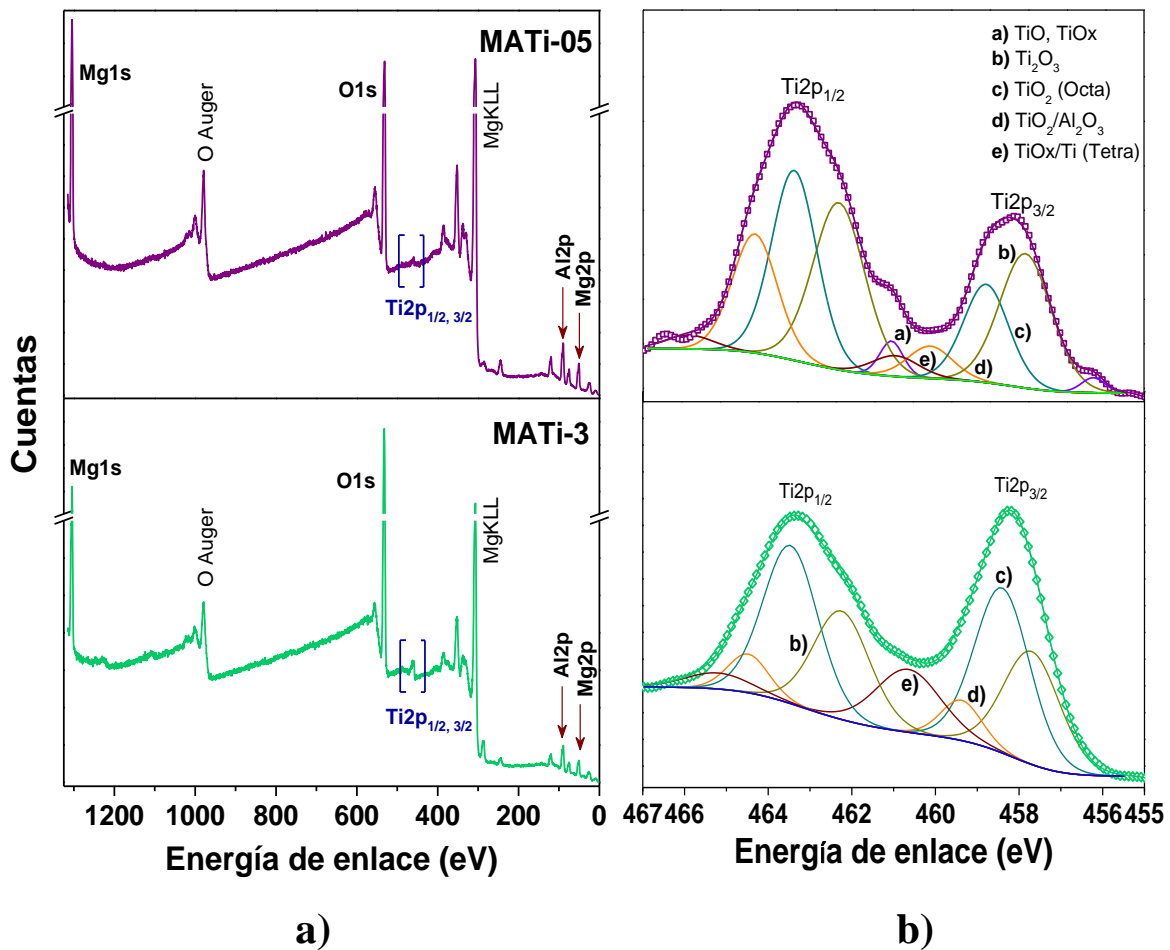


Figura 2.8: a) Espectro de reconocimiento elemental y b) espectros de interacción espín-orbital de $Ti2p$ por EFE-RX para MATi-05 y MATi-3, calcinados a $450^{\circ}C$

2.4.4 *Análisis Textural*

En el análisis textural de los materiales calcinados (**Figura 2.9**), se observa que todos los materiales presentan isothermas tipo IV, con lazo de histéresis (H2 característico de los óxidos inorgánicos) de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [144]. Este tipo de isothermas indica que después del colapso de las placas del HDL, el material presenta poros en forma de cuña. Las isothermas de los materiales exhiben una pequeña meseta a alta presión relativa; que indica que los poros o cavidades se llenaron por completo. Se determinó el área específica (**Tabla 2.3**), observándose una disminución en el área de los materiales ($283\text{-}256\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) con respecto a **MA** ($352\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), con la adición de Ti^{4+} (**Tabla 2.2**). Lo anterior puede ser atribuido al cambio en la morfología, pues como se muestra en la **Figura 2.5**, se forman pequeños aglomerados que pudieran estar tapando algunos poros o cavidades y por consecuencia hay una disminución en la porosidad.

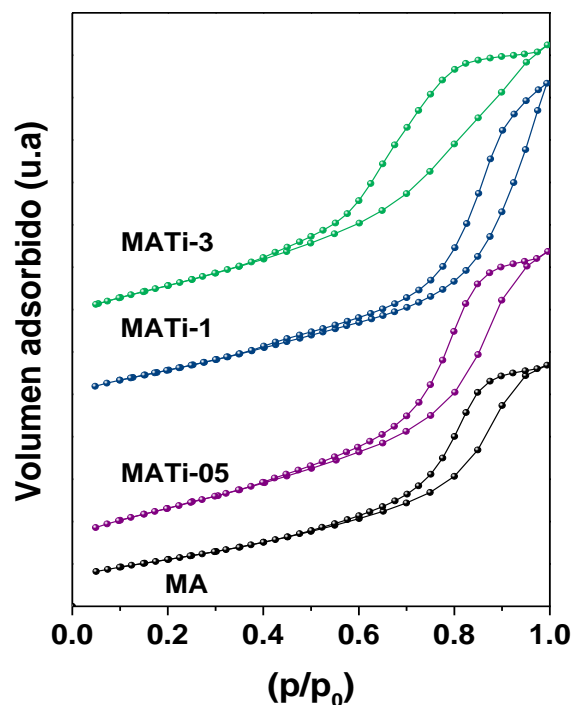


Figura 2.9: *Isothermas de adsorción de N_2 de los materiales calcinados MgAlTi .*

Tabla 2.3: Propiedades texturales de los HDL calcinados a 450°C

Nombre	Área 450°C (m ² /g)	Energía de banda prohibida* (eV)
MA	352	5.46
MATi-05	283	4.23
MATi-1	256	4.24
MATi-3	257	3.98

*Determinada por la ecuación de Kubelka Munk

2.4.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)

La **Figura 2.10** presenta los espectros de absorción UV-Vis de los materiales calcinados, donde se exhibe el efecto de la adición de Ti⁴⁺. Como se puede observar, con el incremento en la concentración molar de Ti⁴⁺, incrementa en forma proporcional su absorción en la región UV. Esto indica una mayor absorción de la radiación electromagnética en los materiales calcinados Mg²⁺:Al³⁺:Ti⁴⁺, donde la incorporación del Ti⁴⁺ modificó las propiedades electrónicas del óxido.

Se ha reportado, que la Hidrotalcita **MgAl** calcinada entre 400 y 500°C, es un material dieléctrico de alta Eg (5-7 eV) [24, 145-147]. Este dato se corroboró para el material **MA** calcinado a 450°C, el cual presenta una Eg de 5.46 eV, sin embargo, la incorporación de los iones de Ti⁴⁺ a los HDL secos, provoca que la Eg de los materiales calcinados sea similar a la de un semiconductor. La presencia de Ti⁴⁺ aislado se caracteriza por una banda de 210 a 230 nm para un entorno tetraédrico; y aproximadamente de 240-260 nm asociada a una coordinación octaédrica [148]. Los resultados de la energía de banda prohibida (Eg) se reportan en la **Tabla 2.3**; se observa que los valores oscilan entre 3.98 y 4.23 eV, esto posiblemente esté asociado con la presencia de Ti₂O₃ o TiO_x, de acuerdo a los resultados de EFE-RX (**Figura 2.8**).

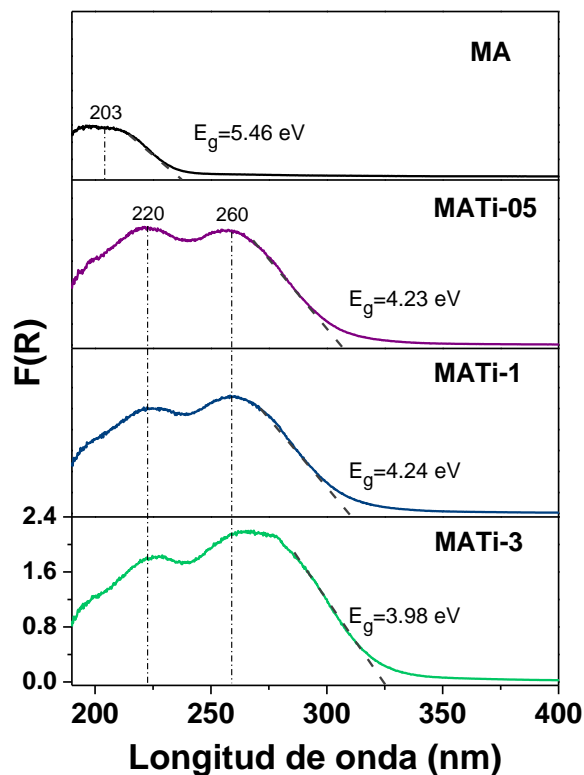


Figura 2.10: Espectros de absorción UV-Vis de sólidos calcinados a 450°C

2.4.6 Evaluación en la Fotodegradación de 2,4-Diclorofenol

Industrias químicas, farmacéuticas y del petróleo generan una amplia variedad de residuos orgánicos altamente tóxicos; entre los que se encuentra el Fenol y sus derivados clorados que se utilizan como plaguicidas y antibacterianos. Debido a ello, la eliminación de contaminantes en medio acuoso se ha convertido en un tema importante de investigación.

El 2,4-Diclorofenol (24DCF) es un derivado clorado del Fenol, utilizado principalmente en la preparación del herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético, en el tratamiento de madera, textiles y papel. Esta sustancia puede ser absorbida rápidamente a través de la piel y por los tejidos biológicos por exposición al agua en la que se encuentre disuelto, por lo tanto, es necesario implementar algún método para su eliminación. Debido a ello se eligió al 24DCF como molécula prueba, para llevar a cabo el proceso de degradación, usando como catalizador los HDL MgAlTi calcinados a 450°C.

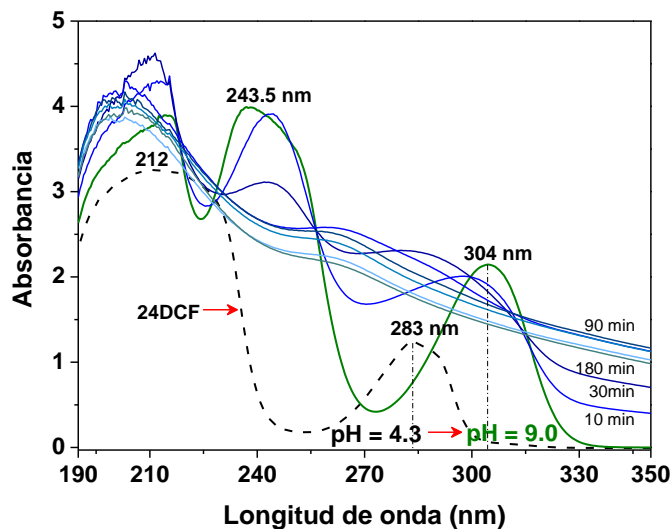


Figura 2.11: Espectro de absorción de la molécula 24DCF a 100 ppm durante la Fotólisis.

Primeramente, se estudió el comportamiento de la molécula contaminante en presencia de radiación UV. La **Figura 2.11**, presenta los resultados obtenidos de la prueba de Fotólisis de una solución de 100 ppm de 2,4-Diclorofenol (24DCF), ajustando el pH de la solución de 4.3 a 9.0 con NH_4OH , que es el pH obtenido cuando la solución entra en contacto con el catalizador **MA**. A pH 4.3 (pH de inicio), la molécula exhibe dos bandas de absorción características. La primera a 212.0 nm, asociada con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático; y la segunda a 283.0 nm que corresponde a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ [149]. Al ajustar el pH de la solución a 9.0, las dos bandas características de la molécula experimentan un corrimiento batocrómico (a una mayor longitud de onda) a 243.5 y 304.0 nm. Para cuantificar y monitorear la concentración de la molécula, se consideró la presencia de estas dos bandas a sus respectivas longitudes de onda y se preparó la curva de calibración de 2,4-Diclorofenol ajustando el pH a 9.0; y determinando los coeficientes de absorptividad (ϵ) de la molécula a dichas condiciones de reacción.

Cuando la solución de 24DCF a pH 9.0 se irradia con luz UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) y en ausencia de catalizador, se observa claramente que la molécula mantiene las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, lo que sugiere que el 24DCF no se degradó ni se mineralizó por efecto de la radiación. Sin embargo, la molécula sí es modificada, lo que se ve reflejado en el aumento de intensidad de la banda de absorción en la región de dichas transiciones (190 y 213 nm). La modificación del espectro

original, sugiere que la molécula únicamente se transforma por el efecto de la radiación electromagnética a alguna posible especie intermediaria como puede ser: Benzoquinona, 2-Clorohidroquinona, 4-Clorofenol, 3,5-Diclorocatecol, Hidroquinona entre otros [150, 151], que ya han sido determinados mediante la técnica de HPLC.

El proceso de fotodegradación de 24DCF en presencia de catalizador, se llevó a cabo empleando 200 mg del material **MA** en 200 mL de solución; la masa óptima de catalizador empleada en la reacción, fue determinada previamente mediante un estudio de variación de masa de catalizador. Bajo estas condiciones se observó, que la descomposición total de la molécula ocurrió en un periodo menor a 40 minutos. Este resultado sugiere que el catalizador **MA** presenta una alta eficacia en la degradación de la molécula contaminante.

Cabe señalar que el pH inicial de la solución de 24DCF fue de 4.3, sin embargo, al poner en contacto la solución con el catalizador **MA**, el pH inicial se modificó a 9.0, ya que el material calcinado al interactuar con la solución experimenta un proceso de protonación debido al medio, y por consecuencia genera condiciones alcalinas en la solución. Este efecto se ve reflejado en un corrimiento batocrómico de las bandas de absorción características de la molécula, presentándose dos nuevos máximos a 243.5 y 304.0 nm, que con el transcurso de la reacción van disminuyendo por efecto de la degradación.

En el estudio cinético de fotodegradación de la molécula orgánica, en presencia del fotocatalizador **MA** se asume que la reacción sigue una cinética de pseudo primer orden ($kt = -\ln(C/C_0)$) [15]. Los resultados arrojan dos constantes de velocidad diferentes; correspondientes a cada una de las longitudes de onda ($\lambda = 243.5$ y 304.0 nm). En el proceso de reacción, la banda a 304.0 nm disminuye con mayor velocidad que la banda a 243.5 nm, obteniendo constantes de velocidad de 17.9 y $13.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Este comportamiento indica que el material, posiblemente convierte a la molécula de 24DCF a productos intermediarios [150, 152]; que se ven reflejados en una banda de absorción a 243.0 nm, enmascarando la velocidad real de degradación de la molécula monitoreada a dicha longitud de onda [153]. Este resultado sugiere que es más conveniente determinar la constante de velocidad a partir de la banda de absorción a 304.0 nm (**Tabla 2.4**).

Adicionalmente, se cuantificó el porcentaje de mineralización de la molécula contaminante por la técnica de Carbón Orgánico Total (COT), obteniendo un valor de 73% en 40 minutos de reacción.

Debido a que el catalizador MgAl presenta características de un material dieléctrico, que no absorbe radiación a 254 nm, resulta complicado visualizar que MgAl sea un material capaz de presentar actividad fotocatalítica. Una posible explicación es que la fotoexcitación de los sólidos (con radiación a 254 nm) puede causar su transición a otros estados excitados metaestables, por ejemplo, la formación de defectos fotoinducidos, situados en la superficie del óxido, que pueden servir como centros activos para fotorreacciones de superficie. Sin embargo, se ha informado que las fotorreacciones que se producen en las superficies de óxidos metálicos, no todas son fotocatalíticas. Debido a ello, algunos autores [15, 154] han optado por utilizar el término “fotoasistido” en lugar de fotoactivo, ya que el término de fotoactivo, se utiliza cuando los catalizadores empleados en la degradación de contaminantes, tienen propiedades semiconductoras. De esta manera, para materiales laminares dieléctricos la fotoexcitación inducida podría crear la movilidad de las cargas en la estructura laminar; provocando a su vez, que los defectos fotoinducidos sean fotoactivos para reacciones de degradación. El número de centros fotoinducidos creados en el material dieléctrico depende de la relación Mg/Al [15]. Hasta el momento es difícil establecer un mecanismo fotocatalítico para la degradación de contaminantes, utilizando el material MgAl calcinado, ya que no se tiene evidencia de la creación de estos sitios fotoinducidos.

Por otro lado, cuando la prueba de fotodegradación de 24DCF se lleva a cabo en presencia del catalizador MATi-05 (Figura 2.12a), también se observa una alta eficacia en la degradación del 24DCF en un periodo de 40 minutos. En la cinética de descomposición en presencia de con este material (Figura 2.12b), se exhibe que las constantes de velocidad son similares para la banda a 243.5 y 304.0 nm, lo que sugiere que la degradación del contaminante ocurre con el rápido consumo de las especies intermediarias. Sin embargo, la velocidad de descomposición de la molécula disminuyó con la adición de Ti^{4+} ($k = 7.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) con respecto al material de referencia.

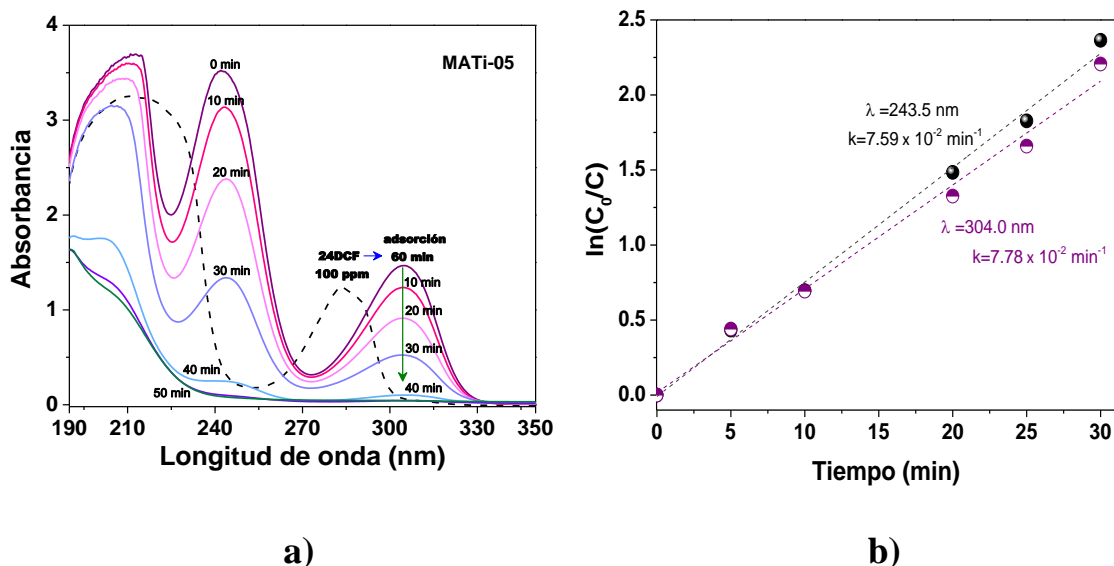


Figura 2.12: a) *Espectro UV-Vis* y b) *cinética de degradación del 24DCF a pH 9.0 con el HDL MATi-05 calcinado a 450°C*

Tabla 2.4: Características y actividad fotocatalítica de los HDL MgAl

Nombre	Relación molar Mg:Al:Ti	k ($\times 10^{-2}$) [*] (min ⁻¹)	t _{1/2} [*] (min)	Mineralización [‡] (%)
MA	3:1:0	17.9	3.9	73
MATi-05	3:1:0.05	7.8	9.0	83
MATi-1	3:1:0.1	7.1	9.8	77
MATi-3	3:1:0.3	6.9	10.0	79

[‡] Cuantificada por COT a 40 minutos de reacción.

^{*} Cuantificada por espectroscopia UV-Vis a $\lambda = 304.0$ nm

La **Figura 2.13** presenta el comportamiento real de la eliminación total de 24DCF, en ella se observa un fenómeno importante; el material **MA** tiene alta capacidad para la descomposición de la molécula contaminante, sin embargo, por estudios de COT (**Figura 2.13**) podemos apreciar que dicho material no es capaz de mineralizar en su totalidad a la molécula; generando intermediarios que no es posible cuantificar por espectroscopia UV-Vis, por lo que al cabo de 40 minutos de reacción, los intermediarios permanecen inalterados en la solución. Por otro lado, la adición de Ti^{4+} al HDL MgAl disminuye la capacidad de descomposición de la molécula orgánica durante el transcurso de la fotodegradación, sin

embargo, estos materiales (MgAlTi) mejoran su capacidad de mineralización total; de tal manera que después de 40 minutos continúa la eliminación de los posibles intermediarios formados, superando así en eficacia al HDL **MgAl**. Este último hallazgo es de gran importancia, puesto que estamos incrementando la eficacia de mineralización total de los fotocatalizadores respecto a **MgAl**, al adicionar Ti^{4+} a una concentración de 0.05 mol.

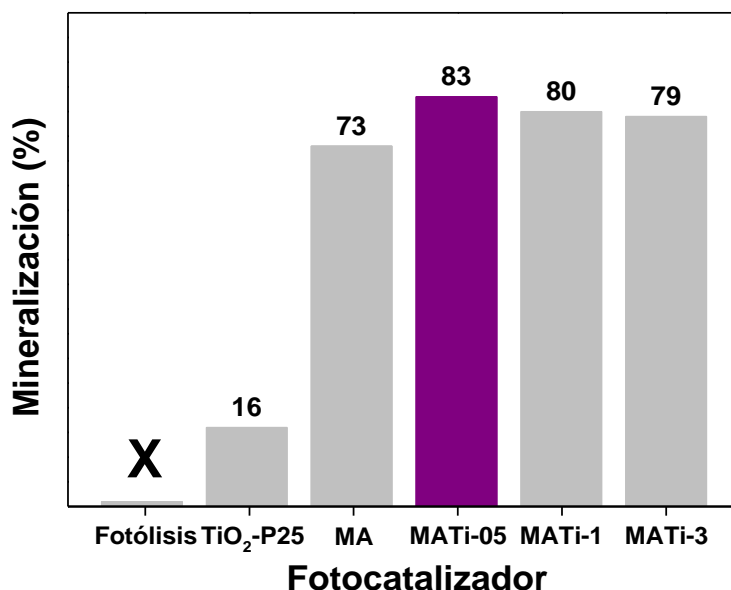


Figura 2.13: Estudio de Carbón Orgánico Total (COT) durante la fotodegradación de 24DCF a 1h de reacción.

Al realizar las pruebas de eficacia de eliminación del 24DCF, usando TiO₂-P25 ajustado a pH 9.0, se observa que al irradiar la solución con luz UV se presenta una modificación de la molécula orgánica y con el transcurso del tiempo; inicia el proceso de mineralización, sin embargo, según se observa en los resultados de COT en la **Figura 2.13**, el TiO₂-P25 no es capaz de eliminar la molécula orgánica de una forma eficaz y rápida, como ocurre con el material **MATi-05**.

En resumen, los estudios realizados (**Tabla 2.4**), sugieren que la adición de Ti^{4+} modifica la capacidad de mineralización total de los intermediarios, formados durante los primeros instantes de contacto con el catalizador, siendo eliminados a la misma velocidad durante el proceso fotocatalítico. Los estudios de COT demostraron que, efectivamente, el **MATi-05** tiene alta capacidad de mineralizar en su totalidad la molécula de 24DCF.

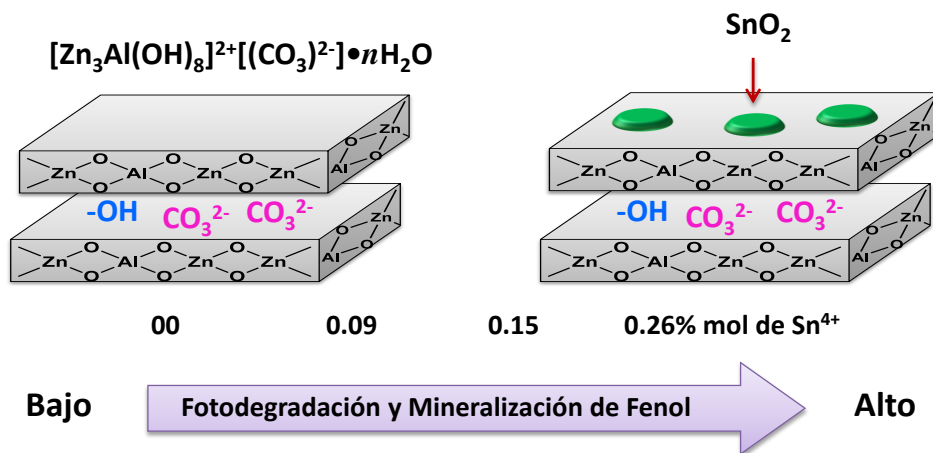
2.5 Conclusiones

En este trabajo se encontró que es posible llevar a cabo la inserción del Ti^{4+} con alta dispersión en la estructura laminar del MgAl sintetizada vía sol-gel, debido a la sustitución del Al^{3+} por el Ti^{4+} a concentraciones en el intervalo de 0.05-1% mol. Dicha inserción causa una distorsión en la estructura cristalina del material HDL e incrementa la población de cargas positivas disminuyendo el contenido de aniones de compensación. Los resultados de actividad fotocatalítica mostraron que el material **MgAl** calcinado, a pesar de ser un material dieléctrico, presenta buena fotoactividad para eliminar el 24DCF, pero con baja capacidad de mineralización. Sin embargo, con la adición de cationes Ti^{4+} el material **MATi-05** calcinado, no solo mejora sus propiedades semiconductoras, sino que mejora la capacidad de mineralización de los compuestos orgánicos presentes al final de la reacción.

Capítulo III

3. Efecto de la adición de Sn^{4+} en la hidrotalcita ZnAl en el proceso de fotodegradación de Fenol

Fotodegradación de Fenol Usando Compuestos de SnO_2 -ZnAl HDL



En este capítulo se aborda la síntesis y caracterización del HDL ZnAl y SnO₂ usados como materiales de referencias, así como de los compuestos basados en HDL SnO₂-ZnAl secos a 100°C, obtenidos por el método de coprecipitación en un solo paso.

Además, se presenta la caracterización de un material SnO₂-ZnAl, a un solo contenido de estaño, obtenido por el método de impregnación.

Posteriormente, se exhibe la influencia de los parámetros que modifican las propiedades fisicoquímicas de los compuestos HDL, como es la temperatura de activación, y la variable de reacción que afecta la velocidad de foto oxidación de la molécula contaminante como la cantidad de masa de fotocatalizador. Asimismo, se analiza el efecto del contenido de Sn⁴⁺ en las propiedades fotocatalíticas del HDL ZnAl y su eficacia en la fotodegradación de Fenol. También se presenta un estudio de estabilidad para el mejor material a varios ciclos de reacción. Finalmente, se hace una correlación entre la caracterización de los materiales y las propiedades fotocatalíticas y, con ayuda de la determinación de radicales •OH se plantea un posible mecanismo de degradación de la molécula de Fenol.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de los HDL SnO₂-ZnAl

Se sintetizaron HDL de Zn²⁺:Al³⁺ y Zn²⁺:Al³⁺:Sn⁴⁺ con relación molar Zn/Al = 3 y variando el contenido de Sn⁴⁺. La síntesis se realiza mediante el método de coprecipitación por descomposición de urea, con la finalidad de obtener sólidos de alta cristalinidad y alta dispersión de los elementos en el arreglo tipo Hidrotalcita.

3.1.1 Preparación de los Compuestos ZnAlSn en “un Solo Paso”

Se sintetizaron compuestos de HDL ZnAlSn, incorporando el Sn⁴⁺ en un solo paso, mediante el método de coprecipitación. Se emplearon como precursores metálicos, sales de nitrato [Zn(NO₃)₂•6H₂O, Al(NO₃)₃•9H₂O] (FERMONT 99% pureza) y SnCl₄•5H₂O (Sigma Aldrich, 98%). Se calculó el contenido necesario de las soluciones de Zinc y Aluminio para obtener una relación molar Zn/(Al_{1-x}+Sn_x) = 3/1, donde Sn_x es el contenido de estaño (0.1,

0.2, 0.3 y 0.4% mol) en los compuestos. Los reactivos se mezclaron en agua destilada, con agitación continua y a una temperatura de 70°C durante 4 h. Ya disueltos, se adicionó una solución de urea (NH_2CONH_2) con una relación molar $\text{NO}_3^-/\text{urea} = 2$; para llevar a cabo la hidrólisis de la urea a $\text{pH } 9.0 \pm 0.5$ y precipitar el material. La mezcla de solución se mantuvo a reflujo a 95°C por 36 h. El sólido precipitado se recuperó por filtración al vacío y se lavó con abundante agua destilada a 90°C, para eliminar los residuos de nitratos. Finalmente, el sólido obtenido se secó a 100°C durante 12 h. Los materiales se etiquetaron como **ZA-SnX**, donde X representa el contenido de Sn^{4+} . Adicionalmente se prepararon los materiales de referencia HDL ZnAl y el SnO_2 , empleando la metodología anteriormente descrita para los fotocatalizadores compuestos; estos materiales se identificaron como **ZA** y **SnO₂**, respectivamente.

Adicionalmente, una porción de cada material se calcinó a 0.5°C/min hasta 450°C por 6 h. Tanto los sólidos secos a 100°C como los calcinados se caracterizaron por las técnicas descritas más adelante y se emplearon en el estudio de fotodegradación de Fenol, con la finalidad de comparar su eficacia a las condiciones experimentales comúnmente reportadas en la bibliografía para ZnAl [19].

3.1.2 Preparación del Compuesto Impregnado

Se sintetizó el compuesto de SnO_2 -ZnAl HDL, incorporando el 0.3% mol de Sn^{4+} en la superficie del HDL mediante el método de impregnación. Para ello, los precursores metálicos de Zn y Al se disolvieron en solución acuosa. A continuación, la solución se calentó a 70°C bajo agitación continua durante 4 h, se agregó una solución acuosa de urea con el fin de llevar a cabo la hidrólisis de urea a $\text{pH } 9.0 \pm 0.5$. Una vez que el HDL ZnAl se formó (24 h), se adicionó la cantidad apropiada de una solución de SnCl_4 (0.3% mol), posteriormente, la mezcla se dejó a reflujo a 95°C durante 36 h. El sólido obtenido se filtró, lavó, secó y etiquetó como **ZA-Sn3^{Imp}**. El material se caracterizó y se probó en la degradación de Fenol.

3.2 Técnicas de Caracterización

3.2.1 Difracción de Rayos X

El patrón de difracción de las muestras fue medido con un difractómetro de rayos X marca Bruker D2 PHASER, con un detector ojo de lince. Los patrones de difracción fueron adquiridos entre 8° y 65° de 2θ , con un paso de $0.01^\circ/s$, un tiempo de $0.6 s/^\circ$, empleando una fuente de CuK ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$). La identificación de los picos de difracción a partir de los patrones de difracción de rayos X se llevó a cabo utilizando la base de datos JCPDS 89-0460. Los parámetros cristalográficos se estimaron usando la ecuación de Bragg ($d = n\lambda/2\sin\theta$) donde: d es la distancia entre planos (\AA), n es un número entero, λ es la longitud de onda en (\AA) y θ el ángulo de difracción.

3.2.2 Morfología y Composición Química (METAR, MET, MEB, y EAA)

a). Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR)

Los materiales fueron analizados por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) en un equipo JEOL JEM-2100F, equipado con un goniómetro doble GATAN con grado de inclinación de $\pm 22^\circ$, utilizando como fuente de iluminación un emisor de campo y 200 kV de aceleración y resolución punto a punto a 1.86 \AA para obtener las imágenes MET de alta resolución (METAR). Las muestras fueron dispersadas en etanol antes de ser colocadas en la rejilla de cobre con soporte Formvar.

La FFT (del inglés Fast Fourier Transform) del análisis de la imagen METAR se realizó con el programa de software Micrografía Digital.

b). Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) se llevó a cabo en el equipo JEOL JSM-6610LV utilizando un voltaje de aceleración de 30 kV

(filamento de tungsteno) y una fuente de emisión de campo. El microscopio de barrido utiliza un generador de barrido de 5120 x 3840 pixeles y un sistema de alto vacío 1×10^{-8} Pa.

c). Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED-RX)

La composición química se determinó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EED-RX) usando un equipo JEOL7600F operado a un voltaje de 10 kV y acoplado con un sistema de microanálisis Modelo Inca Energy 250 EDS System LK-IE250 con un detector Oxford INCA X-Act. Las muestras se montaron en una cinta de carbón para el análisis a altas magnificaciones ($> 10,000x$).

d). Análisis Químico: Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

La composición química de las muestras fue determinada usando un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst-700. La detección de los metales se llevó a cabo en longitudes de onda específicas para cada elemento: 396.1 nm para Al, 284.0 nm para Sn y 213.9 nm para Zn, usando lámparas de cátodo hueco monoelemental. Se realizaron tres curvas de calibración con 5 concentraciones diferentes de cada elemento; el coeficiente de correlación lineal fue mayor que 0.997 en todos los casos.

3.2.3 Análisis de Superficie por EFE-RX

Este estudio de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (EFE-RX) se llevó a cabo con un espectrofotómetro de fotoelectrones THERMO K-Alpha, equipado con una fuente monocromática (1486.6 eV) de rayos X. Las muestras fueron depositadas en una cinta Scotch y se analizaron sin dar un tratamiento previo. El tamaño del punto de la fuente de EFE-RX en la muestra fue de 400 μm . La presión base de la cámara de análisis fue de 10^{-9} mbar, se aplicó un haz de iones de Ar a las muestras con la finalidad de reducir las cargas electrostáticas, posteriormente se incrementó la presión hasta 10^{-7} mbar para así realizar el análisis. La muestra fue colocada en cintas de Al, en un porta muestras de acero inoxidable, que se mantuvo en una cámara de pre análisis por aproximadamente 1 h a 10^{-3} mbar antes de ingresar a la cámara de análisis. El paso de energía del espectro de reconocimiento es de 1

eV, sin embargo, para la adquisición de los elementos C1s, O1s, Al2p, Zn2p y Sn3d, el paso de la energía se ajustó para obtener aproximadamente 600 puntos por distribución; es decir, pasos energéticos entre 0.09 y 0.03 eV, dependiendo del elemento y la región energética. El pico de energía Au4f_{7/2} a 84.0 ± 0.1 eV y la posición de la línea Ag3d_{5/2} de EFE-RX (368.22 eV) se utiliza para calibrar la escala de energía de enlace BE (Binding Energy) del espectrómetro.

3.2.4 Análisis Textural

La textura de las muestras secas a 100°C y calcinadas 450°C fue medida por adsorción-desorción de N₂, a -196°C en un equipo QUANTACHROME Autosorb-3B de 3 posiciones. Previamente, las muestras fueron por vacío a 100 y 420°C por 12 horas para evacuar impurezas presentes en el material. Se calculó el área específica de los materiales por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

3.2.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)

Las propiedades óptico-electrónicas de los materiales, se determinaron por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis de 190 a 800 nm, empleando un espectrofotómetro CARY-100 equipado con accesorio de esfera de integración de reflectancia difusa, usando BaSO₄ como estándar de referencia. El espectro de reflectancia fue convertido a absorbancia usando la ecuación de Kubelka-Munk ([ver A1](#)).

$$E_g (eV) = \frac{1239}{-\lambda}$$

3.2.6 Análisis Termogravimétrico (ATG)

Se llevó a cabo con un instrumento Perkin-Elmer modelo Pyris Enhanced Security, operado a condiciones atmosféricas, con una rampa de calentamiento de 5°C/min en un intervalo de temperatura de 25 a 800°C.

3.2.7 Espectroscopia de Infrarrojo (E-IR)

Las vibraciones características de los materiales se determinaron con un espectrofotómetro FTIR Shimadzu IR-440 usando un atenuador de reflexión total (ATR) a 815 psi de presión, un accesorio provisto de un cristal de ZnSe. Las mediciones se realizaron con una resolución de 16 cm^{-1} , 250 barridos, en un intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} en el modo de transmitancia.

3.3 Estudio Fotocatalítico y Optimización de Parámetros Físicos

Los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) también llamados compuestos tipo Hidrotalcita, han mostrado fotoactividad en reacciones de degradación de contaminantes; sin embargo, tal propiedad está determinada no solo por la síntesis del material sino por la incorporación de otros cationes, tales como el Sn^{4+} . Adicionalmente, la eficacia de estas reacciones también se modifica por los parámetros físicos de la reacción. Por lo que en este apartado se estudian y se determina las condiciones óptimas bajo las cuales los compuestos de estaño son eficientes en la degradación y mineralización de Fenol.

3.3.1 Reacción Fotocatalítica

Los catalizadores secos a 100°C se probaron en la degradación de 40 ppm de Fenol (0.425 mmol L^{-1}) (Fermont) usando una solución de 200 mL; preparada con agua desionizada; manteniendo el volumen y masa de catalizador (200 mg) constante en un reactor por lotes (Batch), con un flujo de aire de 1 mL s^{-1} y agitación de 700 rpm. Las suspensiones se agitaron durante 1 h en ausencia de luz, para permitir el equilibrio adsorción-desorción del contaminante con el material y determinar la capacidad de adsorción del sólido. Posteriormente, la suspensión se irradió por 2 h con una lámpara de luz UV modelo Pen Ray Power de intensidad de 4.4 mW cm^{-2} , que emite a 254 nm, la cual fue inmersa en la solución con un tubo de cuarzo.

La cuantificación de Fenol se monitoreó por espectroscopia ultravioleta-visible en un equipo UV-Vis Cary-100 a una longitud de onda de 269 nm durante el transcurso de la reacción (2 h); tomando alícuotas de 3 mL cada 15 minutos, para determinar la concentración de Fenol

mediante la ley de Beer-Lambert ($A = \epsilon bC$). Previamente se construyó una curva de calibración de 0.053 a 1.063 mmol L⁻¹ (5–100 ppm), obteniendo una pendiente $\epsilon b = 1472.3$ y un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9993$.

La mineralización del contaminante se cuantificó por Carbón Orgánico Total (COT), empleando un equipo SHIMADZU TOC-V CSH/CSN de alta sensibilidad. Durante 2 h se tomaron alícuotas de 8 o 3 mL cada 30 minutos para cuantificar el COT presente en la solución a cada intervalo de tiempo. El análisis se realizó con acidificación y burbujeo automáticos para medición de NPOC (Carbono Orgánico no Purgable); empleando el método de medición de oxidación por combustión catalítica a 680°C y un analizador de infrarrojo no dispersivo (NDIR, por sus siglas en inglés) que cuantifica el carbono orgánico e inorgánico.

3.3.2 Optimización de Variables Cinéticas de Reacción

La realización de este estudio tiene como objetivo, encontrar la temperatura de calcinación (entre 100 - 500°C) y la cantidad de masa óptima de catalizador a la cual los HDL presentan la máxima actividad cinética y alta capacidad de mineralización de Fenol.

El análisis de variación de temperatura se realizó con el HDL de referencia **ZA** y con el material **ZA-Sn1**. Los fotocatalizadores activados térmicamente a diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400, 450 y 500°C), se probaron en la degradación de 40 ppm de Fenol. En todos los casos se emplearon 200 mg de catalizador, 200 mL de solución, agitación a 700 rpm, burbujeo de aire de 1 mLs⁻¹, adsorción de 1 h en la oscuridad y tomando alícuotas de 3 mL cada 15 min por 2 h. Una vez establecida la temperatura óptima de activación de los sólidos, se probaron diferentes masas (25, 50, 100, 150, 200, 300 y 400 mg) de los materiales **ZA-Sn1**, **ZA-Sn2** y **ZA-Sn3**, bajo las mismas condiciones de reacción, mencionadas anteriormente.

3.4 Determinación de Radicales •OH

La cuantificación de los radicales •OH generados por el material semiconductor durante la reacción fotocatalítica, se determinó mediante la formación del ácido 2-hidroxitereftálico, la cual fue seguida en un espectrómetro de fluorescencia SCINCO FS-2. La generación de

radicales $\bullet\text{OH}$ en ausencia de Fenol se realizó usando el siguiente procedimiento: se preparó una solución de NaOH (2×10^{-3} M), en ella se disolvió el ácido tereftálico (AT) para obtener una concentración final de (5×10^{-4} M). A continuación, en un reactor por lotes (Batch) que contiene la solución de AT, se adicionó 200 mg de catalizador. La suspensión se agitó a 700 rpm por 1 h en ausencia de luz. Posteriormente se irradió con una lámpara PEN-RAY de luz UV ($\lambda = 254$ nm e $I_0 = 4.4$ mWcm $^{-2}$), durante 10 min y se tomaron alícuotas de 3 mL cada 2 min. Los espectros de emisión de fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico formado en la solución irradiada, se analizaron por foto luminiscencia, usando una longitud de onda de excitación a 320 nm.

3.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.5.1 Caracterización de los Materiales

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales HDL de ZnAl, SnO $_2$ y de los compuestos basados en HDL de SnO $_2$ -ZnAl, obtenidos en un solo paso. Se analiza el efecto del contenido de Sn $^{4+}$ en las propiedades fisicoquímicas del HDL ZnAl, así como la influencia en la temperatura de activación en la capacidad de los materiales para llevar a cabo los procesos de oxidación de compuestos orgánicos en medio acuoso.

a). Difracción de Rayos X (DRX)

La **Figura 3.1**, presenta los patrones de difracción de rayos X para la serie de HDL (**ZA**, **ZA-Sn1**, **ZA-Sn2**, **ZA-Sn3** y **ZA-Sn4**) secos a 100°C. Los difractogramas exhiben picos de reflexión de los planos (003), (006), (012), (015), (018), (110) y (013), que son característicos de la estructura hexagonal del HDL identificada como $[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8]^{2+}(\text{CO}_3)^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [155], donde los iones carbonatos se encuentran intercalados en la zona interlamilar [156, 157]. De igual forma, se exhiben las reflexiones del SnO $_2$ en 26.7, 34.0 y 51.9° de 2θ , asignados a los planos (110), (101) y (211), asociadas a la estructura cristalina tetragonal del SnO $_2$ nanocristalino (Joint Committee for Powder Diffraction Standards JCPDS 41-1445) [129, 158]. Las reflexiones de los planos del SnO $_2$, observadas en los HDL ZA-SnX, son amplias

y aumentan en intensidad con el contenido de Sn^{4+} , lo que sugiere que el tamaño de cristal es pequeño, por lo que mayor contenido de SnO_2 nanocrystalino se encuentra presente en el material. Se sabe que cuando cationes de Sn^{4+} son segregados como SnO_2 sobre la estructura laminar del material tipo Hidrotalcita, éste pierde cristalinidad debido a que el SnO_2 segregado restringe el espacio y no permite el crecimiento del cristal a lo largo de la estructura del material, impidiendo la formación del HDL [52, 60], el cual fue observado en los materiales con alto contenido de Sn^{4+} .

Por otro lado, el material **ZA-Sn4** exhibe picos de reflexión a 12.9, 33.4 y 36.4°, que se asociaron a la presencia de $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, compuesto que se ha reportado como fase precursora para la formación del HDL ZnAl [159-166]. Esto sugiere que el alto contenido de SnO_2 dificulta la transición del precursor $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ hacia la formación del HDL ZnAl. Dicho efecto se comprobó experimentalmente, sintetizando el HDL ZnAl a partir del precursor $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ por el método de coprecipitación. El patrón de DRX (ver **Figura A2.1**) exhibe las reflexiones características del HDL, sin embargo, aún presenta la reflexión asociada a la fase precursora de $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, lo que indica una baja transición hacia el HDL ZnAl. Teniendo en cuenta que la cristalización de la matriz sólida se ve impedida por la segregación de uno de los sólidos estabilizados [167], como en el caso del material **ZA-Sn4**; la formación del HDL ZnAl experimenta un retraso durante la transición del precursor $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, que es provocada por la estabilización del SnO_2 que posiblemente se encuentra segregado en toda la matriz del sólido debido a un exceso de SnO_2 , generando una baja dispersión de Sn^{4+} en el sólido. En el caso del material **ZA-Sn4**, también se detectó la formación de ZnO nanocrystalino (JCPDS 36-1451) (ver **Figura A2.2**), siendo más evidente su presencia cuando el fotocatalizador es calcinado a 450°C.

Para los compuestos con bajo contenido de Sn^{4+} (0.1, 0.2 y 0.3% mol), sólo se detectaron las fases cristalinas del HDL ZnAl y el SnO_2 , sin embargo, no se descarta la posible presencia de la fase precursora de HDL, debido a la existencia del pico en 12.9° de 2θ .

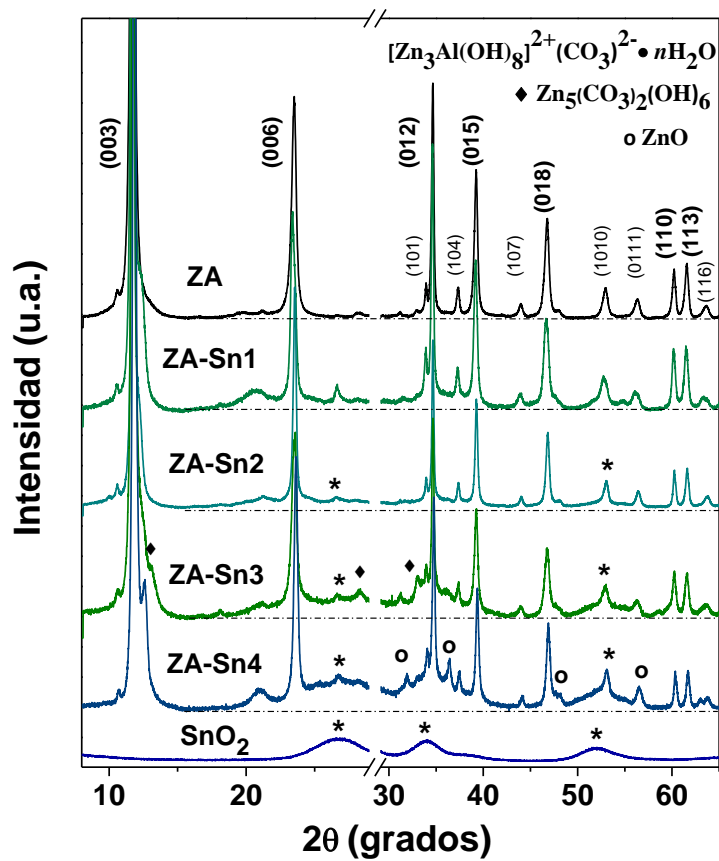


Figura 3.1: Patrones de DRX de SnO_2 , ZnAl y compuestos de SnO_2 - ZnAl HDL con diferente contenido de Sn^{4+} secos a 100°C .

Los principales picos característicos del HDL son el (003) y (110), que aparecen aproximadamente en 11° y 60° de 2θ (**Figura 3.1**), los cuales brindan información del espaciamiento basal " $d_{(003)}$ " y de la distancia intercatiónica " a " respectivamente. A partir de ellos es posible calcular los parámetros de celda " c " y " a " (**Tabla 3.1**), empleando la ley de Bragg y asumiendo un apilamiento hexagonal. El parámetro $c = 3 \times d_{(003)}$ corresponde al espaciamiento de tres láminas con sus respectivas regiones interlaminares, mientras que el parámetro $a = 2 \times d_{(110)}$ indica la distancia promedio catión-catión. El valor de la distancia catión-catión ($a = 3.07 \pm 0.001 \text{ \AA}$) para la mayoría de los compuestos de HDL ZnAl , es cercano al valor reportado en la literatura para el HDL, mientras que el valor del parámetro ($c = 22.60 \pm 0.1 \text{ \AA}$) se reporta en los intervalos de valores de 22.56 a 26.70 \AA [17, 23, 57, 162, 166, 168]. Se ha publicado que estos parámetros (" a " y " c ") generalmente aumentan cuando los cationes de Sn^{4+} se insertan en la red del HDL; debido a la sustitución parcial del Al^{3+} por Sn^{4+} , formando un HDL ternario [52, 129]. Sin embargo, en este caso, el parámetro

"a" para los materiales que contienen Sn^{4+} , no presenta una modificación con respecto al material de referencia **ZA** (**Tabla 3.1**), lo que sugiere que parte de los cationes de Sn^{4+} se encuentran preferentemente como SnO_2 altamente disperso en la estructura laminar del HDL.

Otro parámetro importante es el espaciamiento basal $d_{(003)}$; que es igual a la suma del espesor de una capa del HDL ($\sim 4.8\text{\AA}$) y la distancia interlaminar ($\sim 3.0\text{\AA}$) [169] donde, la distancia interlaminar está relacionada con el tamaño de los aniones, el grado de hidratación y la cantidad de aniones en la capa intermedia [129]. Los valores de " $d_{(003)}$ " (**Tabla 3.1**) sugieren que los HDL presentan una cantidad similar de iones CO_3^{2-} (aniones de compensación) y, moléculas de agua intercaladas en la región interlaminar [23, 163], a pesar del incremento en el contenido de Sn^{4+} , así como del incremento del tamaño de la cavidad ($2.73\text{-}2.75 \pm 0.02\text{\AA}$); ya que no hay una variación significativa en este parámetro. Esto nos podría confirmar que el SnO_2 se encuentra preferentemente disperso en toda la estructura laminar del material.

Tabla 3.1: Parámetros de red de ZnAl y compuestos de $\text{SnO}_2\text{-ZnAl}$ HDL

Nombre	Parámetros de Red (\AA)*			
	$d_{(003)}$	$c = 3 \times d_{(003)}$	$a = 2 \times d_{(110)}$	Cavidad
ZA	7.53	22.60	3.07	2.73
ZA-Sn1	7.57	22.70	3.07	2.77
ZA-Sn2	7.53	22.60	3.07	2.73
ZA-Sn3	7.52	22.56	3.07	2.72
ZA-Sn4	7.55	22.65	3.07	2.75

* Determinado mediante el uso de la ley de Bragg.

Como dato adicional, cuando los compuestos $\text{SnO}_2\text{-ZnAl}$ son sometidos a temperaturas superiores a 200°C , la estructura cristalina del HDL ZnAl se ve afectada, ya que ocurre una disminución de la intensidad tanto del pico principal como del resto de los planos cristalinos (ver **Figura A2.3**). Esto sugiere que la estructura laminar de HDL ZnAl ha colapsado, perdiendo así su estructura cristalina para dar lugar a la posible formación de óxidos mixtos.

b). Análisis Termogravimétrico (ATG)

Los HDL fueron estudiados por análisis termogravimétrico **Figura 3.2a**, observándose de manera general, que todos los materiales presentan al menos tres etapas de pérdidas de masa representativas y similares entre sí, pero en intervalos de temperatura distintos, los cuales están acompañados de eventos térmicos (**Figura 3.2b**). La temperatura a la cual ocurre cada pérdida de peso depende del tamaño de partícula de cada material, es por ello, que los sólidos que contienen Sn^{4+} presentan pequeños corrimientos de temperatura comparados con el material de referencia **ZA**, lo que sugiere que el tamaño de partícula se modifica al adicionar Sn^{4+} . Las pérdidas de masa que corresponden en cada una de las etapas determinadas para todos los materiales son presentadas en la **Tabla 3.2**.

La etapa (I) (**Figura 3.2a**), que ocurre a temperaturas menores a 110-130°C dependiendo de cada material; puede asociarse principalmente a la evaporación de agua superficial de baja energía de adsorción [17, 22, 170, 171], donde la cantidad de agua eliminada (**Tabla 3.2**) se incrementa a medida que aumenta el contenido de Sn^{4+} en el catalizador. Caso contrario ocurre en la etapa (II), que está relacionada con la eliminación de agua estructural a temperatura entre 130 y 195°C, donde la cantidad de agua eliminada en los materiales que contienen Sn^{4+} parece ser similar, pese al incremento en el contenido de Sn^{4+} . La disminución del contenido de agua estructural, podría esperarse para el material con bajo contenido de Sn^{4+} , respecto a la de **ZA**, ya que el Sn^{4+} sustituye al Al^{3+} y, por consecuencia, el contenido de agua estructural que compone al HDL $[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8]^{2+}(\text{CO}_3)^{2-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se ve reducido. Por el contrario, al aumentar la cantidad de Sn^{4+} , la formación de $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ afecta el contenido de Zn incorporado en la HDL que, a su vez, se ve compensado por el Al^{3+} y por lo tanto, el contenido de agua estructural (OH) parece no afectarse.

La etapa (III) está asociada a la deshidroxilación y a la descarbonatación en la zona interlaminar del HDL, la cual ocurre entre los 180 y 300°C [133, 163, 172]. En esta etapa, el HDL **ZA** presenta una pérdida de masa de 9.43%, mientras que en el caso de los materiales con bajo contenido de Sn^{4+} (**ZA-Sn1**, **ZA-Sn2** y **ZA-Sn3**), la pérdida de masa (14.94, 11.98 y 11.12%, respectivamente) no es tan significativa una respecto de la otra. Caso contrario ocurre al comparar estos materiales con el HDL **ZA** y **ZA-Sn4**, pues la pérdida de masa de

los HDL con bajo contenido de Sn^{4+} es aproximadamente 1.3 veces mayor que **ZA** y 2 veces más que el material con alto contenido de Sn^{4+} (**ZA-Sn4**). El proceso de deshidroxilación y la descarbonatación provocan que la estructura laminar colapse, como se muestra en el análisis por DRX (**Figura A2.3**).

Finalmente, la suma de las contribuciones de estas tres etapas, da como resultado la pérdida de masa total, que en el caso del HDL **ZA** es de 24.10% y 20.46% para el **ZA-Sn4**. Esta diferencia en la pérdida de masa podría estar asociada a que, a contenido de Sn^{4+} de 0.4% mol, el SnO_2 está segregado y contribuye a la estabilización de hidrocincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) y a la formación de ZnO , como se observó en el difractograma DRX (**Figura 3.1**). La presencia de estos dos compuestos sugiere que disminuye la cantidad de Zn^{2+} que forma parte de la estructura del HDL ZnAl , el cual afecta al contenido de iones de compensación interlaminar (OH^- y CO_3^{2-}), pero que a su vez son compensados por la hidrocincita ya que contiene OH^- y CO_3^{2-} en su composición. Este efecto se hace evidente al analizar los materiales con Sn^{4+} , en donde la presencia de fases adicionales al HDL se incrementa con el contenido de Sn^{4+} .

Tabla 3.2: Pérdida de masa de los HDL analizados por etapas

Nombre	(I)	(II)	(III)	Total
	(%)	(%)	(%)	(%)
	Agua Sup.	Agua Est.	OH y $(\text{CO}_3)^{2-}$	
ZA	1.25	13.42	9.43	24.10
ZA-Sn1	2.20	6.90	14.94	25.94
ZA-Sn2	2.53	6.27	11.98	23.13
ZA-Sn3	3.79	6.42	11.12	23.69
ZA-Sn4	3.83	7.82	6.16	20.46

* Determinado mediante ATG.

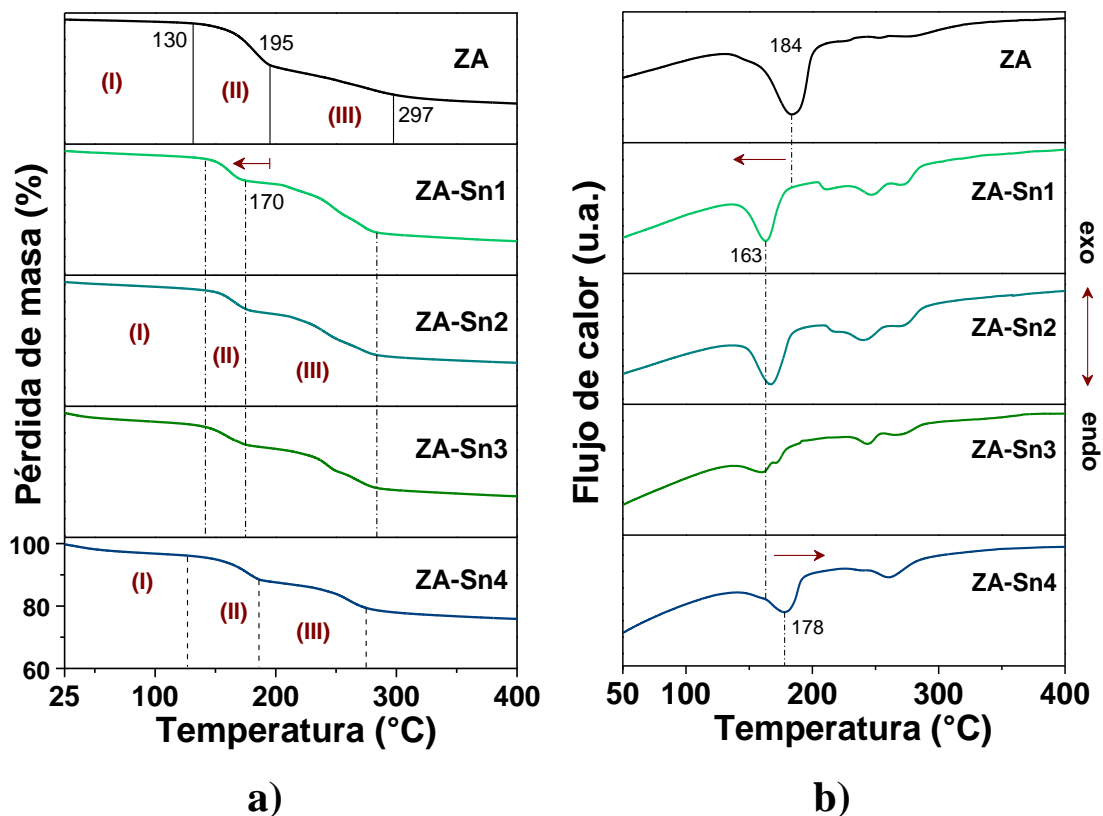


Figura 3.2: a) ATG y b) CDB del HDL ZnAl y los compuestos de SnO₂-ZnAl HDL con diferente contenido de Sn⁴⁺.

En resumen, el estudio de ATG sugiere que la adición de Sn⁴⁺ modifica la fuerza de adsorción de los grupos -OH superficial y estructural, pero también la forma y fuerza de adsorción de los grupos carbonilo intercalados en la zona interlaminar. La presencia de Sn⁴⁺ provoca un desplazamiento a menores energías en la temperatura de deshidratación de los HDL aproximadamente en 170°C, el cual no se observa en el material de referencia ZA, lo que indica que la deshidroxilación y pérdida de agua en los materiales con Sn⁴⁺ es de diferente naturaleza y energía.

En la **Figura 3.2b** se presenta los estudios de calorimetría diferencial de barrido (CDB) de los HDL; en ella se observa la desorción de agua en una zona entre 130 y 210°C. Se exhibe que el material ZA, requiere de mayor energía para desorber agua. Con la adición de Sn⁴⁺, la desorción de agua en los materiales ZA-Sn1, ZA-Sn2 y ZA-Sn3 presentan una menor cantidad de aniones en la zona interlaminar, por lo que la evacuación de dichas especies ocurre en un intervalo de temperatura menor (entre 160°C y 163°C), sin embargo, el

compuesto **ZA-Sn4** requiere una mayor cantidad de calor para que se dé la desorción de agua. Con el incremento en la concentración de Sn^{4+} , también se modifica la temperatura correspondiente a la pérdida de carbonatos, exhibiendo que el compuesto **ZA-Sn4** requiere de una temperatura superior (260°C) para liberar los carbonatos en comparación con los materiales con menor contenido de Sn^{4+} (entre 240 y 245°C).

c). Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo (E-IR)

Los espectros IR del HDL ZnAl (**ZA** en la **Figura 3.3**), exhiben una banda ancha de vibración, centrada en 3405 cm^{-1} ; asignada a las vibraciones de estiramiento de los grupos -OH de agua adsorbida en la estructura interlaminar del HDL. La banda centrada en 1662 cm^{-1} se asocia al modo de flexión ($\delta\text{-HOH}$) de moléculas de agua intercaladas en la estructura [23, 163]. Las bandas de vibración a 1502 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones antisimétricas de estiramiento O-C-O, o a la adsorción de especies de CO_3^{2-} monodentado libre; especie aniónica presente en un compuesto mineral, por lo que dicha especie está asociada a la presencia del compuesto $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Estas especies de CO_3^{2-} libre presentan también dos bandas de vibraciones débiles fuera del plano y de simetría ν_1 y ν_2 , aproximadamente a 1096 cm^{-1} y 835 cm^{-1} respectivamente. La intensa señal a 1360 cm^{-1} es asignada a la simetría O-C-O de vibraciones de estiramiento (modo ν_3) de especies de carbonato monodentado (CO_3^{2-}) que se alojan dentro de la zona interlaminar del HDL $[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8]^{2+}[(\text{CO}_3)^{2-}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que actúan como aniones de compensación [23, 159, 166].

Para todos los HDL $\text{SnO}_2\text{-ZnAl}$, la banda de vibración del grupo -OH a 3405 cm^{-1} se desplaza ligeramente a 3424 cm^{-1} a medida que se incrementa el contenido de Sn^{4+} , lo que sugiere un aumento en las interacciones de los grupos -OH enlazados a la estructura interlaminar del HDL, es decir, la presencia del Sn^{4+} aumenta el número de tales grupos, posiblemente por el estado de oxidación de tal núcleo y su mayor capacidad coordinante.

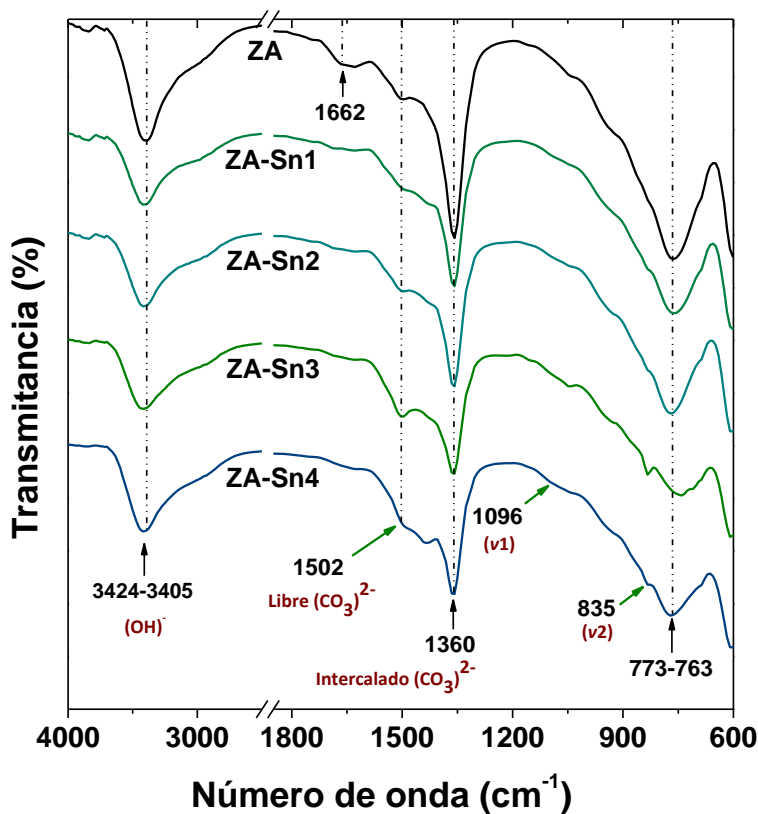


Figura 3.3: Estudio de los grupos vibracionales característicos de los HDL ZnAl y SnO₂-ZnAl por espectroscopia IR

En base a la concentración relativa de las especies de CO₃²⁻ (**Tabla 3.3**), determinada mediante la integración del área bajo la curva de cada banda, confirma esta tendencia. Además, se observa que la concentración relativa de las moléculas de agua en la capa intermedia (δ -HOH) también disminuye. En resumen, pequeñas cantidades de precursor de hidroxicarbonato de zinc se forman en los compuestos a bajos contenidos de Sn⁴⁺, sin embargo, una gran cantidad de precursor resulta evidente en el compuesto preparado con 0.4% mol de Sn⁴⁺. Finalmente, todos los materiales presentan una banda de vibración a 773 cm⁻¹, característica del modo vibracional de la interacción Al-OH [159, 166].

Tabla 3.3: Concentración relativa de las especies -OH y CO₃²⁻ para todas las muestras

Nombre	Concentración Relativa (%)*			
	-OH	δ-HOH	Libre (CO ₃) ²⁻	Intercalado (CO ₃) ²⁻
ZA	63.66	4.99	6.48	24.85
ZA-Sn1	60.45	3.68	0.00	35.86
ZA-Sn2	61.89	3.33	7.64	27.12
ZA-Sn3	62.15	2.40	11.31	24.13
ZA-Sn4	65.36	1.73	16.96	15.94

* Determinado por la integración del área bajo la curva de la intensidad (IR).

d). Morfología y Composición Química (MET, MEB, METAR)

Se determinó la morfología de los HDL **ZA**, **ZA-Sn3** y **ZA-Sn4**, con la finalidad de observar las modificaciones morfológicas del material conforme incrementa el contenido de Sn⁴⁺.

Las imágenes de MET, MEB y METAR (**Figura 3.4a, b y c** respectivamente) exhiben que el HDL **ZA** presenta partículas en forma de hojuelas debido a la formación de estructuras laminares orientadas en diferentes direcciones y con tamaños heterogéneos entre 50 y 200 nm, así como la formación de conglomerados superpuestos (**Figura 3.4a**). La imagen de MET también exhibe la naturaleza delgada de las hojas del HDL **ZA**. Se ha reportado que, este tipo de morfología es característica de los HDL ZnAl con relación molar de Zn/Al = 3 [164, 166]. El patrón de FFT de la imagen METAR del HDL, marcada por una línea blanca (**Figura 3.4c**) en la zona seleccionada y resaltada, exhibe puntos de reflexión que corresponden a la red cristalina con estructura hexagonal, lo que indica que el material es un HDL altamente cristalino [173].

En el caso del compuesto **ZA-Sn3**, obtenido al formar el SnO₂ junto con el HDL ZnAl en un solo paso, se puede apreciar, que la morfología de las partículas en forma de hojuelas o láminas es completamente distorsionada, exhibiendo partículas amorfas o en forma de conglomerados (**Figura 3.4d y e**). La imagen de MET, presenta una micrografía con zonas

claras y oscuras, moderadamente homogéneas y con tamaño de partículas de alrededor de 50 nm. El patrón de FFT, obtenido del el par de líneas paralelas (**Figura 3.4f**), exhibe puntos de reflexión de la red cristalina que puede ser indexada a la estructura hexagonal del HDL, mientras que el obtenido en la zona del círculo punteado, exhibe puntos de reflexión que corresponden a la estructura cristalina de rutilo SnO₂ altamente cristalino [174]. Por lo tanto, la imagen de METAR revela claramente la formación de las heteroestructuras SnO₂-ZnAl en la interfaz del HDL, lo que podría facilitar que ocurra el proceso de movilidad y transferencia de electrones en la interfaz, y por tanto el aumento de la actividad fotocatalítica [174].

En el caso del material **ZA-Sn4** la imagen MET (**Figura 3.4g**) presenta partículas con morfología de láminas y barras; en donde las partículas en forma de barras son características de la formación de SnO₂ [175], lo que sugiere que parte del SnO₂ fue segregado. Sin embargo, es posible que parte del SnO₂ forma una heteroestructura SnO₂-ZnAl (**Figura 3.4h**).

Con la finalidad de determinar el grado de dispersión del SnO₂ en toda la estructura del HDL ZnAl, se realizó un análisis elemental y el mapeo de distribución elemental para los compuestos **ZA-Sn3** y **ZA-Sn4**. Estos materiales, además de incluir los elementos Zn, Al y O, las asignaciones elementales EED-RX de **ZA-Sn3** de un área seleccionada (**Figura 3.4i**), exhiben que el Sn⁴⁺ se encuentra disperso y de manera uniforme en todo el material. Mientras que para el material **ZA-Sn4**, el Sn⁴⁺ se encuentra poco disperso (**Figura 3.4j**), lo que indica que el SnO₂ se encuentra segregado en el material. Esta particularidad podría afectar las propiedades fotocatalíticas del material.

De acuerdo al análisis por espectroscopia de absorción atómica (EAA), la composición química de los HDL, sugiere que la relación molar Zn/Al es menor al valor nominal (Zn/Al = 3); a su vez, el valor experimental de la relación molar de Zn/(Al+Sn) (**Tabla 3.4**) es menor que la obtenida para el HDL ZnAl. Lo anterior sugiere que la relación molar se ve afectada por el incremento en el contenido Sn⁴⁺. El contenido de Sn⁴⁺ (% en mol) para los materiales compuestos de HDL fue cercano al valor teórico para bajos contenidos de Sn⁴⁺ (0.1-0.3). Sin embargo, para el HDL **ZA-Sn4**, el contenido de Sn⁴⁺ determinado fue inferior al valor teórico, pese a que los picos de reflexión del SnO₂ incrementan (**Figura 3.1**). Esto se debe posiblemente a que la dispersión de Sn⁴⁺ no fue lo suficientemente homogénea, lo que indica que el alto contenido Sn⁴⁺, provoca una escasa dispersión sobre la estructura laminar. Por lo

tanto, para los materiales compuestos ZnAl, se sugiere que el valor óptimo de contenido Sn^{4+} para su dispersión en la síntesis por un solo paso es de 0.3% mol.

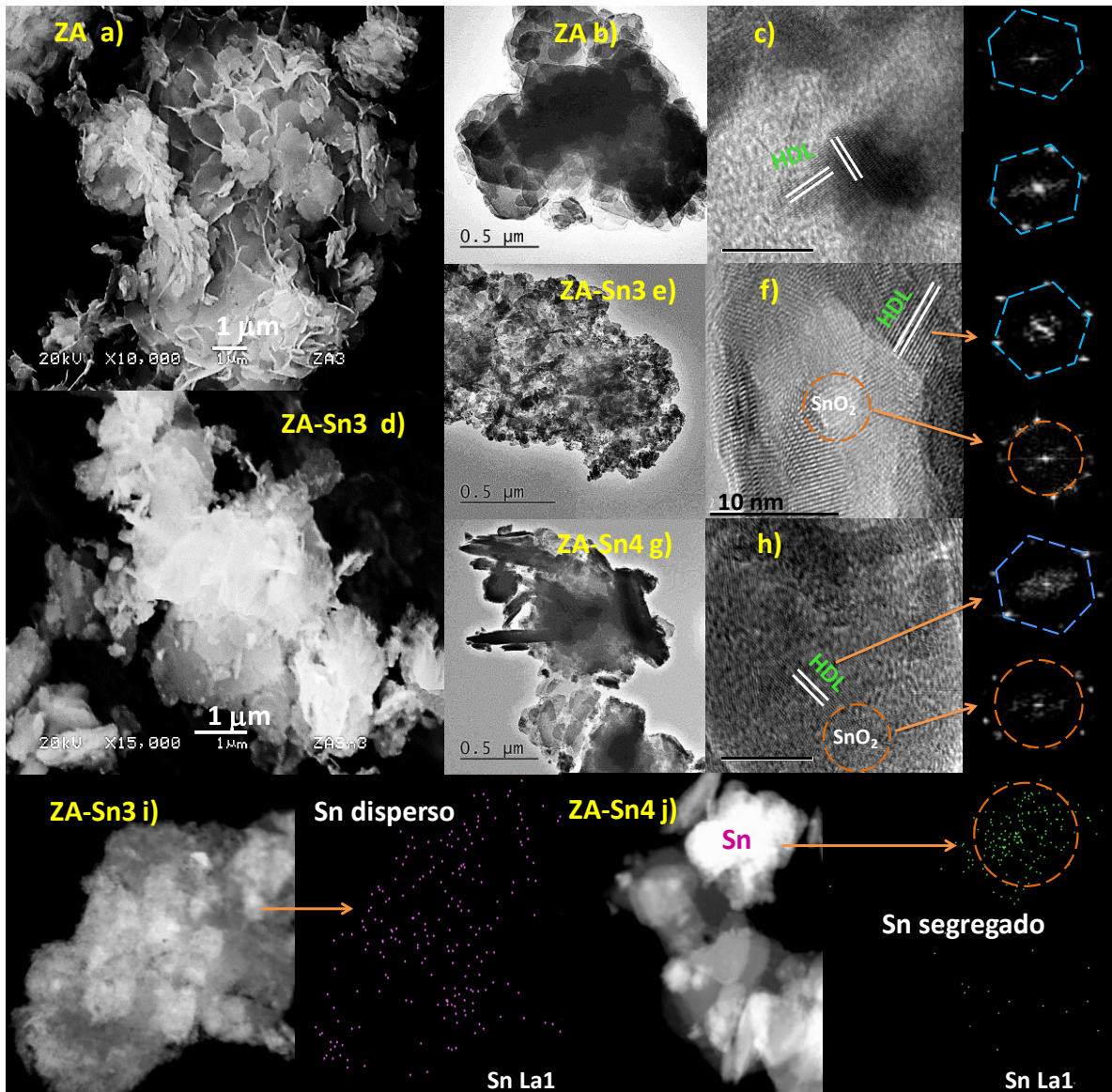


Figura 3.4: MEB (a, d), MET (b, e) y METAR (c, f) de los compuestos HDL ZA y ZA-Sn3, respectivamente, MET (g) y METAR (h) del compuestos ZA-Sn4. Mapeo elemental por EED-RX para ZA-Sn3 (i) y ZA-Sn4 (j).

Tabla 3.4: Composición atómica, relación molar de Zn/(Al + Sn) y (Al + Sn) para el HDL ZnAl y los compuestos de SnO₂-ZnAl HDL con diferente contenido de Sn⁴⁺

Nombre	Composición Atómica* (% en peso)			Zn/(Al+Sn) relación molar ^a	(Al+Sn) % en mol ^a	
	Zn ²⁺	Al ³⁺	Sn ⁴⁺		Al ³⁺	Sn ⁴⁺
ZA	43.48	7.37	0.00	2.43	1.00	0.00
ZA-Sn1	40.10	6.57	2.93	2.29	0.91	0.09
ZA-Sn2	35.23	6.80	5.21	1.82	0.85	0.15
ZA-Sn3	35.14	4.54	7.04	2.36	0.74	0.26
ZA-Sn4	34.37	4.98	6.62	2.19	0.77	0.23

* Determinada por espectroscopia de absorción atómica.

^a Cálculos experimentales.

e). Análisis de Superficie por EFE-RX

La composición química superficial de los materiales **ZA**, **ZA-Sn3** y **ZA-Sn4** (**Figura 3.5a**), se determinó por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (EFE-RX). El espectro de reconocimiento para el HDL ZnAl (**ZA**) mostró la presencia de los elementos Al, Zn y O. La energía de enlace para Al2p a 74.2 eV se asocia a la presencia de especies de hidróxido de aluminio Al(OH)_n [176]. La energía de enlace de Zn3d, Zn3p, Zn3s, Zn2p_{3/2} y Zn2p_{1/2} y las líneas Auger asimétricas (ZnL₃M₄₅M₄₅), confirman la presencia de Zn²⁺ en el HDL. La señal Auger posicionada a alta energía (499.2 eV) se atribuyen a la unión de Zn–OH [177]. El espectro EFE-RX de alta resolución de oxígeno, presenta un hombro asimétrico pequeño, que indica la existencia de varias especies químicas en función de las energías de enlace. A partir de la deconvolución del pico O1s se aprecian cuatro picos centrados a 530.9, 531.7, 532.2, y 533.2 eV; el primer pico es atribuido a la unión metal-oxígeno (M–O–M) como ZnO, mientras que el pico a 531.7 eV es asignado a los grupos metal-hidroxilo o moléculas de agua coordinadas a cationes metálicos (M–OH, M–O–CR) [178, 179]. El pico a 532.2 eV está asociado con enlaces de oxígeno de la forma OC–R (donde R puede ser O, H u OH), mientras que el pico a 533.2 eV es debido a los grupos hidroxilo adsorbidos [180].

En el caso de los compuestos SnO_2 -ZA HDL, el espectro de reconocimiento (**Figura 3.5a**) presenta las emisiones adicionales correspondientes al Sn^{4+} , donde el espectro EFE-RX de alta resolución de Sn3d exhibe dos pico simétricos, uno a 486.7 eV y otro en 495.2 eV; que corresponden a $\text{Sn}3d_{5/2}$ y $\text{Sn}3d_{3/2}$, respectivamente. Cabe hacer notar, que aunque este último pico se solapa con la señal de Auger de Zn^{2+} (LMM), el desdoblamiento spin-orbital de 8.5 eV indica la presencia de cationes Sn^{4+} , como se reporta en la literatura para el SnO_2 [181].

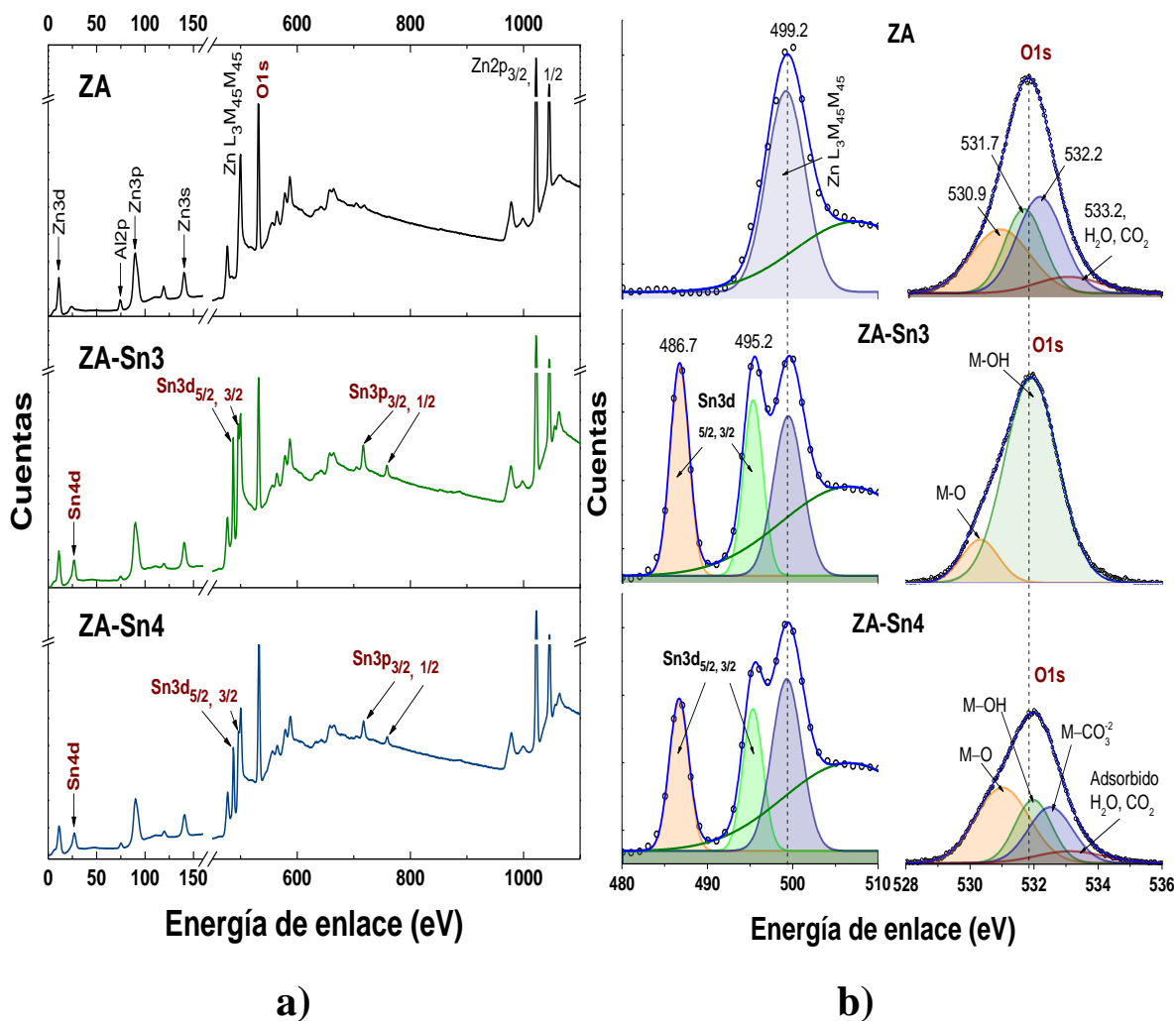


Figura 3.5: a) Espectro EFE-RX para el HDL ZA, ZA-Sn3 y ZA-Sn4 y b) espectros de interacción espín-orbital del O1s y Sn3d

Adicionalmente, para el HDL **ZA-Sn3**, el espectro EFE-RX de alta resolución de oxígeno, es diferente al del material de referencia **ZA**, donde la señal del espectro de oxígeno (por deconvolución), se desdobra en dos picos (**Figura 3.5b**); uno de ellos se asocia a la unión de

los grupos metal–oxígeno y el otro al metal–OH. Por el contrario, para **ZA-Sn4** el pico asociado al oxígeno también se desdobra en una señal adicional atribuida a los enlaces OC–R y a la presencia de los grupos OH adsorbidos en el HDL.

f). Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)

El espectro UV-Vis de reflectancia difusa para el HDL ZnAl, presenta una banda de absorción entre 210-240 nm (**Figura 3.6**), asociada a una energía de banda prohibida de 5.2 eV. De acuerdo con la literatura, este borde de absorción se debe a la transición electrónica desde el estado O2p a niveles *ns* o *np* del metal ($n = 4$ para Zn y $n = 3$ para Al) del HDL ZnAl [17, 22, 156]. Por otro lado, se ha reportado que el SnO₂ seco a 100°C, exhibe una banda de absorción a 262 nm, que corresponde a especies que contienen iones Sn⁴⁺ hexacoordinado [57] asociada a la energía de banda prohibida de 3.7eV (**ver Figura A2.4**).

Para los compuestos que contienen estaño, adicional a la banda de absorción a 215 nm correspondiente a la transición electrónica del HDL ZnAl, se observa una nueva banda de absorción a 254 nm, cuya intensidad se incrementa con el contenido de Sn⁴⁺. Este incremento en la absorción, está relacionado con la presencia de cristalitas de SnO₂. Sin embargo, para los HDL con bajos contenidos de Sn⁴⁺, se observa un corrimiento de la banda de absorción a mayor energía (hacia el UV), asociado a la energía de banda prohibida entre 4.2 y 4.3 eV (**Tabla 3.5**). Este efecto puede atribuirse a un cambio en la estructura electrónica del material cuando el tamaño de cristal de SnO₂ es pequeño [182].

En contraste, para el material **ZA-Sn4** (con alto contenido de Sn⁴⁺), se observa una banda de absorción ancha adicional (310-360 nm) centrada en 354 nm a partir de la que se obtuvo una energía de banda prohibida de 3.3 eV (**Figura 3.6**). Cuando el HDL **ZA-Sn4** se secó a 200°C, se detectó la presencia del ZnO nanocristalino por DRX, siendo más evidente cuando el sólido fue calcinado a 450°C (**Figura A2.2**). Debido a esto la banda de absorción a 354 nm incrementa cuando el material contiene una mayor cantidad de ZnO cristalino (material a 450°C; **Figura A2.5**). La presencia de ZnO en el HDL ZnAl con relación molar Zn/Al de 3-4, se ha reportado en materiales secos entre 85 y 120°C [18] y se le ha asignado una energía de banda prohibida de 3.5 eV [164]. Por lo tanto, la banda de absorción a 354 nm en el

compuesto **ZA-Sn4** seco a 100°C, sugiere la presencia de ZnO nanocristalino [17], pese a que no fue detectado por DRX debido al límite de detección. Cabe señalar que las pequeñas trazas del precursor $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ no afectan las propiedades electrónicas del HDL **ZA-Sn4**, aun cuando el precursor genera una banda de absorción en 196 nm (**Figura A2.6**), que es similar a la banda de absorción del HDL ZnAl.

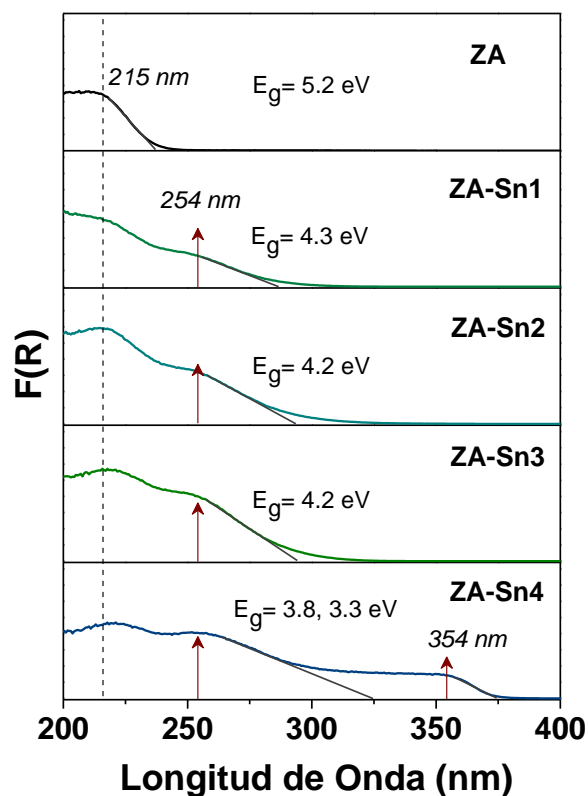


Figura 3.6: Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de ZnAl y compuestos de SnO_2 -ZnAl HDL

g). Análisis Textural

Las propiedades texturales de los materiales secos a 100°C, se determinaron por la técnica de adsorción-desorción de N_2 . Los materiales con bajo contenido de Sn^{4+} : **ZA**, **ZA-Sn1** y **ZA-Sn2** (**Figura 3.7a**) presentan isotermas tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [144]. Esta forma de la isoterma se obtiene en materiales adsorbentes no porosos o macroporosos que permiten la adsorción multimolecular sin restricciones que se produce a alta (p/p_0), lo que indica una adsorción monocapa-multicapa y heterogeneidad energética en

las interacciones adsorbato-adsorbente. También presentan un ligero lazo de histéresis H3, característico de materiales laminares; que presentan agregados o aglomerados con poros en forma de hendidura. La pequeña ampliación de la curva de histéresis debido a la posible intercalación de unas cuantas láminas, implica no uniformidad en la forma y tamaño de los poros [183]. La adición del SnO₂, en los HDL **ZA-Sn1** y **ZA-Sn2** no representa un cambio significativo en el área específica respecto a la obtenida para el material de referencia **ZA** (Tabla 3.5). Por el contrario, al aumentar el contenido de Sn⁴⁺ en los compuestos (**ZA-Sn3** y **ZA-Sn4**) (Figura 3.7b) exhiben isothermas tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [144]; asociada con sólidos mesoporosos. Así mismo, se observa la apertura del lazo de histéresis a un intervalo de (p/p₀), entre 0.3 y 0.4. Para ambos casos, el lazo de histéresis es del tipo H3, que generalmente son atribuidos a poros en forma de rendija.

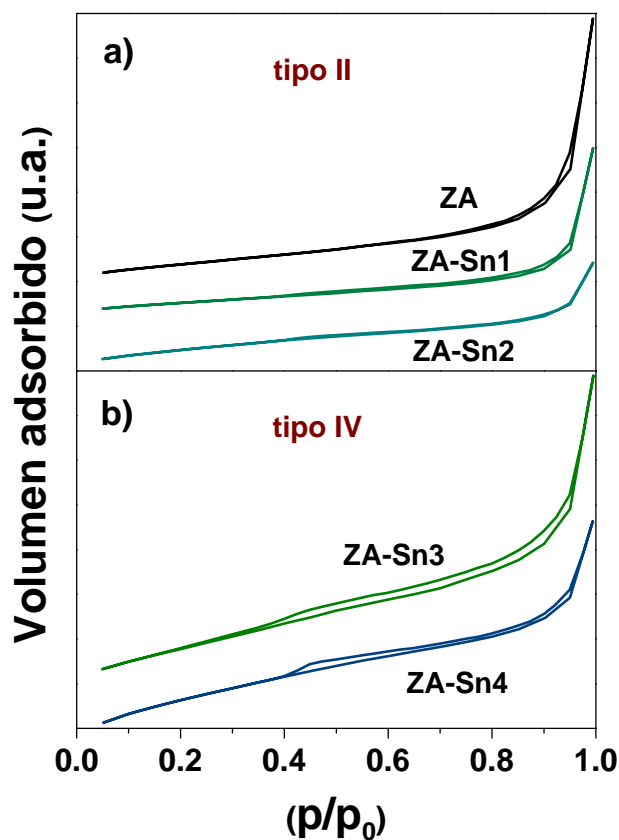


Figura 3.7: *Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los HDL secos a 100°C.*

Cabe señalar que a contenidos de Sn⁴⁺ mayores a 0.3% mol, el área específica de los compuestos incrementa considerablemente con respecto a los materiales de bajo contenido de Sn⁴⁺. Dicho incremento pudo haber sido generado por la creación de poros en forma de

rendija, acompañado de la reducción del tamaño de las nanopartículas, de acuerdo a las imágenes MEB (**Figura 3.4**).

Finalmente, en la **Tabla 3.5** se observa que el área específica de las hojuelas de HDL secos a 100°C y bajo contenido de Sn⁴⁺, presentan áreas pequeñas comparadas con la de los HDL calcinados. Se observa que al aumentar el contenido de Sn⁴⁺ en los materiales nanoparticulados, el área también aumenta. Dado que los materiales secos contienen, además de agua fisisorbida, aniones de compensación entre las láminas, lo que dificulta el análisis textural. Por tal motivo, para efectos comparativos se determinó el área de los materiales calcinados a 450°C, donde se puede observar, que al igual que en los materiales secos a 100°C, el área específica se incrementa en relación con el contenido de Sn⁴⁺, es decir, hay una ganancia en el área, pero una pérdida en el arreglo morfológico. Así mismo, todos los materiales calcinados presentan isoterma tipo IV, con lazo de histéresis H3 (no mostrada).

Tabla 3.5: Propiedades texturales de los HDL secos a 100°C y calcinados a 450°C

Nombre	Área 100°C (m ² /g)	Área 450°C (m ² /g)	Energía de banda prohibida ^b (eV)
ZA	47	77	5.2
ZA-Sn1	30	103	4.3
ZA-Sn2	48	114	4.2
ZA-Sn3	105	116	4.2
ZA-Sn4	120	130	3.8, 3.3 ^a

^a Energía de banda prohibida del ZnO

^b Energía de banda prohibida de los materiales secos a 100°C

h). Caracterización del HDL ZA-Sn3^{Imp}

Para efectos comparativos, se sintetizó un material de SnO₂-ZnAl obtenido mediante el método de impregnación y seco a 100°C. El patrón de DRX del compuesto **ZA-Sn3^{Imp}**; (**Figura 3.8**), exhibe las reflexiones características de los planos representativos del HDL ZnAl, donde los iones carbonato están intercalados (**Tabla 3.6**). Así mismo, se observan planos de reflexión correspondientes a la presencia del compuesto Zn₅(CO₃)₂(OH)₆. Por otra

parte, no se observaron reflexiones correspondientes al SnO_2 , esto puede ser debido a que éste se encuentra bien disperso en la superficie laminar, o tal vez porque el tamaño de los cristalitas de SnO_2 son demasiado pequeños, encontrándose por debajo del límite de detección del equipo [184]. Los valores de los parámetros de red ("a", "c" y "d") (ver **Tabla 3.6**), son similares a los reportados para HDL ZnAl.

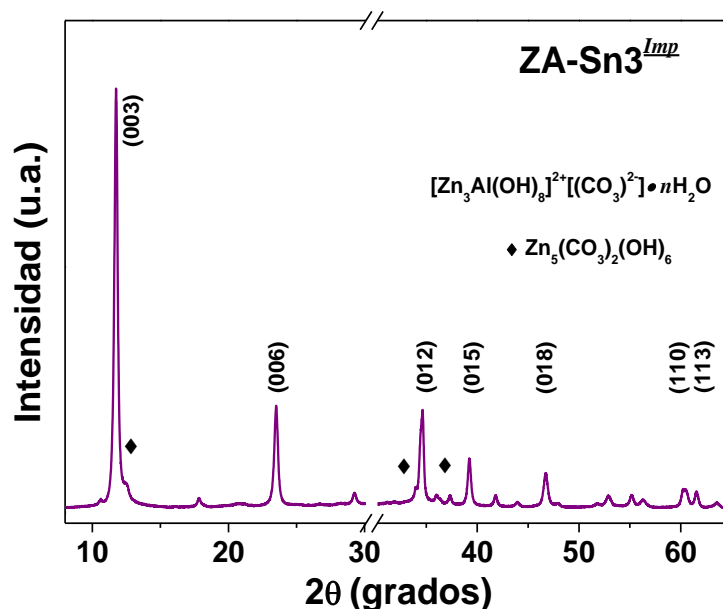


Figura 3.8: Patrón de DRX del HDL ZnAl impregnado con 0.3% mol de Sn^{4+} .

Mediante análisis termogravimétrico (ATG) y la calorimetría diferencial de barrido (CDB), se estudió la estabilidad térmica del material impregnado **ZA-Sn3^{Imp}** (**Figura 3.9**). Este material experimenta cambios a diferentes intervalos de temperatura: un primer descenso de masa (etapa **I**) se observa de 25 a 114°C y está asociado con la pérdida de agua superficial (~1%); una segunda etapa (**II**) se presenta de 114 a 180°C, asignado a la pérdida de agua superficial y estructural (~9%). Posteriormente, la estructura laminar colapsa entre 180 y 273°C aproximadamente (**III**), debido a que se produce la descomposición de los aniones carbonato y la deshidroxilación de las capas laminares, presentándose una pérdida de masa de ~9%. A diferencia del compuesto **ZA-Sn3** preparado en un solo paso, el material obtenido por impregnación (**ZA-Sn3^{Imp}**) presenta una pérdida de agua superficial (9%) y total (19%) menor que la de **ZA** (24%) (**Tabla 3.6**). A temperatura superior a los 400°C y hasta 546°C es posible que ocurra la conversión del HDL hacia la formación de los óxidos

correspondientes ZnO y Al_2O_3 (originada por la deshidroxilación del material) [170]. La curva de calorimetría diferencial de barrido (CDB) presenta 2 pequeños picos endotérmicos, el primero a $180^\circ C$ corresponde a la pérdida de agua entre capas (superficial y estructural). El segundo, a $270^\circ C$ se asocia a la deshidroxilación y descarbonatación de las láminas [171], lo que da lugar al colapso de la estructura laminar.

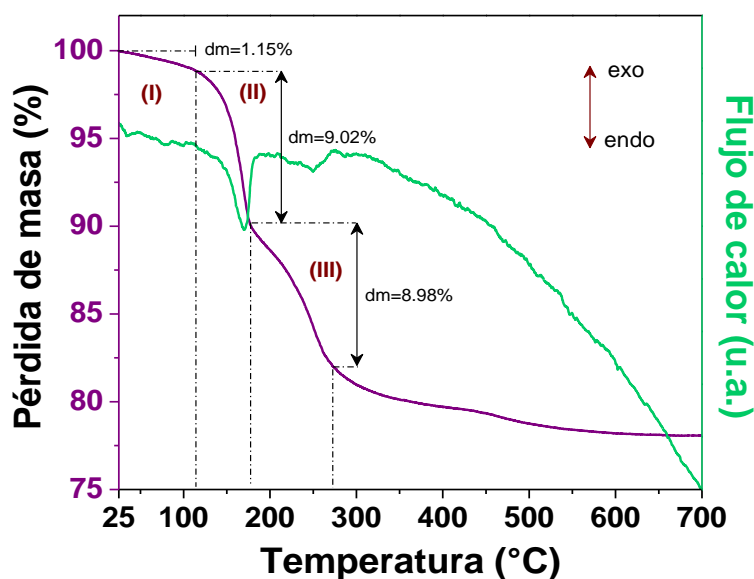


Figura 3.9: ATG y CDB del HDL ZA-Sn3Imp con 0.3% mol de Sn⁴⁺

Tabla 3.6: Análisis térmico por etapas de los HDL

	(I)	(II)	(III)	Total
Nombre	(%)	(%)	(%)	(%)
	Agua Sup.	Agua Est.	OH y (CO ₃) ²⁻	
ZA-Sn3Imp	1.15	9.02	8.98	19.15

* Determinado mediante ATG.

En el espectro FTIR (Figura 3.10) se aprecian bandas de vibración en 3448, 1502, 1360 y 763cm⁻¹, asignadas a las vibraciones de enlace del agua adsorbida en la estructura del HDL, especies de CO₃²⁻ monodentado libre (proveniente de la Hidrocincita), especies de CO₃²⁻ monodentado de la zona interlaminar del HDL y del modo de vibración de Al-OH, respectivamente.

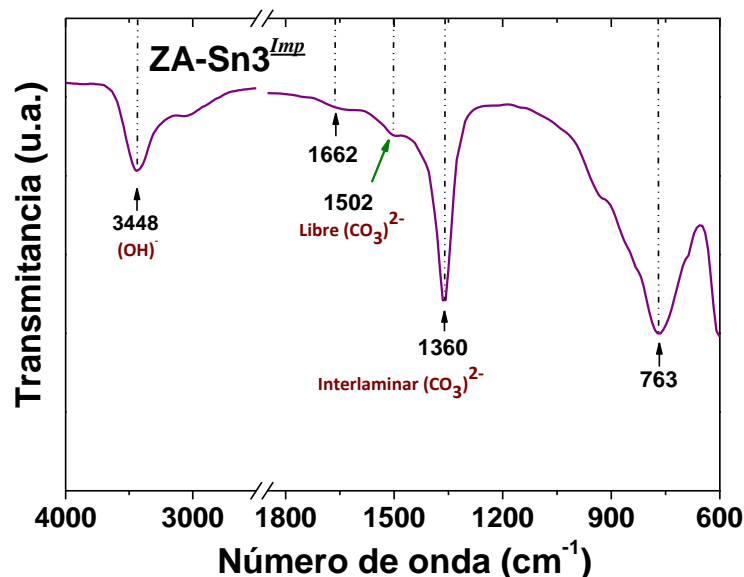


Figura 3.10: Espectro FTIR del HDL ZnAl-Sn3^{Imp}; impregnado con 0.3% mol de Sn⁴⁺.

Tabla 3.7: Parámetro de Red, energía de banda prohibida y área del compuesto ZA-Sn3^{Imp}

Nombre	Parámetros de Red (Å)*				Energía de banda prohibida (eV)	Área** (m ² /g)
	d ₍₀₀₃₎	c = 3×d ₍₀₀₃₎	a = 2×d ₍₁₁₀₎	Cavidad		
ZA-Sn3 ^{Imp}	7.50	22.51	3.07	2.70	4.0, 3.3 ^a	69.37

* Determinado mediante la ley de Bragg.

** Seco a 100°C

Del análisis elemental se observa, que el espectro EED-RX (Figura 3.a) presenta señales de los elementos O, Zn, Al, así como del Sn en el ZA-Sn3^{Imp}. En la Figura 3.b se presenta la imagen de MEB, en la que se exhiben partículas en forma de hojuelas orientadas en diferentes direcciones, que corresponden a la estructura laminar característica de HDL, la cual ha sido reportada para la relación molar de Zn/Al = 3 [164]. Adicionalmente, se observan partículas muy pequeñas de tamaños nanométricas depositadas sobre las láminas, sin embargo, algunas de las nanopartículas están aisladas, sin estar en contacto con el HDL y sin formar algún tipo de heteroestructura. Considerando que la HDL ZnAl son hojuelas laminares (Figura 3.4a), las nanopartículas pueden relacionarse con la presencia de SnO₂; que se encuentra disperso de forma uniforme en todo el HDL ZnAl. A partir del mapeo elemental (Figura 3.c-f),

podemos observar la distribución de cada uno de los elementos (O, Zn, Al) que conforman a la HDL, pero además, podemos corroborar la dispersión del elemento Sn^{4+} (**Figura 3.d**) impregnado como SnO_2 en el material. Esto sugiere que la adición de Sn^{4+} usando este método de síntesis juega un papel muy importante, no solo en la morfología final del material HDL sino en la formación de una heteroestructura.

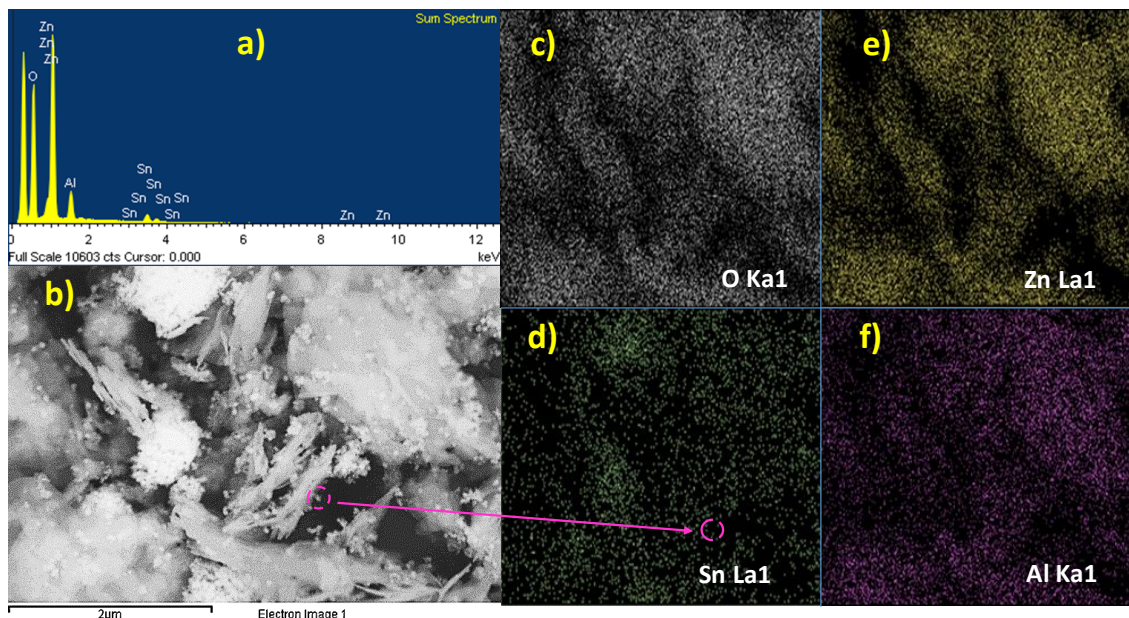


Figura 3.11: EED-RX (a), MEB (b) y mapeo elemental por EED-RX (c, d, e y f) para $\text{ZA-Sn3}^{\text{Imp}}$

El espectro UV-Vis de reflectancia difusa del material impregnado (**Figura 3.12**) revela una banda de absorción a 218 y 254 nm, asociada con una energía de banda prohibida de 4.0 eV (**Tabla 3.7**), que es asignada a la presencia de SnO_2 cristalino. Adicionalmente, exhibe una banda de absorción a 354 nm, asociada a una energía de banda prohibida de 3.3 eV, la cual se asignó previamente a la presencia de ZnO (ver **Figura A2.5**).

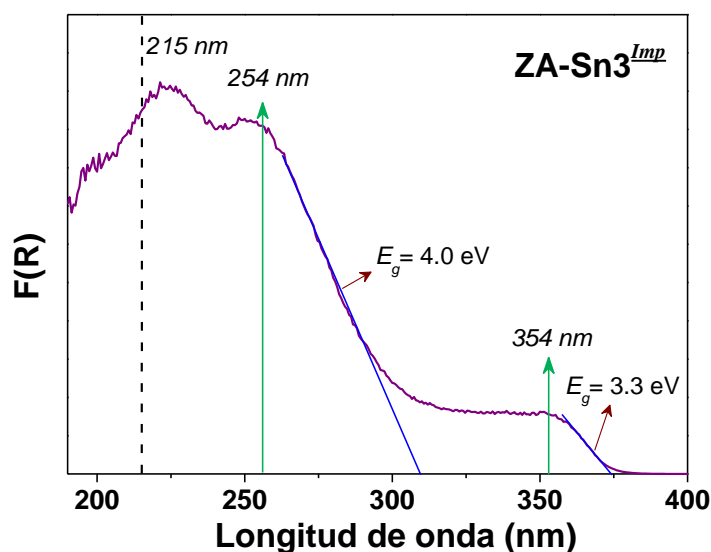


Figura 3.12: Espectro UV-Vis de reflectancia difusa del compuesto $\text{ZA-Sn3}^{\text{Imp}}$

Las propiedades texturales del compuesto **ZA-Sn3^{Imp}**, determinadas por fisisorción de N₂; indican una isoterma tipo IV (**Figura 3.13**), con un lazo de histéresis H3, característico de poros en forma de rendija. Pese a que el HDL **ZA-Sn3** presenta el mismo tipo de isoterma que el material impregnado, el área para **ZA-Sn3** es superior (105 m²/g, ver **Tabla 3.5**) al área del HDL impregnado (69 m²/g); es decir, la manera en la que se adicionó el Sn⁴⁺ en el proceso de síntesis en un solo paso, provocó un incremento en el área del material compuesto, mientras que para el impregnado, al ser depositado el Sn⁴⁺ en la superficie, las propiedades texturales de HDL no sufren mayor cambio.

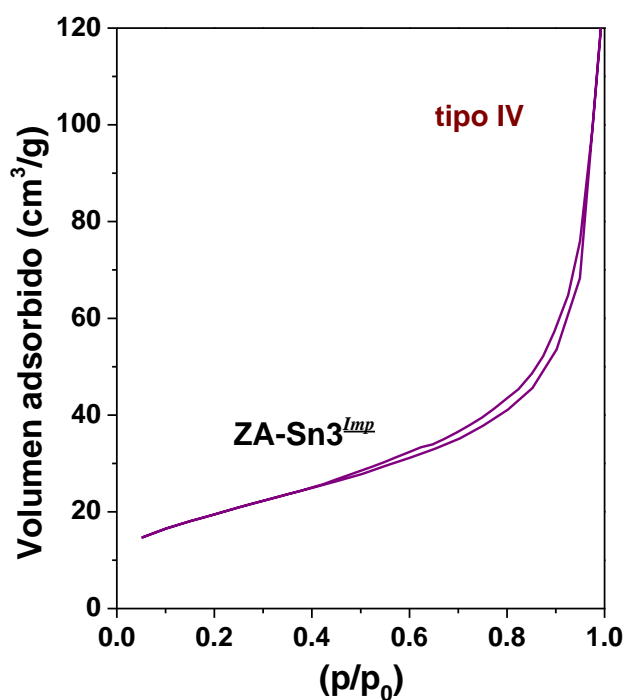


Figura 3.13: *Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del HDL ZA-Sn3^{Imp}*

Con la caracterización de este material, se corrobora que las propiedades físicoquímicas entre el HDL **ZA-Sn3**, obtenido en un solo paso, y de **ZA-Sn3^{Imp}** son marcadamente diferentes y que la metodología de síntesis modifica las interacciones entre la HDL y el SnO₂ y, por consecuencia, se espera que influya en la eficiencia fotocatalítica.

3.5.2 Evaluación en la Fotodegradación de Fenol

El problema de la destrucción eficiente de contaminantes orgánicos, ha contribuido al desarrollo de los llamados proceso de oxidación avanzada (POA), que posiblemente, en un futuro próximo sean una de las alternativas tecnológicas más utilizadas en el tratamiento de agua contaminada con compuestos orgánicos. Estos procesos, cuentan con una capacidad potencial para llevar a cabo la mineralización de contaminantes orgánicos, pues es un sistema que se ajusta al concepto de tecnologías limpias. La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos de oxidación avanzada con mayores perspectivas a futuro. Con esta técnica se ha logrado mineralizar contaminantes como el Fenol, que es una molécula sumamente soluble, estable y no biodegradable; no se degradada por efecto de la luz solar, además, no es sencillo removerlo del medio acuoso por métodos convencionales de tratamiento de agua residual. Su peligrosidad ha potenciado la búsqueda de opciones para su tratamiento y/o estabilización, especialmente cuando se encuentra en solución acuosa. Es por ello que se eligió al Fenol como molécula prueba, para llevar acabo su proceso de degradación hasta completar la mineralización de sus productos intermediarios, usando los materiales compuestos de SnO₂-ZnAl HDL como fotocatalizador. Para lograr obtener las condiciones óptimas del proceso, primeramente, se presenta el estudio de la temperatura de activación de los materiales compuestos, así como la variación de masa de catalizador, influencia del contenido de estaño y finalmente, los ciclos de reacción para estudiar la estabilidad del material en dicho proceso. Se determina la generación de radicales •OH y se propone un posible mecanismo para el mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas.

a). Tratamiento Térmico

Uno de los parámetros que influyen en las propiedades fisicoquímicas de los materiales HDL es la temperatura de activación, ya que pueden inducir cambios importantes en sus propiedades fotocatalíticas y en su capacidad de degradación. Para efectos comparativos de manera general, en la **Figura 3.14**, se presenta la fotodegradación de Fenol, seguido por espectroscopia UV-Vis, realizado con los materiales HDL **ZA** y **ZA-Sn1** secos a 100°C y calcinados a 450°C. Inicialmente, la suspensión de Fenol-catalizador se mantuvo en agitación y ausencia de luz UV por 1 h; para permitir la adsorción de la molécula sobre el catalizador.

Durante este periodo de tiempo, las bandas características de Fenol a 220 y 269 nm, que corresponden al anillo aromático y al grupo fenilo respectivamente, permanecen sin alteración, lo que indica que no hay procesos de adsorción. Por el contrario, durante la etapa de irradiación UV, ocurren modificaciones significativas en las bandas de absorción de la molécula de Fenol al cabo de 2 h de reacción, sugiriendo que la molécula se degradó formando otros compuestos intermediarios, la cual varía dependiendo del material empleado como fotocatalizador.

Para la degradación de Fenol con el HDL **ZA** seco a 100°C (**Figura 3.14a**), se observa que hay un ligero incremento en la absorbancia a 240 y 300 nm, mientras que la banda a 269 nm, aparentemente permanece sin alteración. Sin embargo, la banda a 210 disminuye, por lo que sugiere que nuevos compuestos se están formando sin llevar a cabo el proceso de degradación final. Caso contrario ocurre cuando **ZA** es calcinado a 450°C (**Figura 3.14b**), ya que se observa que tanto la banda de 210 nm como la banda característica de Fenol (269 nm) disminuyen conforme transcurre el tiempo en un periodo de 3 h de irradiación. Adicionalmente, la formación de una pequeña banda de absorción a 285 nm, indica la presencia de Hidroquinona como un intermediario del proceso de degradación [185]. Este resultado, donde los HDL calcinados son más activos que cuando son secos, ha sido ampliamente reportado [163]. Por otro lado, cuando los HDL forman compuestos con el SnO₂, la adición de 0.1% mol de Sn⁴⁺ mejora la actividad fotocatalítica cuando estos materiales están sólo secos a 100°C (**Figura 3.14c**); observándose que las bandas del anillo aromático de Fenol, así como las bandas de los intermediarios formados, disminuyen significativamente en un periodo de 2 h de reacción. Por el contrario, cuando el compuesto **ZA-Sn1** es calcinado a 450°C (**Figura 3.14d**) su actividad fotocatalítica disminuye; observándose una menor degradación de Fenol. En los casos donde ocurre la degradación, la banda de absorción entre 190 y 220 nm asociada a los ácidos carboxílicos en solución, también disminuyen con respecto al tiempo, esto se hace más evidente con el compuesto **ZA-Sn1** seco. La disminución de estas bandas está relacionada con la capacidad del material para llevar a cabo la mineralización de los intermediarios formados, principalmente, ácidos carboxílicos.

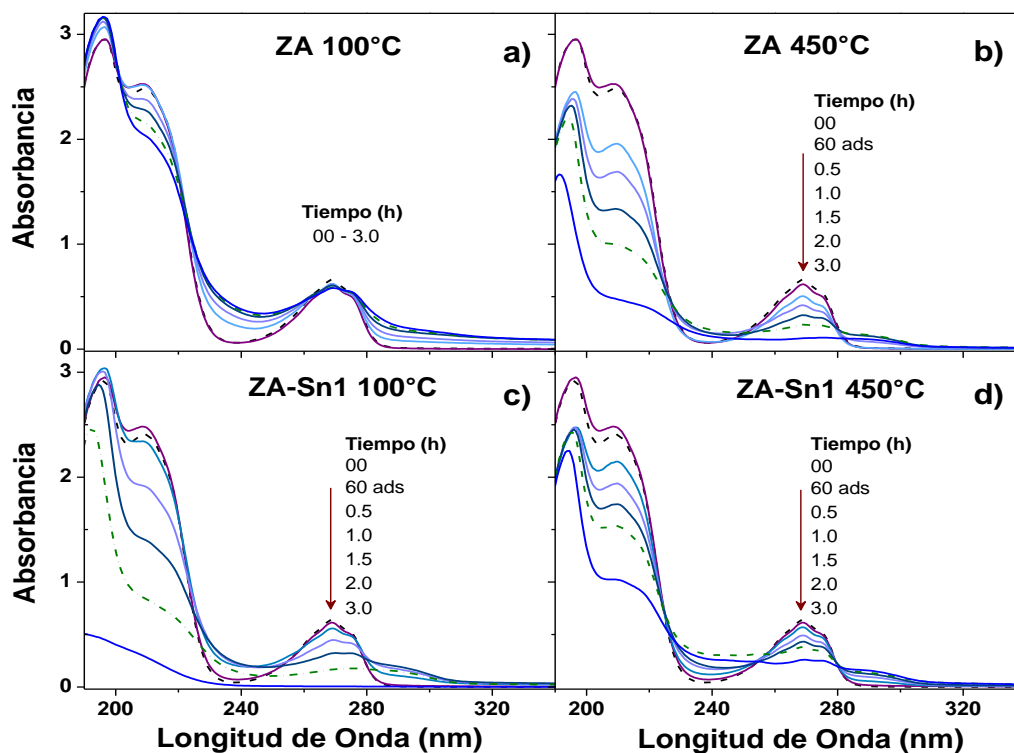


Figura 3.14: Espectros UV-Vis de la degradación de Fenol, con los materiales: a). ZA, c). ZA-Sn1 secos a 100°C y b). ZA, d). ZA-Sn1 calcinados a 450°C, con 200 mg.de fotocatalizador

El indicativo más relevante de la eficacia de un fotocatalizador, está determinado por el porcentaje de mineralización de la molécula orgánica y de los intermediarios que alcanza el material en un periodo de tiempo corto. El porcentaje de mineralización total (%MT) se determina mediante la técnica de Carbono Orgánico Total (COT). Este método, cuantifica el contenido de carbono de sustancias orgánicas, se usa frecuentemente como un indicador no específico de la calidad del agua o del grado de mineralización logrado mediante el proceso de fotodegradación. Por tal motivo, la **Figura 3.15** exhibe el porcentaje de mineralización total (%MT) de Fenol y de sus intermediarios, obtenidos con los materiales **ZA** (a) y **ZA-Sn1** (b); tratados a diferente temperatura de activación, desde 100 a 500°C. Se observa que la mayor eficacia de mineralización se alcanza cuando el material **ZA** se calina a 450°C (%MT = 58%), y es menos efectivo a temperaturas inferiores y superiores a 450°C (**Figura 3.15a**). Este resultado sugiere que la temperatura óptima de activación para el material ZnAl con relación molar de Zn/Al = 3, es a 450°C, sin embargo, es sabido que la efectividad de cada material está relacionada con la optimización de las variables involucradas en el proceso, por lo que es conveniente evaluar las condiciones idóneas de trabajo antes de

descartar o garantizar la efectividad de un material. Debido a esto, resulta de gran importancia el estudio de variación de temperatura de activación para el compuesto **ZA-Sn1** que se presenta en la **Figura 3.15b**). En dicha figura se observa que el material es más eficiente cuando está seco a 100°C; alcanzando un %MT de 64 a 2 h de reacción y que el material pierde actividad conforme incrementa la temperatura de activación. Es de interés notar que para este compuesto (**ZA-Sn1**), también se aprecia que entre 200 y 500°C hay una tendencia similar en la eficacia de eliminación del contaminante, ya que, a ese intervalo de temperaturas, los materiales mantienen un %MT de aproximadamente 33%. La pérdida de la fotoactividad en los materiales compuestos (**ZA-Sn1**, **ZA-Sn2**, **ZA-Sn3** y **ZA-Sn4**), tratados a temperaturas superiores a 200°C, podría deberse a que la estructura laminar del HDL colapsa (ver **Figura A2.3**), por lo que se reducen los sitios disponibles para la degradación del contaminante.

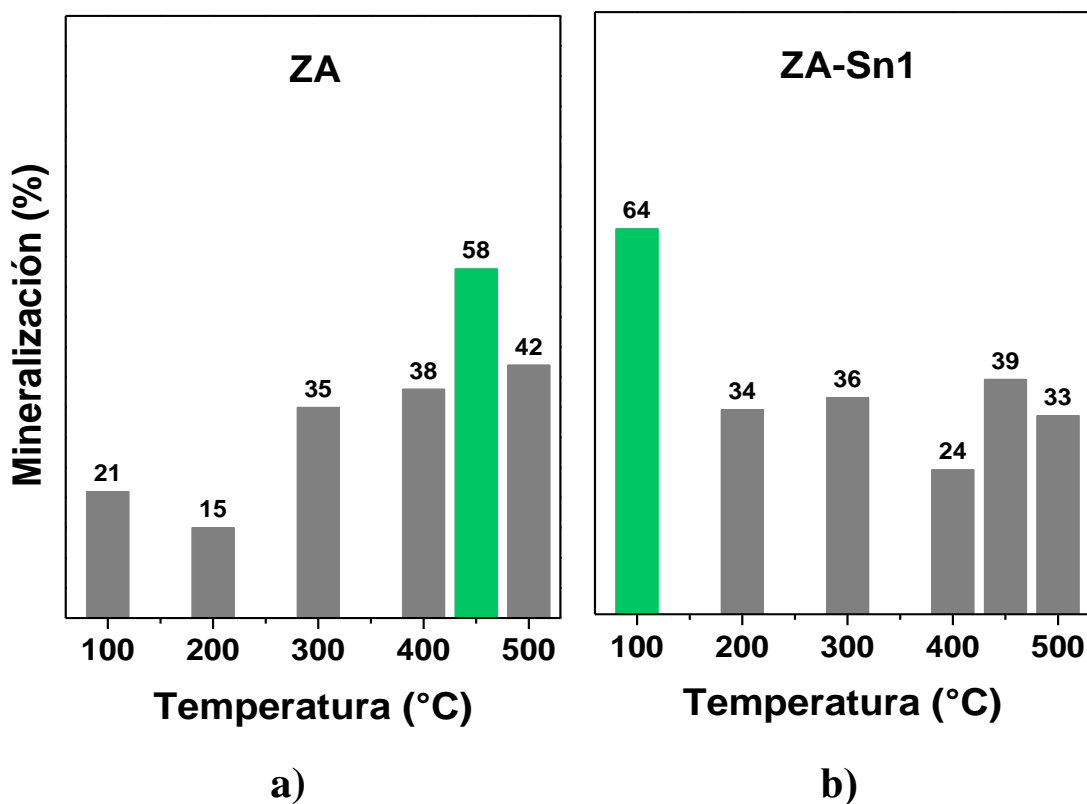


Figura 3.15: Mineralización de Fenol con a) ZA y b) ZA-Sn1 a 2 h de reacción y diferente temperatura de activación

Este comportamiento resulta interesante debido a que en la literatura se reporta que la máxima eficacia de los HDL ZnAl (sin modificar) para la mineralización de compuestos orgánicos, se obtiene cuando son calcinados entre 400 y 500°C [19, 23, 169] y son considerados como óxidos mixtos.

Con este estudio, se demuestra claramente que la temperatura de activación tiene un efecto significativo en la actividad de los materiales compuestos; y por lo tanto en la capacidad de mineralización de Fenol y sus intermediarios. También, se hace evidente que el compuesto **ZA-Sn1** no requiere de una activación a una temperatura mayor a 100°C para ser empleado eficientemente en este tipo de procesos, como ha sido reportado en la literatura para materiales HDL calcinados (óxido mixto) [19, 23, 186]. En términos de beneficio económico, resulta más conveniente emplear un material activado a 100°C que uno activado a 450°C, presentando un %MT similar, ya que se reducen los costos de fabricación y su implementación puede ser costeable para la industria.

A partir de la concentración relativa de Fenol en solución en función del tiempo de irradiación; se encontró que el perfil cinético se ajusta a una reacción de *pseudo* primer orden ($\ln(C_0/C) = kt$). La **Figura 3.16a** presenta las constantes cinéticas de los materiales **ZA** y **ZA-Sn1** secos. En ella se observa, que el HDL **ZA-Sn1** tiene una constante de velocidad 2.3 veces mayor que la de **ZA**, este resultado es muy interesante, debido a que, hasta el momento, no se ha reportado en la literatura que algún HDL tenga la posibilidad de degradar una molécula orgánica como el Fenol sin antes formar el óxido mixto.

Por otro lado, la **Figura 3.16b** revela las constantes de velocidad de ambos materiales calcinados a 450°C, se observan dos cosas importantes: por un lado, que los valores de las constantes de velocidad son similares para ambos fotocatalizadores; $k_{(ZA)} = 3.73 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y $k_{(ZA-Sn1)} = 3.94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Este resultado nos deja ver que, a esta temperatura de activación, la adición de Sn^{4+} al HDL ZnAl no tiene un efecto benéfico o progresivo en la constante de velocidad. Sin embargo, se encontró que el material que contiene Sn^{4+} , seco a 100°C es 1.4 veces más activo que el calcinado. Así mismo nos sugiere, que el HDL seco adquiere propiedades fotocatalíticas cuando es modificado con Sn^{4+} , llevando a cabo eficientemente tanto la degradación de Fenol como la mineralización de los intermediarios. Cabe hacer notar

que, el material **ZA-Sn1** seco, tiene la estructura laminar tipo Hidrotalcita al momento de ser empleado en esta reacción, la cual se mantiene en solución acuosa. Mientras que los calcinados a 450°C son considerados como óxidos mixtos que adquieren nuevas propiedades fisicoquímicas en solución acuosa.

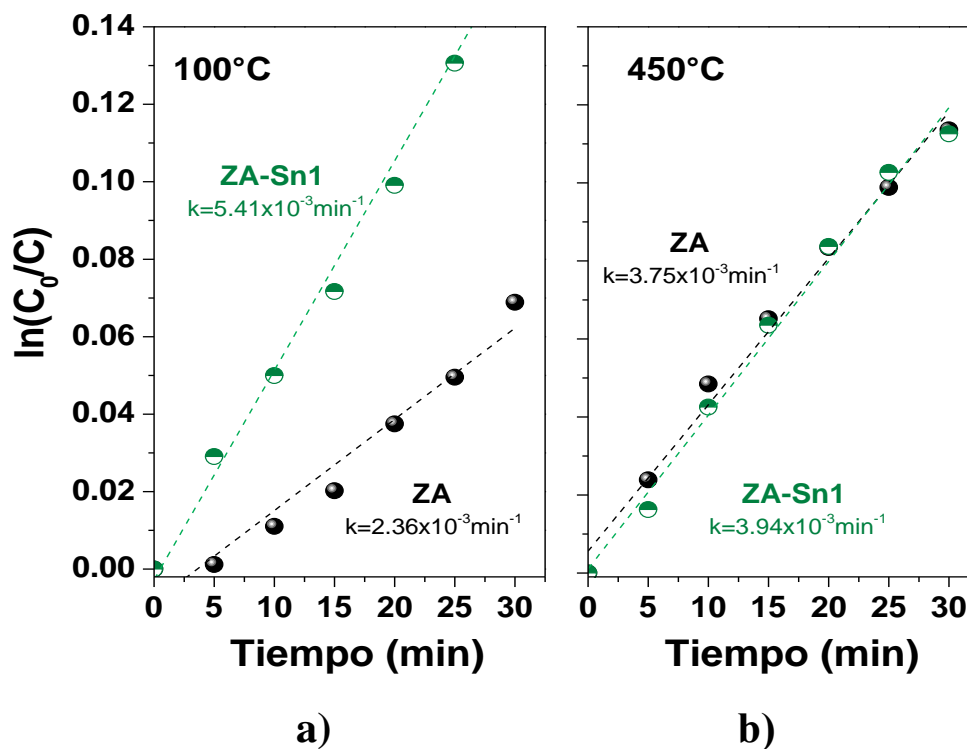


Figura 3.16: Cinética de pseudo primer orden a). HDL ZA y ZA-Sn1 secos a 100°C; b). HDL calcinados a 450°C.

Es importante señalar, que para fines aplicativos y de ahorro energético, resulta mucho más costoso el uso de materiales que no requieran de tratamientos térmicos elevados y procesos de síntesis engorrosos y agresivos con el medio ambiente. En base a esta premisa, se estudian las condiciones óptimas de cantidad de masa de catalizador con la que los compuestos SnO₂-ZnAl HDL presentan su máxima capacidad fotocatalítica en los procesos de fotodegradación.

b). Estudio del Efecto de la Masa de Catalizador

Una vez establecida la temperatura óptima de activación, se seleccionó el HDL **ZA-Sn1**, como catalizador de prueba, para realizar el estudio de la influencia de variación de masa de catalizador, en un intervalo de 0.25 a 2.0 g/L en el proceso de degradación y mineralización

de Fenol. En la **Figura 3.17**, se observa que la masa de catalizador tiene un efecto significativo tanto en cinética de velocidad de degradación (k) como en la mineralización (%MT) de la molécula orgánica en solución. Se evidencia, que el aumento gradual (0.25 - 1.0 g/L) en la dosis de catalizador, provoca un incremento en la eficiencia para la eliminación del contaminante (29 - 64%MT) debido a que, al incrementar el número de sitios activos disponibles, también incrementa el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie del material, hasta que se alcanza la cantidad óptima de catalizador (1.0 g/L). Mientras que un decremento de masa de catalizador, (<1.0 g/L) en el medio, genera una mineralización muy baja; posiblemente debido a que la radiación UV tiene una menor probabilidad de interaccionar con las partículas del material en el medio de reacción; efectuándose una pérdida de la radiación a través de las paredes del reactor de vidrio y la solución.

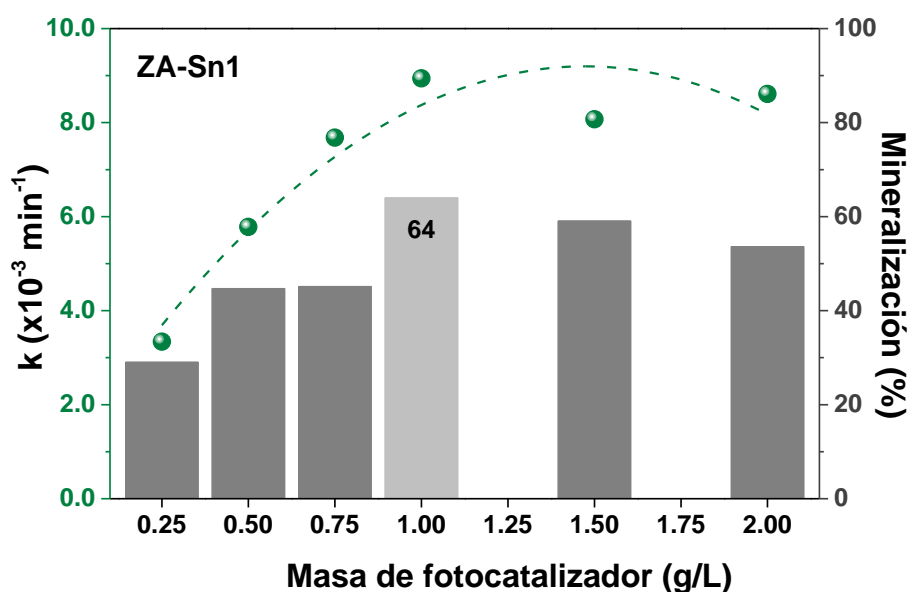


Figura 3.17: Efecto de la variación de masa del fotocatalizador ZA-Sn1 en la mineralización de Fenol 2h reacción.

Es sabido, que un incremento en la masa de catalizador da lugar a la generación de más radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales son considerados como las principales especies oxidantes responsables del proceso de fotodegradación [22, 187]. El aumento en la dosis de fotocatalizador, por encima del límite óptimo (>1.0 g/L), conduce a un aumento de la turbidez de la suspensión reduciendo la difusión y penetración de la luz UV hacia el seno de la

solución. Es decir, la radiación interacciona mayoritariamente con las partículas más cercanas al centro de la solución, que a su vez generan un efecto tipo pantalla [110], impidiendo así, que la luz interactúe con el resto de las partículas del sólido, y como consecuencia ocurre la disminución de la actividad del material a 54% MT.

Cuando el medio de reacción cuenta con una masa óptima (1.0 g/L), la interacción radiación-partícula resulta ser máxima, y por ende, la eficacia en la absorción de la radiación es alta, disminuyendo así las pérdidas de fotones dispersos y mejorando el proceso fotocatalítico [110]. De esta manera, la constante de velocidad y el porcentaje de mineralización de Fenol incrementan al aumentar la dosis de fotocatalizador **ZA-Sn1**.

Por otro lado, a masas superiores a 1.0 g/L de catalizador, ocurre un efecto desfavorable en la constante de velocidad, asociado con el efecto pantalla que se genera por el exceso de catalizador en el medio. Es decir, un exceso de partículas provoca que la solución sea opaca y no permite que el sólido absorba toda la radiación suministrada.

c). Influencia del Contenido de Sn⁴⁺ en el HDL

Una vez establecida la temperatura de activación y masa óptima de fotocatalizador **ZA-Sn1** seco a 100°C, se estudiaron las propiedades fotocatalíticas de los materiales HDL modificados con diferente contenido de Sn⁴⁺ en la degradación de Fenol bajo las mismas condiciones (1.0 g/L catalizador, agitación de 700 rpm, 1 h adsorción), con la finalidad de determinar la concentración óptima de Sn⁴⁺ en los HDL. Adicionalmente, para discernir el efecto de la incorporación del SnO₂ en un solo paso en el HDL ZnAl, se comparó la actividad de degradación del material obtenido por impregnación **ZA-Sn3^{Imp}**.

De acuerdo a los resultados, la degradación de Fenol monitoreada por espectroscopia UV-Vis (**Figura A2.7a**), las bandas de absorción correspondientes a la molécula de Fenol, disminuyen a lo largo del tiempo de reacción, siguiendo un comportamiento similar, lo que sugiere que los materiales compuestos con Sn⁴⁺ presentan capacidad fotocatalítica similar durante la etapa de irradiación UV.

En la **Figura 3.18**, se observa que la actividad de los compuestos que forman la heteroestructura con SnO₂, incrementa a medida que aumenta el contenido de SnO₂ en los materiales **ZA-Sn1**, **ZA-Sn2** y **ZA-Sn3**; siendo el más activo el **ZA-Sn3** con una constante de velocidad de $9.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Mientras que, a un contenido de 0.4% mol de SnO₂ hay un decremento en la actividad del material **ZA-Sn4** ($k = 7.01 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Tal decremento se debe a que, pese a la capacidad de absorción en el UV de este material, la presencia de pequeñas trazas de Hidrozincita, ZnO nanocrystalino y SnO₂ segregado producen un efecto negativo sobre la actividad fotocatalítica.

Se aprecia que todos los materiales siguen un perfil cinético de *pseudo* primer orden, pero los materiales sintetizados en un solo paso, superan en eficiencia al material impregnado **ZA-Sn3^{Imp}** que presenta una constante de velocidad (k) de $3.48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, pese a que la capacidad de absorción UV (**Figura 3.12**) es similar a la del compuesto **ZA-Sn3**. La baja actividad probablemente se deba a que el SnO₂ únicamente se encuentra disperso en la superficie del HDL sin formar una heteroestructura; donde el HDL actúa como soporte. En este caso, el SnO₂ activado con luz UV es capaz de fotogenerar pares e^-/h^+ , sin embargo, no se consigue la separación de cargas.

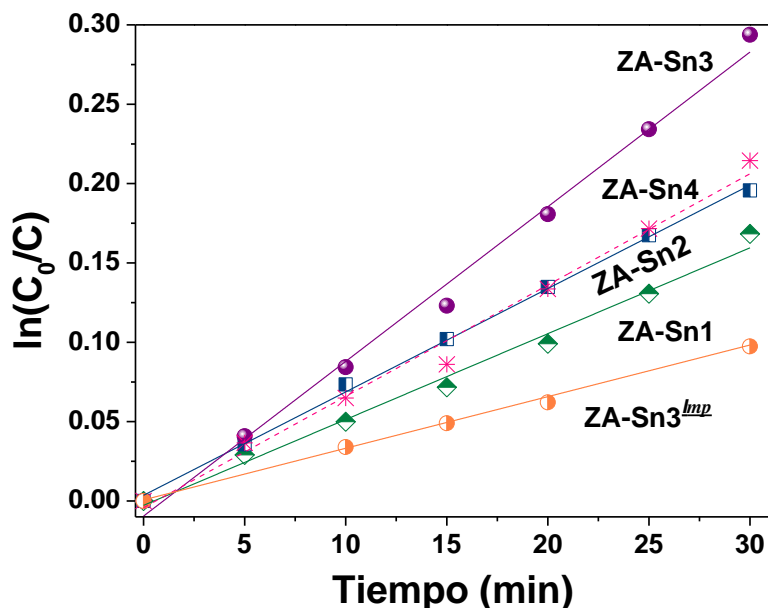


Figura 3.18: Cinética de fotodegradación de los HDL secos a 100°C

Los resultados exhiben que los compuestos que contienen Sn^{4+} presentan buena actividad y que la constante de velocidad alcanzada en la descomposición de Fenol, depende de la naturaleza del fotocatalizador, del contenido de SnO_2 presente en cada material y de su concentración en la solución, pues el incremento en la concentración de SnO_2 favorece la cinética de degradación hasta cierta concentración de Sn^{4+} .

En resume, el material más eficiente para degradación de Fenol, bajo las condiciones de reacción antes mencionadas, es el HDL **ZA-Sn3**. Sin embargo, se realizó también el estudio de variación de masa para los 2 materiales seleccionados como los más activos (**ZA-Sn2** y **ZA-Sn3**), variable involucrada en los procesos fotocatalíticos.

En la **Figura 3.19** se presenta la tendencia de las constantes cinéticas de los materiales **ZA-Sn2** y **ZA-Sn3**, obtenidas en la degradación de Fenol en función de la masa de catalizador, con la finalidad de determinar la concentración máxima de SnO_2 capaz de efectuar de forma eficiente la fotodegradación del contaminante.

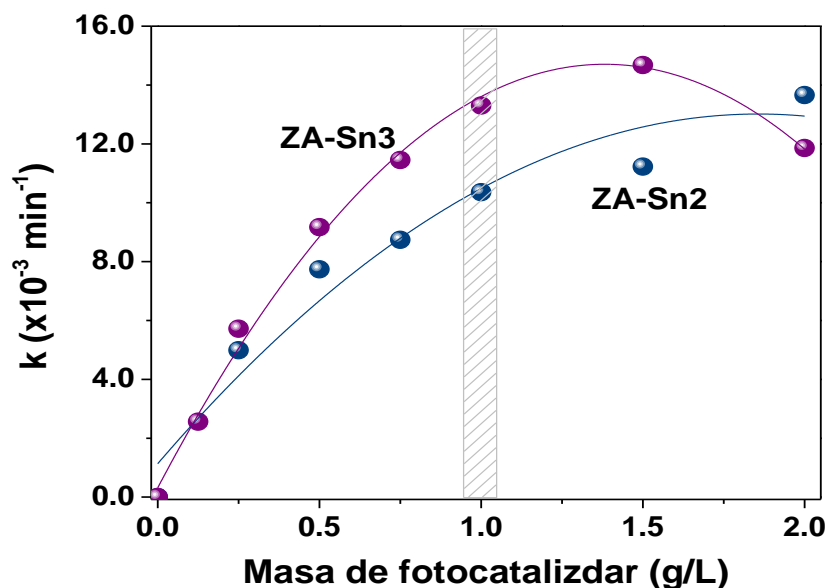


Figura 3.19: Variación de k en función de la masa de catalizador de los compuestos **ZA-Sn2** y **ZA-Sn3**

Se aprecia, que ambos compuestos **ZA-Sn2** y **ZA-Sn3** no solo siguen la misma tendencia que el material **ZA-Sn1** de incrementar la actividad, sino que además lo superan, debido a

un mayor contenido de Sn^{4+} . Por lo que, se evidencia que la máxima eficacia de eliminación se consigue con el HDL **ZA-Sn3**, al emplear una masa de catalizador de 1.0 g/L; ya que es 4.4 veces más eficiente que el **ZA-Sn1** y 2.9 veces más que **ZA-Sn2**.

En la **Figura 3.20** se compara el comportamiento fotocatalítico de los materiales de referencia (**ZA**, **SnO₂**, **TiO₂-P25**) y los compuestos de Sn^{4+} empleados en la fotodegradación de Fenol a 2 h de reacción. En términos generales los resultados de mineralización, son consistentes con la cinética de degradación.

Primeramente, se presenta el efecto del tiempo de irradiación con luz UV sobre la molécula de Fenol (**Fotólisis**), en el que aparentemente la molécula no presenta modificación alguna por la sola acción de la radiación electromagnética UV (254 nm), ya que la absorción a 200 nm, correspondiente a las transiciones del grupo aromático se mantiene prácticamente inalterada (**Figura A2.7b**). Sin embargo, la banda de absorción característica de Fenol a 269 nm, sí es modificada, presentando un pequeño incremento y un ensanchamiento en la banda de absorción, lo que indica que el Fenol pudiera estar transformándose hacia algunos subproductos de reacción como el Catecol y la Hidroquinona [185]. Esta modificación, hace complicada la determinación de la constante de velocidad (k), ya que no es posible seguir la descomposición de la molécula a 269 nm, debido a que la señal presenta un corrimiento batocrómico (a una mayor longitud de onda) a 272 nm aproximadamente. Después de 5 h de reacción, la absorbancia de la banda desplazada comienza a descender, pero no de forma significativa durante este periodo de irradiación. Este resultado sugiere, que la radiación sólo modifica parcialmente a la molécula orgánica sin lograr la degradación ni su mineralización.

El HDL **ZA** seco a 100°C, tiene una baja capacidad de degradación y presenta una constante de velocidad pequeña ($k = 2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). La limitada actividad del material puede ser debido a su baja capacidad de absorción en la región UV, sin embargo, se ha sugerido que dicha actividad está relacionada con la presencia de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y ZnO [18]. Por otra parte, se evidencia que la adición de pequeñas cantidades de Sn^{4+} favorece el proceso fotocatalítico de los compuestos **ZA-Sn1**, **ZA-Sn2** y **ZA-Sn3**. La constante de velocidad (k) calculada para cada material es 5.4×10^{-3} , 6.5×10^{-3} y $9.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Esta tendencia fotocatalítica coincide en el porcentaje de mineralización obtenido a 2 h de reacción con cada material (**ZA-Sn1** = 64%, **ZA-Sn2** = 82% y **ZA-Sn3** = 91%). Sin embargo, a concentración

superior de Sn⁴⁺ (**ZA-Sn4**), se presenta una disminución significativa tanto en la constante de velocidad ($k = 7.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) como en el porcentaje de mineralización total (%MT = 61%) debido al efecto negativo de la presencia de pequeñas trazas de Hidrozincita, ZnO nanocrystalino y SnO₂ segregado.

Con el material impregnado **ZA-Sn3^{Imp}**, se logró un porcentaje de mineralización de 13.6% y una constante de velocidad ($3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), estos valores están por debajo de los logrados con el material compuesto, obtenido en un solo paso. Este resultado sugiere que cuando el SnO₂ forma una heteroestructura con el HDL ZnAl, tiene un efecto favorable sobre las propiedades fotocatalíticas, que puede ser debido a la capacidad de absorción de la radiación UV y a la mejorada eficiencia en la separación de cargas (e^-/h^+).

Estudios previos, demostraron que la fotodegradación de Fenol con el material de referencia SnO₂ es despreciable, pero cuando se emplea **TiO₂-P25**, material que ha sido ampliamente estudiado en procesos de degradación, la constante de velocidad calculada fue de $4.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ y un porcentaje de mineralización de 29.0%. Sin embargo, es evidente que el HDL **ZA-Sn3** presenta una fotoactividad superior a la obtenida con todos los materiales de referencia (**ZA**, **SnO₂** y **TiO₂-P25**), pues la velocidad de reacción de **ZA-Sn3** es aproximadamente 4 veces mayor que **ZA** y 2 veces más que **TiO₂-P25**. Los tiempos de vida media ($t_{1/2} = \ln 2/k$) son función de la constante de velocidad y se presentan en la **Tabla 3.8**.

Tabla 3.8: Parámetros cinéticos (k y $t_{1/2}$) y %MT para los fotocatalizadores calcinados a 100 y 450°C y evaluados en la fotodegradación de Fenol

Nombre	Relación	* $k(\times 10^{-3})$	* $t_{1/2}$	%MT*	* $k(\times 10^{-3})$	* $t_{1/2}$	%MT*
	molar	(min^{-1})	100°C	2h	(min^{-1})	450°C	2h
	Zn:Al:Sn	100°C	(min)	100°C	450°C	(min)	450°C
ZA	3:1:0	2.36	293.71	21.15	3.75	71.62	57.96
ZA-Sn1	3:0.9:0.1	5.41	128.12	63.66	3.94	146.77	38.93
ZA-Sn2	3:0.8:0.2	6.51	106.47	82.03	4.33	159.95	32.20
ZA-Sn3	3:0.7:0.3	9.75	71.09	90.98	3.85	179.60	18.13
ZA-Sn4	3:0.6:0.4	7.01	98.87	60.61	5.04	137.44	23.06

* Determinado por espectroscopia UV-Vis

♣ Determinado por Carbón Orgánico Total

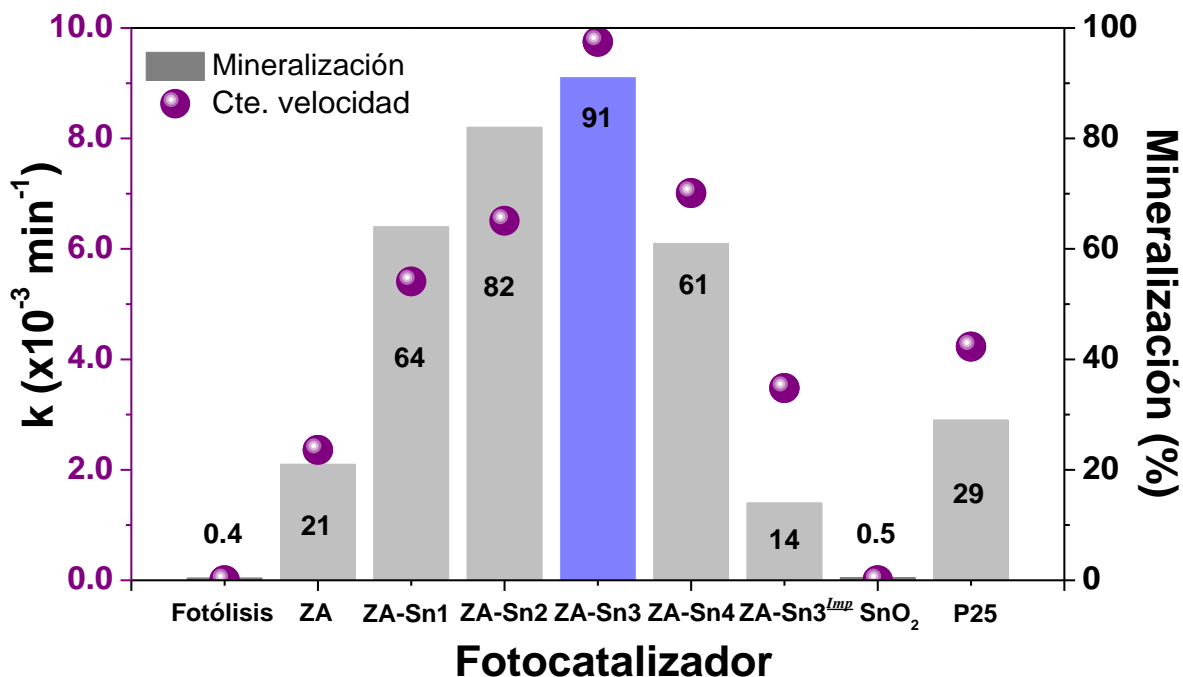


Figura 3.20: Porcentaje de mineralización y constante de degradación de Fenol con ZnAl, SnO₂-ZnAl HDL, ZnAl impregnado con SnO₂ y materiales de referencia SnO₂ y TiO₂-P25 a 2 h de reacción.

El fenómeno observado anteriormente, puede ser explicado en base a la cantidad óptima de Sn⁴⁺ que esta interaccionando adecuadamente con el HDL, de tal manera que se genera una relación ideal entre ambos sólidos (HDL y SnO₂), formando una heteroestructura que permite una eficaz separación de las cargas electrón-hueco, generadas durante el proceso fotocatalítico; de esta forma hace más eficientes a los sistemas para la mineralización de moléculas orgánicas contaminantes.

c). Reutilización del Fotocatalizador

Otro estudio importante que se realiza a los fotocatalizadores altamente activos en la degradación de contaminantes orgánicos, es la evaluación de su estabilidad, ya que cuando el fotocatalizador es sometido a un proceso fotocatalítico en repetidas ocasiones (**CICLOS**), éste puede llegar a perder o disminuir su eficiencia. En este sentido, el análisis se llevó a cabo con el material más activo **ZA-Sn3**, después de usarse en la degradación de 40 ppm de Fenol, se secó a 80°C y recuperó para posteriormente emplearse nuevamente en la fotodegradación del contaminante por 4 ciclos más, bajo las mismas condiciones de reacción. En la **Figura**

3.21 se aprecia que la capacidad de mineralización del material sigue siendo considerablemente positiva al cabo de 4 ciclos, ya que aparentemente la actividad se mantiene durante todos los ciclos, pues la constante de velocidad promedio es del orden de $10.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (**Tabla 3.9**). La ligera pérdida en la actividad, es una cualidad más de este material, pues mantiene su capacidad de mineralizar al menos por 4 ciclos efectivos.

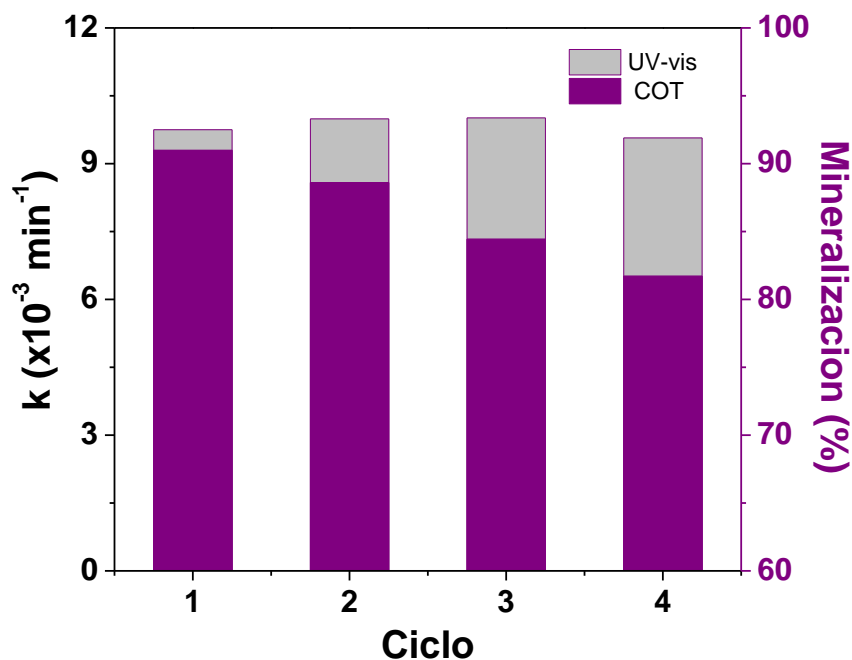


Figura 3.21: Reutilización del HDL ZA-Sn3 en la degradación de Fenol.

Tabla 3.9: Constantes de velocidad de los ciclos del HDL ZA-Sn3 100°C

Nombre	$k (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	R^2	Mineralización (%)
Ciclo-1	9.75	71.09	0.99	90.98
Ciclo-2	9.99	63.38	0.98	86.61
Ciclo-3	10.01	69.24	0.99	84.44
Ciclo-4	9.57	72.43	0.97	81.71

La **Figura 3.22** presenta los patrones de difracción de rayos X del fotocatalizador **ZA-Sn3**, después de haber sido probado en la fotodegradación de Fenol por 4 ciclos. En cada caso se

observa que el material conserva su estructura tipo Hidrotalcita, por lo que esta prueba exhibe la fotoestabilidad del material.

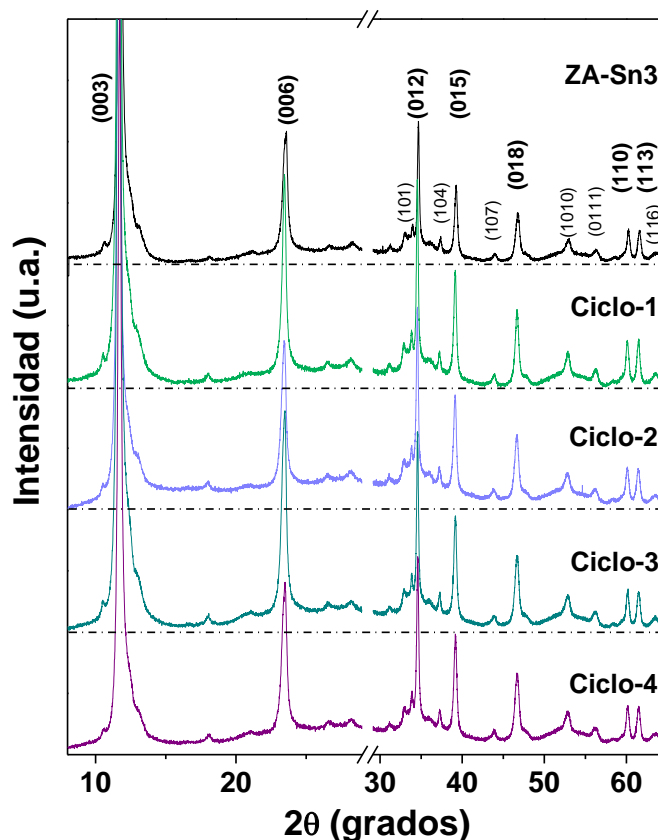


Figura 3.22: DRX del HDL ZA-Sn3 probado y recuperado en 4 ciclos.

3.5.3 Determinación de Radicales $\bullet\text{OH}$

Para explorar el mecanismo de fotodegradación de Fenol, se monitoreó la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, considerado como el intermediario oxidativo más importante en las reacciones fotocatalíticas. Los radicales generados son atrapados por el ácido tereftálico; formando el ácido 2-hidroxitereftálico que produce fluorescencia y se detecta por su emisión a 425 nm [188, 189]. En la **Figura 3.23a** se presenta las señales de fluorescencia, asociadas a la formación de ácido 2-hidroxitereftálico, generadas cuando se usa el fotocatalizador **ZA-Sn3** en ausencia de Fenol, el cual aumenta considerablemente al transcurrir los primeros 10 minutos de reacción. La relación lineal entre la intensidad de fluorescencia y el tiempo de irradiación (**Figura 3.23b**) se puede asociar con la velocidad de formación de radicales $\bullet\text{OH}$,

donde la velocidad de formación (448 M min^{-1}) para el HDL **ZA** es tan baja como la de la Fotólisis (331 M min^{-1}), pero cuando el HDL contiene $0.3\% \text{ mol}$ de Sn^{4+} disperso en toda la estructura, la velocidad de generación de radicales (1854 M min^{-1}) aumenta hasta 4.1 veces más comparada con el HDL **ZnAl** sin modificar.

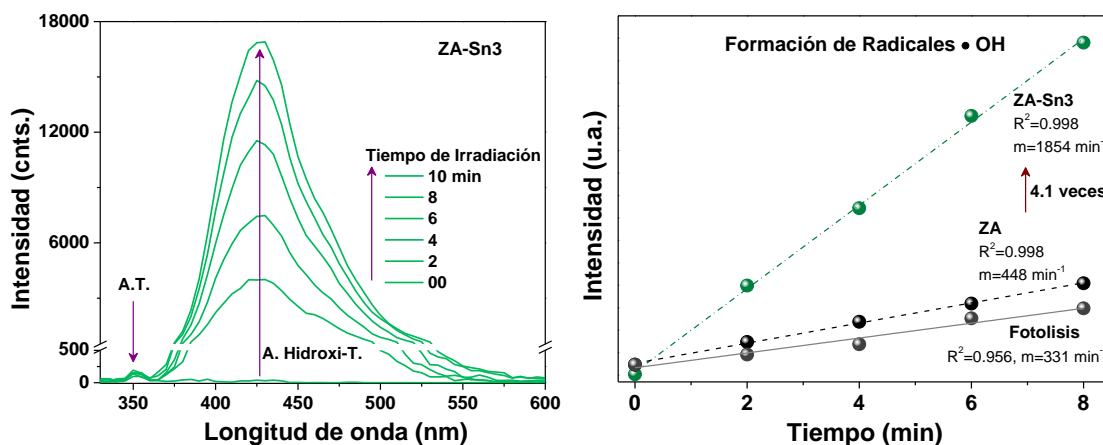


Figura 3.23: a) Espectro de fluorescencia del ácido 2-hidroxitereftálico durante la irradiación del material **ZA-Sn3**; b) Perfil de velocidad lineal de formación de radicales $\bullet\text{OH}$ determinado en ausencia de Fenol.

Teniendo en cuenta que, tanto la molécula de Fenol como el compuesto $\text{SnO}_2\text{-ZnAl}$, absorben la radiación electromagnética aplicada (254 nm), se esperaría que hubiera una aportación o influencia del Fenol en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, sin embargo, la densidad óptica del HDL **ZA-Sn3** medida a 254 nm es 6.8 (**Figura A2.8a y b**), utilizando una masa de fotocatalizador de 200 mg . Esto sugiere, que la absorción UV del material compuesto es 27 veces más que la de Fenol (0.258) y como consecuencia la cantidad de radicales $\bullet\text{OH}$ que pueden generarse debido al Fenol es insignificante o despreciable. Este resultado sugiere que los procesos de oxidación del contaminante siguen el mecanismo conocido, a través de la generación de $\bullet\text{OH}$ radicales por el material compuesto.

3.5.4 Mecanismo de Reacción

Cuando el HDL **ZnAl** seco a 100°C (intercalado con iones carbonato) se irradió con luz UV, muy pocos radicales $\bullet\text{OH}$ se fotogeneraron, debido a que el HDL **ZnAl** no pudo ser activado

por completo (**Figura 3.24a**), presentando una actividad fotocatalítica baja; como la obtenida en la Fotólisis. Caso contrario ocurre cuando los pequeños cristalitas de SnO₂ se forman en un solo paso junto con la estructura del HDL ZnAl; la capacidad de absorción UV del HDL ZnAl incrementa, lográndose un efecto sinérgico entre ellos y como consecuencia se efectúa una mayor separación de cargas (e^-/h^+) fotogenerados.

Con el incremento en el contenido de Sn⁴⁺ hasta 0.3% mol, se consiguió la generación del par (e^-/h^+) (**Figura 3.24b**), lo que permite la formación de una mayor cantidad de radicales •OH que reaccionan con el compuesto fenólico. En contraste, cuando 0.3% en mol de Sn⁴⁺ es impregnado en la superficie del HDL ZnAl (**ZA-Sn3^{Imp}**), no se consigue un acoplamiento de ambos compuestos y, por consecuencia, no existe tal efecto sinérgico, ya que la generación del par (e^-/h^+) se da únicamente en la partícula aislada de SnO₂ y no puede emigrar en la estructura del HDL; es decir, se favorece la recombinación del par (e^-/h^+).

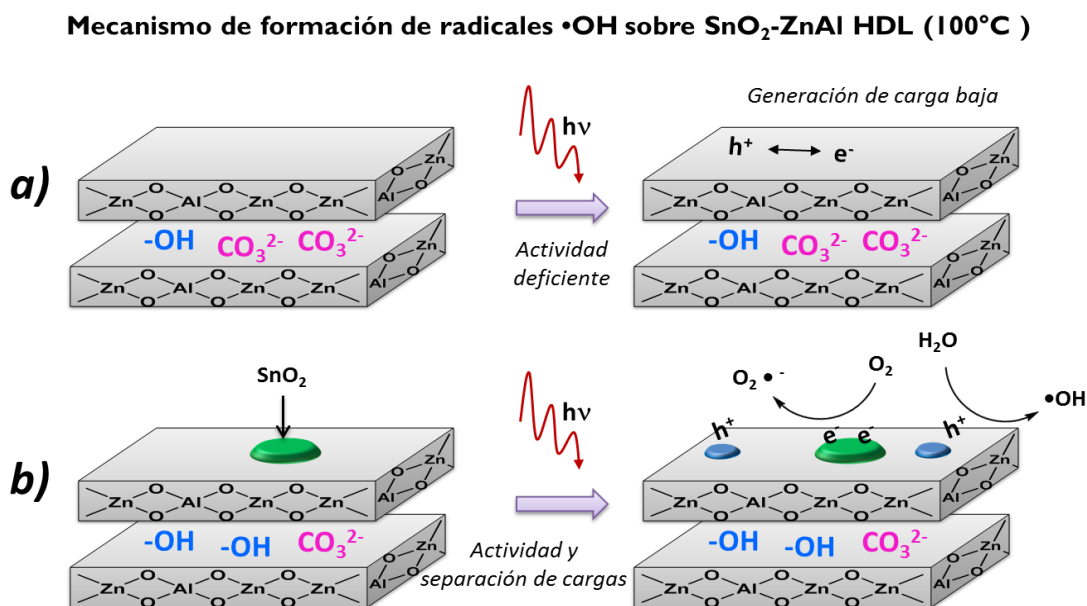


Figura 3.24: Representación esquemática del mecanismo de formación de radicales •OH sobre el compuesto SnO₂-ZnAl HDL.

3.6 Conclusiones

Los compuestos de SnO₂-ZnAl HDL fueron sintetizados exitosamente por el método de coprecipitación en un solo paso. Se determinó el valor de 0.3% mol de Sn⁴⁺ como el óptimo, para que éste se encuentre disperso en el HDL. El SnO₂ junto con la estructura del HDL ZnAl, forman una heteroestructura en el material, donde el pequeño cristalito de SnO₂ se dispersa en toda la matriz del HDL. Altos contenidos de SnO₂ (0.4% mol) afectan su dispersión sobre la estructura del HDL, y como consecuencia, parte del SnO₂ es segregado y retrasa la transición del precursor Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ hacia la formación final de HDL ZnAl.

El compuesto SnO₂-ZnAl HDL con 0.3% mol de Sn⁴⁺ seco a 100°C, registra la mayor actividad fotocatalítica en comparación con el HDL ZnAl impregnado con SnO₂; siendo incluso más activo que el material de referencia **TiO₂-P25** y efectuando eficientemente la mineralización del contaminante. Su alta fotoactividad, puede estar relacionada con la capacidad de absorción en la región UV y el efecto sinérgico de la heteroestructura formada entre el acoplamiento de SnO₂ y del HDL ZnAl; el cual mejora la generación y la separación de carga del par (e^-/h^+).

Los materiales secos a 100°C que contienen Sn⁴⁺ no requieren de un proceso de activación adicional para poder ser empleados eficientemente en el proceso fotocatalítico, como se reporta en la literatura para otro tipo de HDL. Esto quiere decir, que los compuestos de Sn⁴⁺ son utilizados más como HDL que como óxidos mixtos para la fotodegradación de Fenol.

V. CONCLUSIONES GENERALES

De los estudios realizados, se puede concluir que la preparación de materiales hidróxido dobles laminares (HDL) ternarios o compuestos, depende de diversos factores como: el tipo de catión (divalente, trivalente o tetravalente), la relación molar de los metales $M^{2+}:M^{3+}:M^{4+}$, los precursores metálicos, el método de síntesis, entre otros. En este estudio, se logró la incorporación del catión M^{4+} en el material MgAl usando el método sol-gel. La inserción del metal tetravalente en la estructura laminar de HDL, causó una distorsión en la estructura cristalina e incrementó la densidad de cargas positivas. En el caso de los materiales MgAlTi calcinados a 450°C , el aumento en la densidad de carga positiva provoca un ligero incremento en la capacidad de mineralización del contaminante respecto al material MgAl.

Caso contrario ocurre con los materiales compuestos $\text{SnO}_2\text{-ZnAl}$ HDL obtenidos por el método de coprecipitación, en donde el catión tetravalente (Sn^{4+}) no se incorporó en la estructura del HDL, sino que el catión se dispersó homogéneamente en forma de SnO_2 ; formando una heteroestructura sin presentar un efecto importante en la densidad de carga. Sin embargo, la formación dicha heteroestructura favoreció significativamente la mineralización del contaminante respecto al HDL ZnAl y al compuesto obtenido por impregnación. Cabe destacar que los materiales compuestos secos a 100°C presentan ventajas sobre los calcinados a diferentes temperaturas ($200\text{-}500^{\circ}\text{C}$), entre las que se encuentran: mayor constante de velocidad, mayor porcentaje de mineralización en menor tiempo, reutilización del material en por lo menos 4 ciclos manteniendo la estructura cristalina de un HDL.

En las dos series de materiales, se consigue una mejora en la capacidad de mineralización de las moléculas contaminantes, superando a la del material de referencia $\text{TiO}_2\text{-P25}$, sin embargo, cabe señalar que dicha capacidad de mineralización depende tanto del tipo del material ternario o compuesto, como del tipo de contaminante (Fenol o 24DCF).

Finalmente se concluye que la adición de cationes M^{4+} mejora las propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas en dos sistemas de HDL (MgAl y ZnAl) y promueve la mineralización de compuestos orgánicos. Hasta el momento, no se ha reportado en la

literatura que algún HDL modificado con M^{4+} (ternarios o compuestos) tenga la posibilidad de degradar una molécula como el Fenol en menor tiempo de reacción, lo que representa una ventaja para su posible implementación en la remediación de agua contaminada.

VI. PERSPECTIVAS

En base a los resultados obtenidos, a las conclusiones elaboradas hasta el momento y a las preguntas aún sin resolver, se plantean los puntos siguientes como perspectivas.

1. Determinar si el Sn^{4+} se incorpora en la red de la Ht MgAl o forma el compuesto SnO_2 -MgAl, sintetizado vía sol-gel a diferentes relaciones molares, bajo las mismas condiciones del material MgAlTi.
2. Realizar el estudio comparativo de la posible inserción del Ti^{4+} en el material Ht MgAl, usando la cantidad óptima de Ti^{4+} , entre el obtenido por el método de coprecipitación y sol-gel.
3. Realizar un estudio detallado de las evaluaciones fotocatalíticas para dilucidar y proponer el posible mecanismo de degradación del contaminante 24DCF, así como el de otros compuestos fenólicos usando el material MgAl y variando las condiciones de reacción.
4. Determinar si en el mecanismo de degradación del 24DCF participa la generación de radicales ($\bullet\text{OH}$) tanto para la Ht MgAl sintetizada por el método sol-gel como para la sintetizada por coprecipitación.
5. Evaluar el efecto de la adición de otro catión tetravalente (Zr^{4+}) en los HDL MgAl y ZnAl, a diferentes relaciones molares por el método de coprecipitación, en las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de los materiales aplicados en la degradación de Fenol.
6. Evaluar el efecto de la posición y del número del sustituyente (Cl^-) en el compuesto fenólico durante su degradación fotocatalítica usando HDL MgAlTi o ZnAlSn.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Zhenyan, L. Yunzhuang, Z. Jiabin, Zeolite-active carbon compound adsorbent and its use in adsorption solar cooling tube, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52 (1998) 45-53.
- [2] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 11-24.
- [3] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 588-606.
- [4] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [5] L. Mohapatra, K. Parida, A Review on Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 10744-10766.
- [6] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1-35.
- [7] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review, *Industrial & engineering chemistry research*, 43 (2004) 7683-7696.
- [8] V. Rives, Layered double hydroxides: present and future, Nova Publishers 2001.
- [9] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catalysis today*, 11 (1991) 173-301.
- [10] D.G. Evans, R.C. Slade, Structural aspects of layered double hydroxides, Layered double hydroxides, Springer 2006, pp. 1-87.
- [11] L.P. Cardoso, J.B. Valim, Study of acids herbicides removal by calcined Mg—Al—CO₃—LDH, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 987-993.
- [12] L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, Removal of indigo carmine dye from water to Mg—Al—CO₃-calcined layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 627-632.
- [13] J. Das, B. Patra, N. Baliarsingh, K. Parida, Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 32 (2006) 252-260.
- [14] N. Hashim, S.N. Sharif, M.Z. Hussein, I.M. Isa, A. Kamari, A. Mohamed, N.M. Ali, S.A. Bakar, M. Mamat, Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: a brief review, *Materials Research Innovations*, (2016) 1-17.
- [15] A. Mantilla, G. Jácome-Acatitla, G. Morales-Mendoza, F. Tzompantzi, R. Gómez, Photoassisted degradation of 4-chlorophenol and p-cresol using MgAl hydrotalcites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2010) 2762-2767.
- [16] E. Ramos-Ramírez, C. Martínez-Gómez, F. Tzompantzi-Morales, G. del Ángel-Montes, G. Mendoza-Damián, N. Gutiérrez-Ortega, Degradación del 2, 4, 6-triclorofenol usando hidrotalcitas calcinadas Mg/Al como fotocatalizadores, *Superficies y Vacío*, 28 (2015) 92-98.
- [17] E. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. Vansant, Zn—Al layered double hydroxides: synthesis, characterization and photocatalytic application, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113 (2008) 296-304.
- [18] Á. Patzkó, R. Kun, V. Hornok, I. Dékány, T. Engelhardt, N. Schall, ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265 (2005) 64-72.

- [19] F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Banuelos, J. Fernández, R. Gómez, Improved photocatalytic degradation of phenolic compounds with ZnAl mixed oxides obtained from LDH materials, *Topics in Catalysis*, 54 (2011) 257-263.
- [20] E. Seftel, E. Popovici, E. Beyers, M. Mertens, H. Zhu, E. Vansant, P. Cool, New TiO₂/MgAl-LDH nanocomposites for the photocatalytic degradation of dyes, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10 (2010) 8227-8233.
- [21] E. Seftel, M. Mertens, P. Cool, The influence of the Ti⁴⁺ location on the formation of self-assembled nanocomposite systems based on TiO₂ and Mg/Al-LDHs with photocatalytic properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, 134 (2013) 274-285.
- [22] E. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, E. Stefaniak, R. Van Grieken, P. Cool, E. Vansant, Sn IV-containing layered double hydroxides as precursors for nano-sized ZnO/SnO₂ photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 699-705.
- [23] R.K. Sahu, B.S. Mohanta, N.N. Das, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnAlTi ternary layered double hydroxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013) 1263-1270.
- [24] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J.G. Cortez, R. Gomez, Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg-Zn-Al layered double hydroxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 330-338.
- [25] S.P. Paredes, M.A. Valenzuela, G. Fetter, S.O. Flores, TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72 (2011) 914-919.
- [26] E. Seftel, M. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Assemblies of nanoparticles of CeO₂-ZnTi-LDHs and their derived mixed oxides as novel photocatalytic systems for phenol degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 150 (2014) 157-166.
- [27] E. Seftel, M. Puscasu, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, Fabrication of CeO₂/LDHs self-assemblies with enhanced photocatalytic performance: A case study on ZnSn-LDH matrix, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164 (2015) 251-260.
- [28] C. Hochstetter, Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien, *Journal für praktische Chemie*, 27 (1842) 375-378.
- [29] S. Mills, A. Christy, J.-M. Génin, T. Kameda, F. Colombo, Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides, *Mineralogical Magazine*, 76 (2012) 1289-1336.
- [30] C. Frondel, Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjogrenite groups, *American Mineralogist*, 26 (1941) 295-315.
- [31] W. Feitknecht, M. Gerber, Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd, *Helvetica Chimica Acta*, 25 (1942) 131-137.
- [32] H. Taylor, Segregation and cation-ordering in sjogrenite and pyroaurite, *Mineralogical Magazine*, 37 (1969) 338-342.
- [33] H. Taylor, Crystal structures of some double hydroxide minerals, *Mineralogical Magazine*, 39 (1973) 377-389.
- [34] R. Allmann, The crystal structure of pyroaurite, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 24 (1968) 972-977.
- [35] S.P. Newman, W. Jones, P. O'Connor, D.N. Stamires, Synthesis of the 3R 2 polytype of a hydrotalcite-like mineral, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 153-155.
- [36] D.P. Debecker, E.M. Gaigneaux, G. Busca, Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis, *Chemistry-A European Journal*, 15 (2009) 3920-3935.

- [37] W.T. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ionics*, 22 (1986) 135-141.
- [38] K.A. Carrado, A. Kostapapas, S.L. Suib, Layered double hydroxides (LDHs), *Solid State Ionics*, 26 (1988) 77-86.
- [39] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today*, 41 (1998) 53-71.
- [40] B.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions, *Catalysis Reviews*, 43 (2001) 443-488.
- [41] G.S. Thomas, P.V. Kamath, The double hydroxide of Al with Li: mechanism of formation and reversible thermal behavior, *Materials Research Bulletin*, 37 (2002) 705-713.
- [42] E. López-Salinas, M. Garcia-Sanchez, J. Montoya, D. Acosta, J. Abasolo, I. Schifter, Structural Characterization of Synthetic Hydrotalcite-like $[Mg_{(1-x)}Ga_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot m H_2O$, *Langmuir*, 13 (1997) 4748-4753.
- [43] L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, J.-M.R. Génin, Electrochemical formation of a new Fe (II) - Fe (III) hydroxy-carbonate green rust: characterisation and morphology, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 1815-1822.
- [44] S. Miyata, The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I: The systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, *Clays and Clay Minerals*, 23 (1975) 369-375.
- [45] S. Miyata, T. Kumura, Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties, *Chemistry Letters*, 2 (1973) 843-848.
- [46] L. Chatelet, J. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111 (1996) 167-175.
- [47] V. Rives, F. Labajos, R. Trujillano, E. Romeo, C. Royo, A. Monzon, Acetylene hydrogenation on Ni-Al-Cr oxide catalysts: the role of added Zn, *Applied clay science*, 13 (1998) 363-379.
- [48] A.I. Khan, D. O'Hare, Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 3191-3198.
- [49] G. Brndle, S. KrrKewe, A crystal-chemical study of Mg, Al and Ni, N hydroxy-perchlorates and hydroxy carbonates, *American Mineralogist*, 64 (1979) 836-843.
- [50] S. Velu, V. Ramaswamy, S. Sivasanker, New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers, *Chemical Communications*, (1997) 2107-2108.
- [51] S. Velu, D. Sabde, N. Shah, S. Sivasanker, New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers: synthesis and physicochemical properties, *Chemistry of materials*, 10 (1998) 3451-3458.
- [52] S. Velu, K. Suzuki, T. Osaki, F. Ohashi, S. Tomura, Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxides and their evolution to mixed oxides, *Materials Research Bulletin*, 34 (1999) 1707-1717.
- [53] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, T. Osaki, S. Tomura, F. Ohashi, Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides, *Chemistry of materials*, 11 (1999) 2163-2172.
- [54] S. Velu, K. Suzuki, M. Kapoor, S. Tomura, F. Ohashi, T. Osaki, Effect of Sn incorporation on the thermal transformation and reducibility of M (II) Al-layered double hydroxides [M (II) = Ni or Co], *Chemistry of materials*, 12 (2000) 719-730.
- [55] C.-M. Puscasu, E.M. Seftel, M. Mertens, P. Cool, G. Carja, ZnTiLDH and the Derived Mixed Oxides as Mesoporous Nanoarchitectonics with Photocatalytic Capabilities, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25 (2015) 259-266.

- [56] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, The influence of the cationic ratio on the incorporation of Ti^{4+} in the brucite-like sheets of layered double hydroxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111 (2008) 12-17.
- [57] E. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, P. Cool, E. Vansant, Infrared and Raman spectroscopic study of Sn-containing Zn/Al-layered double hydroxides, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 10 (2008) 3477-3481.
- [58] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Applied Clay Science*, 53 (2011) 139-150.
- [59] M. Intissar, J.-C. Jumas, J.-P. Besse, F. Leroux, Reinvestigation of the layered double hydroxide containing tetravalent cations: unambiguous response provided by XAS and Mössbauer spectroscopies, *Chemistry of materials*, 15 (2003) 4625-4632.
- [60] M. Intissar, F. Malherbe, V. Prévot, F. Leroux, Evidences of segregated SnO_2 type nanoparticles coating layered double hydroxide at moderate temperature, *Journal of colloid and interface science*, 299 (2006) 747-753.
- [61] S. Miyata, Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Miner*, 31 (1983) 305-311.
- [62] S. Carlino, The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 73-84.
- [63] V. Prévot, C. Forano, J.P. Besse, Hybrid derivatives of layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 18 (2001) 3-15.
- [64] V. Rives, M.a.A. Ulibarri, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, *Coordination Chemistry Reviews*, 181 (1999) 61-120.
- [65] T. Challier, R.C. Slade, Nanocomposite materials: polyaniline-intercalated layered double hydroxides, *Journal of Materials Chemistry*, 4 (1994) 367-371.
- [66] C.O. Oriakhi, I.V. Farr, M.M. Lerner, Incorporation of poly (acrylic acid), poly (vinylsulfonate) and poly (styrenesulfonate) within layered double hydroxides, *Journal of Materials Chemistry*, 6 (1996) 103-107.
- [67] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong, J.-S. Park, Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors, *Angewandte Chemie*, 39 (2000) 4041-4045.
- [68] S. Aisawa, S. Sasaki, S. Takahashi, H. Hirahara, H. Nakayama, E. Narita, Intercalation of amino acids and oligopeptides into Zn-Al layered double hydroxide by coprecipitation reaction, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 920-925.
- [69] Z. Xiong, Y. Xu, Immobilization of palladium phthalocyaninesulfonate onto anionic clay for sorption and oxidation of 2, 4, 6-trichlorophenol under visible light irradiation, *Chemistry of materials*, 19 (2007) 1452-1458.
- [70] A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.-P. Besse, Anionic clays: trends in pillaring chemistry, *Expanded Clays and other microporous solids*, Springer 1992, pp. 108-169.
- [71] F. Trifiro, A. Vaccari, J. Atwood, *Comprehensive supramolecular chemistry*, Pergamon, Oxford, 7 (1996) 251-291.
- [72] G. Mascolo, O. Marino, A new synthesis and characterization of magnesium-aluminium hydroxides, *Mineralogical Magazine*, 43 (1980) 619-621.
- [73] S.K. Yun, T.J. Pinnavaia, Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 348-354.
- [74] L. Qiu, W. Chen, B. Qu, Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites, *Polymer*, 47 (2006) 922-930.
- [75] T. López, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gómez, E. Ramos, DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties, *Materials Letters*, 31 (1997) 311-316.

- [76] T. López, E. Ramos, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gomez, DTA and TGA characterization of sol-gel hydrotalcites, *Materials Letters*, 30 (1997) 279-282.
- [77] J. Rocha, M. Del Arco, V. Rives, M. Ulibarri, Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 2499-2503.
- [78] P. Bera, M. Rajamathi, M. Hegde, P.V. Kamath, Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites, *Bulletin of Materials Science*, 23 (2000) 141-145.
- [79] J.S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.-P. Besse, Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 370-381.
- [80] F. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. De Roy, J. Besse, Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides, *Clays and clay minerals*, 45 (1997) 92-98.
- [81] M. Rajamathi, G. Nataraja, S. Ananthamurthy, P.V. Kamath, Reversible thermal behavior of the layered double hydroxide of Mg with Al: mechanistic studies, *Journal of Materials Chemistry*, 10 (2000) 2754-2753.
- [82] J.A. van Bokhoven, J.C. Roelofs, K.P. de Jong, D.C. Koningsberger, Unique Structural Properties of the Mg-Al Hydrotalcite Solid Base Catalyst: An in Situ Study Using Mg and Al K-Edge XAFS during Calcination and Rehydration, *Chemistry—A European Journal*, 7 (2001) 1258-1265.
- [83] K.L. Erickson, T.E. Bostrom, R.L. Frost, A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM, *Materials Letters*, 59 (2005) 226-229.
- [84] D.P. Ino Tsouns, Desautelsite, a new mineral of the pyroaurite group, *American Mineralogist*, 64 (1979) 127-130.
- [85] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Preparation of solid catalysts, John Wiley & Sons 2008.
- [86] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Gulf Professional Publishing 1990.
- [87] D.R. Ulrich, Prospects of sol-gel processes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1988) 174-193.
- [88] L.C. Klein, Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes, William Andrew Publishing 1989.
- [89] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, L. Nicole, "Chimie douce": A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, *Comptes Rendus Chimie*, 13 (2010) 3-39.
- [90] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progress in solid state chemistry*, 18 (1988) 259-341.
- [91] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chemical Reviews*, 90 (1990) 33-72.
- [92] L. Klein, Sol-gel processing of silicates, *Annual Review of Materials Science*, 15 (1985) 227-248.
- [93] D. Tichit, O. Lorret, B. Coq, F. Prinetto, G. Ghiotti, Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol-gel method, *Microporous and mesoporous materials*, 80 (2005) 213-220.
- [94] J.B. Blum, S. Gorkovich, Sol-gel-derived PbTiO_3 , *Journal of materials science*, 20 (1985) 4479-4483.
- [95] K. Kamiya, S. Sakka, Thermal expansion of TiO_2 - SiO_2 and TiO_2 - GeO_2 glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52 (1982) 357-363.
- [96] J. Wenzel, Trends in sol-gel processing: Toward 2004, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73 (1985) 693-699.
- [97] H. Reuter, Sol-gel processes, *Advanced Materials*, 3 (1991) 258-259.
- [98] P.F. James, The gel to glass transition: chemical and microstructural evolution, *Journal of non-crystalline solids*, 100 (1988) 93-114.

- [99] W. Zhang, X. Guo, J. He, Z. Qian, Preparation of Ni (II)/Ti (IV) layered double hydroxide at high supersaturation, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1623-1629.
- [100] O. Clause, M. Gazzano, F. Trifiro, A. Vaccari, L. Zatorski, Preparation and thermal reactivity of nickel/chromium and nickel/aluminium hydrotalcite-type precursors, *Applied catalysis*, 73 (1991) 217-236.
- [101] A. Aramendí, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, Comparative study of Mg/M(III)(M = Al, Ga, In) layered double hydroxides obtained by coprecipitation and the sol-gel method, *Journal of solid state chemistry*, 168 (2002) 156-161.
- [102] F. Kovanda, T. Grygar, V. Dornicak, T. Rojka, P. Bezdicka, K. Jiratova, Thermal behaviour of Cu-Mg-Mn and Ni-Mg-Mn layered double hydroxides and characterization of formed oxides, *Applied clay science*, 28 (2005) 121-136.
- [103] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples, *Microporous and Mesoporous Materials*, 39 (2000) 229-247.
- [104] M. Othman, Z. Helwani, W. Fernando, Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review, *Applied Organometallic Chemistry*, 23 (2009) 335-346.
- [105] C. Huang, C. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste management*, 13 (1993) 361-377.
- [106] E. Handbook, Advanced Photochemical Oxidation Processes, Office of Research and Development Washington, DC, 20460 (1998).
- [107] F.E. Osterloh, Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water, *Chemistry of Materials*, 20 (2007) 35-54.
- [108] S.N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J.K. Stolarczyk, Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 7372-7408.
- [109] P. Wardman, Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18 (1989) 1637-1755.
- [110] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999) 115-129.
- [111] M. Alvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar, R.D. González, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation using an M^{nt}/ZrO₂ photocatalyst: XPS, UV-vis, XRD characterization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007) 34-41.
- [112] J. Michałowicz, W. Duda, Phenols—sources and toxicity, *Polish Journal of Environmental Studies*, 16 (2007) 347-362.
- [113] R. Torres-Alvarado, B. Calva, Compuestos fenólicos: origen, distribución y efectos en los ecosistemas marinos, *Contactos*, 44 (2002) 31-43.
- [114] J. Del Real-Olvera, R. Cortés-García, R. Bravo-Garzón, L. Viveros-Ferrando, Tratamiento de aguas residuales contaminadas con 2-clorofenol mediante oxidación catalítica por vía húmeda, *Tecnología, Ciencia, Educación*, 23 (2008) 62-68.
- [115] J.M. Albella, J.M. Martínez-Duart, Fundamentos de electrónica física y microelectrónica, Addison-Wesley Iberoamericana 1996.
- [116] Z. Dilli, Intrinsic and Extrinsic Semiconductors, Fermi-Dirac Distribution Function, the Fermi level and carrier concentrations, *ENEE 313, Spr. '09 Supplement I*, (2009) 1-8.
- [117] S. Hughes, A. Knorr, S.W. Koch, R. Binder, R. Indik, J.V. Moloney, The influence of electron-hole-scattering on the gain spectra of highly excited semiconductors, *Solid State Communications*, 100 (1996) 555-559.
- [118] J.C. Freeman, Self-heating in semiconductors: A comparative study, *Solid-State Electronics*, 95 (2014) 8-14.

- [119] W. Walukiewicz, Amphoteric native defects in semiconductors, *Applied Physics Letters*, 54 (1989) 2094-2096.
- [120] Y. Peter, M. Cardona, Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties, Springer Science & Business Media 2010.
- [121] R. Marschall, Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 2421-2440.
- [122] M.O. Watanabe, J. Yoshida, M. Mashita, T. Nakanisi, A. Hojo, Band discontinuity for GaAs/AlGaAs heterojunction determined by C-V profiling technique, *Journal of Applied Physics*, 57 (1985) 5340-5344.
- [123] J.-C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete, Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization, *Applied Clay Science*, 27 (2004) 95-106.
- [124] E. Dvininov, M. Ignat, P. Barvinschi, M.A. Smithers, E. Popovici, New SnO₂/MgAl-layered double hydroxide composites as photocatalysts for cationic dyes bleaching, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 150-158.
- [125] M. del Arco, R. Trujillano, V. Rives, Cobalt-iron hydroxycarbonates and their evolution to mixed oxides with spinel structure, *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 761-767.
- [126] S.-T. Zhang, Y. Dou, J. Zhou, M. Pu, H. Yan, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, DFT-based Simulation and Experimental Validation on the Topotactic Transformation of MgAl-Layered Double Hydroxides, *ChemPhysChem*, 17 (2016) 2754-2766.
- [127] K. Parida, L. Mohapatra, N. Baliarsingh, Effect of Co²⁺ Substitution in the Framework of Carbonate Intercalated Cu/Cr LDH on Structural, Electronic, Optical, and Photocatalytic Properties, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 22417-22424.
- [128] N. Baliarsingh, L. Mohapatra, K. Parida, Design and development of a visible light harvesting Ni-Zn/Cr-CO₃²⁻ LDH system for hydrogen evolution, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 4236-4243.
- [129] D.S. Tong, C.H. Zhou, M.Y. Li, W.H. Yu, J. Beltramini, C.X. Lin, Z.P. Xu, Structure and catalytic properties of Sn-containing layered double hydroxides synthesized in the presence of dodecylsulfate and dodecylamine, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 569-574.
- [130] D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durand, Preparation of Zr-Containing Layered Double Hydroxides and Characterization of the Acid-Basic Properties of Their Mixed Oxides, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1530-1538.
- [131] X. Xiang, L. Xie, Z. Li, F. Li, Ternary MgO/ZnO/In₂O₃ heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity, *Chemical Engineering Journal*, 221 (2013) 222-229.
- [132] L. Gu, J. Wang, H. Cheng, Y. Du, X. Han, Synthesis of nano-sized anatase TiO₂ with reactive {001} facets using lamellar protonated titanate as precursor, *Chemical Communications*, 48 (2012) 6978-6980.
- [133] J.S. Valente, M.S. Cantú, J.G.H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, E. López-Salinas, Preparation and Characterization of Sol–Gel MgAl Hydrotalcites with Nanocapsular Morphology, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 642-651.
- [134] R.I. Dimitrov, B.S. Boyanov, Oxidation of Metal Sulphides and Determination of Characteristic Temperatures by DTA and TG, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 61 (2000) 181-189.
- [135] R.L. Frost, B.J. Reddy, Thermo-Raman spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65 (2006) 553-559.
- [136] P. Yang, J. Yu, Z. Wang, Q. Liu, T. Wu, Urea method for the synthesis of hydrotalcites, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 83 (2004) 275-282.

- [137] O. Saber, H. Tagaya, Preparation and Intercalation Reactions of Zn-Sn LDH and Zn-Al-Sn LDH, *Journal of Porous Materials*, 10 (2003) 83-91.
- [138] J.S. Valente, G. Rodriguez-Gattorno, M. Valle-Orta, E. Torres-Garcia, Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides, *Materials Chemistry and Physics*, 133 (2012) 621-629.
- [139] L.S. Gomez-Villalba, A. Sierra-Fernandez, M.E. Rabanal, R. Fort, TEM-HRTEM study on the dehydration process of nanostructured Mg-Ca hydroxide into Mg-Ca oxide, *Ceramics International*, 42 (2016) 9455-9466.
- [140] C. Fotea, M. Alexander, P. Smith, J. Callaway, Surface Modification of Magnesium Particulates with Silanes Presented as Vapour: Inhibition of Atmospheric Corrosion, *The Journal of Adhesion*, 84 (2008) 389-400.
- [141] M. Shao, J. Han, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 519-524.
- [142] A.H. Padmasri, A. Venugopal, V. Durga Kumari, K.S. Rama Rao, P. Kanta Rao, Calcined Mg-Al, Mg-Cr and Zn-Al hydrotalcite catalysts for tert-butylation of phenol with iso-butanol—a comparative study, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 188 (2002) 255-265.
- [143] A.Y. Stakheev, G. Baeva, N. Telegina, I. Mishin, T. Brueva, G. Kapustin, L. Kustov, The use of the sol-gel technique to prepare TiO₂-Al₂O₃ binary system over a wide range of Ti-Al ratios, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 143 (2000) 509-516.
- [144] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [145] J. Portier, H.S. Hilal, I. Saadeddin, S.J. Hwang, M.A. Subramanian, G. Campet, Thermodynamic correlations and band gap calculations in metal oxides, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 207-217.
- [146] J. Portier, G. Campet, C.W. Kwon, J. Etourneau, M.A. Subramanian, Relationships between optical band gap and thermodynamic properties of binary oxides, *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001) 1091-1094.
- [147] H.-R. Zhang, R. Egerton, M. Malac, Electron irradiation damage and color centers of MgO nanocube, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 316 (2013) 137-143.
- [148] W.Y. Jung, S.H. Baek, J.S. Yang, K.-T. Lim, M.S. Lee, G.-D. Lee, S.S. Park, S.-S. Hong, Synthesis of Ti-containing SBA-15 materials and studies on their photocatalytic decomposition of orange II, *Catalysis Today*, 131 (2008) 437-443.
- [149] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 102 (2011) 276-285.
- [150] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Z. Zainal, M.Z. Hussein, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in irradiated aqueous ZnO suspension, *International Journal of Chemistry*, 2 (2010) 180.
- [151] T. Sehili, P. Boule, J. Lemaire, Photocatalysed transformation of chloroaromatic derivatives on zinc oxide IV: 2,4-Dichlorophenol, *Chemosphere*, 22 (1991) 1053-1062.
- [152] B. Bayarri, J. Giménez, D. Curcó, S. Esplugas, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂/UV: Kinetics, actinometries and models, *Catalysis Today*, 101 (2005) 227-236.
- [153] G. Mendoza-Damián, F. Tzompantzi, R. Pérez-Hernández, R. Gómez, A. Hernández-Gordillo, Photocatalytic properties of boehmite-SnO₂ composites for the degradation of phenol, *Catalysis Today*, 266 (2016) 82-89.
- [154] A.V. Emeline, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Photoreactions occurring on metal-oxide surfaces are not all photocatalytic: Description of criteria and conditions for processes to be photocatalytic, *Catalysis Today*, 122 (2007) 91-100.

- [155] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, Preparation and Characterization of Al-Rich Zn-Al Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays and Clay Minerals*, 37 (1989) 102.
- [156] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides, *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 123-135.
- [157] M.G. Álvarez, R.J. Chimentão, N. Barrabés, K. Föttinger, F. Gispert-Guirado, E. Kleyenov, D. Tichit, F. Medina, Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction, *Applied Clay Science*, 83-84 (2013) 1-11.
- [158] A. Dhanabalan, X. Li, R. Agrawal, C. Chen, C. Wang, Fabrication and Characterization of SnO₂/Graphene Composites as High Capacity Anodes for Li-Ion Batteries, *Nanomaterials*, 3 (2013) 606-614.
- [159] E.-M. Seftel, E. Popovici, V. Pode, G. Bandur, Synthesis, characterization and thermal behavior of hydrotalcite-type Mg_xZn_yAl, *Revue Roumaine de Chimie*, 52 (2007) 1033-1037.
- [160] L. Zheng, Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, J. Zhu, Network Structured SnO₂/ZnO Heterojunction Nanocatalyst with High Photocatalytic Activity, *Inorganic Chemistry*, 48 (2009) 1819-1825.
- [161] Y. Dimitriev, M. Gancheva, R. Iordanova, Synthesis of ZnO by mechanochemical decomposition of zinc carbonate hydroxide, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 46 (2011) 243-248.
- [162] P. Koilraj, K. Srinivasan, High Sorptive Removal of Borate from Aqueous Solution Using Calcined ZnAl Layered Double Hydroxides, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 6943-6951.
- [163] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z.b. Hussein, Thermal, optical and dielectric properties of Zn-Al layered double hydroxide, *Applied Clay Science*, 56 (2012) 68-76.
- [164] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. bin Hussein, A. Zakaria, Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 191 (2012) 271-278.
- [165] Z. Li, B. Yang, S. Zhang, B. Wang, B. Xue, A novel approach to hierarchical sphere-like ZnAl-layered double hydroxides and their enhanced adsorption capability, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 10202-10210.
- [166] J. Liu, J. Song, H. Xiao, L. Zhang, Y. Qin, D. Liu, W. Hou, N. Du, Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis, *Powder Technology*, 253 (2014) 41-45.
- [167] M.C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, F. Murrieta, J. García, Highly active MoS₂ on wide-pore ZrO₂-TiO₂ mixed oxides, *Catalysis Today*, 98 (2004) 131-139.
- [168] X. Zhao, L. Wang, X. Xu, X. Lei, S. Xu, F. Zhang, Fabrication and photocatalytic properties of novel ZnO/ZnAl₂O₄ nanocomposite with ZnAl₂O₄ dispersed inside ZnO network, *AIChE Journal*, 58 (2012) 573-582.
- [169] K.G. Satyanarayana, F. Wypych, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Academic Press 2004.
- [170] M. Földvári, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, (2011).
- [171] R.L. Frost, W.N. Martens, K.L. Erickson, Thermal decomposition of the hydrotalcite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82 (2005) 603-608.
- [172] J.S. Valente, J. Prince, A.M. Maubert, L. Lartundo-Rojas, P.d. Angel, G. Ferrat, J.G. Hernandez, E. Lopez-Salinas, Physicochemical Study of Nanocapsular Layered Double Hydroxides Evolution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 5547-5555.
- [173] X. Zhao, F. Zhang, S. Xu, D.G. Evans, X. Duan, From Layered Double Hydroxides to ZnO-based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition: Transformation Mechanism and UV-Blocking Properties of the Product, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 3933-3942.

- [174] M.A. Peche-Herrero, D. Maestre, J. Ramirez-Castellanos, A. Cremades, J. Piqueras, J.M. Gonzalez-Calbet, The controlled transition-metal doping of SnO₂ nanoparticles with tunable luminescence, *CrystEngComm*, 16 (2014) 2969-2976.
- [175] M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, *Progress in Surface Science*, 79 (2005) 47-154.
- [176] C. Maldonado, J. De la Rosa, C. Lucio-Ortiz, A. Hernández-Ramírez, F. Barraza, J. Valente, Low Concentration Fe-Doped Alumina Catalysts Using Sol-Gel and Impregnation Methods: The Synthesis, Characterization and Catalytic Performance during the Combustion of Trichloroethylene, *Materials*, 7 (2014) 2062-2086.
- [177] I.A. Arkhipushkin, Y.E. Pronin, S.S. Vesely, L.P. Kazansky, Electrochemical and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole nanolayers on zinc and copper surface, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 3 (2014) 78-88.
- [178] T. Cottineau, A. Rouet, V. Fernandez, L. Brohan, M. Richard-Plouet, Intermediate band in the gap of photosensitive hybrid gel based on titanium oxide: role of coordinated ligands during photoreduction, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 11499-11508.
- [179] W. He, Y. Yang, L. Wang, J. Yang, X. Xiang, D. Yan, F. Li, Photoelectrochemical water oxidation efficiency of a core/shell array photoanode enhanced by a dual suppression strategy, *ChemSusChem*, 8 (2015) 1568-1576.
- [180] A. Celebioglu, S. Vempati, C. Ozgit-Akgun, N. Biyikli, T. Uyar, Water-soluble non-polymeric electrospun cyclodextrin nanofiber template for the synthesis of metal oxide tubes by atomic layer deposition, *RSC Advances*, 4 (2014) 61698-61705.
- [181] T. Jia, J. Chen, Z. Deng, F. Fu, J. Zhao, X. Wang, F. Long, Facile synthesis of Zn-doped SnO₂ dendrite-built hierarchical cube-like architectures and their application in lithium storage, *Materials Science and Engineering: B*, 189 (2014) 32-37.
- [182] L. Yao, Y.C. Zhang, J. Li, Y. Chen, Photocatalytic properties of SnS₂/SnO₂ nanocomposite prepared by thermal oxidation of SnS₂ nanoparticles in air, *Separation and Purification Technology*, 122 (2014) 1-5.
- [183] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press 2013.
- [184] N. Bowering, D. Croston, P.G. Harrison, G.S. Walker, Silver modified Degussa P25 for the photocatalytic removal of nitric oxide, *International Journal of Photoenergy*, 2007 (2007) 1-8.
- [185] R. Su, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, L. Kesavan, C. Hammond, J.A. Lopez-Sanchez, R. Bechstein, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, F. Besenbacher, Promotion of Phenol Photodecomposition over TiO₂ Using Au, Pd, and Au-Pd Nanoparticles, *ACS Nano*, 6 (2012) 6284-6292.
- [186] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J.L. Fernández, J.A.I.D. Góngora, R. Gómez, Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al+Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials, *Catalysis Today*, 150 (2010) 353-357.
- [187] J. Nishio, M. Tokumura, H.T. Znad, Y. Kawase, Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor, *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2006) 106-115.
- [188] N. Milan-Segovia, Y. Wang, F.S. Cannon, R.C. Voigt, J.C. Furness, Comparison of Hydroxyl Radical Generation for Various Advanced Oxidation Combinations as Applied to Foundries, *Ozone: Science & Engineering*, 29 (2007) 461-471.
- [189] K.-I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochemistry Communications*, 2 (2000) 207-210.

VIII. APÉNDICE

Apéndice (A1)

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La síntesis y aplicación de cualquier material requiere de la realización de un estudio de caracterización, con el cual se determinan sus propiedades físico-químicas como composición química, propiedades texturales (área específica, tamaño de poro, volumen de poro), estructura (presencia de fases cristalinas), estado y dispersión de las fases activas. Estas propiedades son las responsables de la actividad del catalizador cuando se encuentran en el medio de reacción (reacción fotocatalítica).

Un conocimiento detallado de estas características permite predecir las propiedades de los materiales, lo que facilita el diseño y preparación del material más adecuado para el proceso; para ello, existe un amplio número de técnicas instrumentales. Para el desarrollo de este proyecto de investigación se empleó:

- » Difracción de Rayos X (DRX)
- » Fisisorción de Nitrógeno (BET)
- » Análisis Termogravimétrico (ATG)
- » Espectroscopia Infrarroja (E-IR)
- » Espectroscopia UV-Vis y de Reflectancia Difusa UV-Vis (ERD UV-Vis)
- » Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)
- » Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR)
- » Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)
- » Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (EFE-RX)
- » Espectroscopia de Fluorescencia (EF)

1.1 *Difracción de Rayos X (DRX)*

Esta técnica es una herramienta de gran importancia en la investigación, debido a que proporciona información sobre la estructura interna de los materiales cristalinos como: determinación precisa de los parámetros de red, orientación cristalográfica, identificación y

cuantificación de las fases presentes en los materiales, entre otras. Se fundamenta en la incidencia de un haz de rayos X ($\lambda = 10 - 0.01 \text{ nm}$) con un determinado ángulo θ sobre una muestra. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en la dirección de los rayos difractados; la difracción sólo será posible si la longitud de onda empleada es igual a la distancia que existe entre los planos atómicos y a ciertos valores discretos del ángulo de Bragg [1], es decir, únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg, que relaciona el espacio cristalino ($d_{(hkl)}$), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz difractado de rayos X (θ), (**Figura A1.1**).

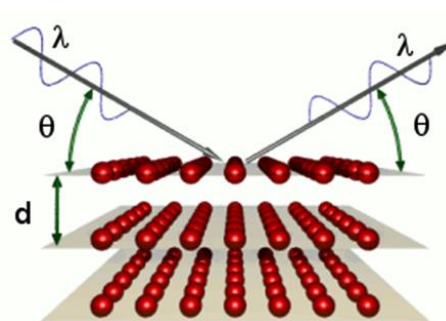


Figura A1.1: Principio de la DRX

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$

$$d_{(003)} = \frac{n\lambda}{\sin 2\theta}$$

$$c = 3d_{(003)} ; a = 2d_{(110)}$$

En el caso de los HDL, el patrón de difracción de RX exhibe picos estrechos, intensos y simétricos a valores pequeños de 2θ , y picos menos simétricos y menos intensos a valores de 2θ mayores. Las reflexiones (003), (006) y (009), (110) y (113) entre otras, son características de los materiales tipo Hidrotalcita.

Asumiendo un apilamiento 3R de las láminas y un empacamiento hexagonal, a partir de las distancias interlaminares mostradas por los planos (003) y (110), respectivamente, se calcularon los parámetros de red "c" y "a". El parámetro "c" corresponde a tres veces la distancia lámina-lámina, mientras que el parámetro "a", corresponde a la distancia promedio entre cationes dentro de las láminas.

El difractograma obtenido, es la respuesta de las señales generadas por el material, debido al arreglo atómico de la muestra; es decir, cada muestra presenta un patrón de difracción único y característico y depende únicamente de la forma, tamaño y tipo de red, así como de la posición y naturaleza de los átomos.

1.2 Análisis Textural-Fisisorción de N₂

Es la prueba más conocida, válida y aceptada para la determinación de área específica de un sólido. Esta técnica permite dar información sobre el tamaño, forma, conectividad y distribución de tamaño de poro. El área total se obtiene a partir de medidas de adsorción física (fisisorción) por el llamado método BET.

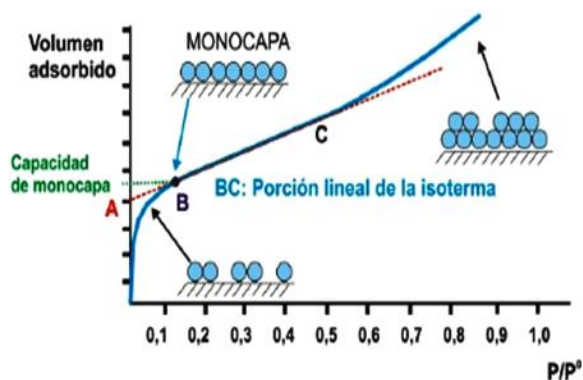


Figura A1.2a: Fenómeno de adsorción de N₂.

Cuando se realiza un análisis de adsorción

de nitrógeno, se ponen en contacto las partículas de sólido (adsorbente) con el gas (adsorbato)

Figura A1.2, estableciéndose entre el adsorbato y el adsorbente fuerzas del tipo Van der Waals, por lo tanto es débil y reversible. La presión se incrementa gradualmente y las moléculas de nitrógeno responden al incremento de presión fijándose a la superficie de las partículas y de las paredes de los poros. Una vez cubierta la totalidad de la superficie con moléculas de nitrógeno, comienzan a llenarse los poros de menor tamaño (microporos), seguido por la adsorción capa por capa en meso y macroporos y finalmente puede darse el fenómeno de condensación capilar, transformando el gas en líquido en el interior de los poros en condiciones de presión cercanas a la presión de saturación [2].

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede monitorear a partir de la isoterma de adsorción generada; la cual permite interpretar los resultados experimentales haciendo uso de la ecuación de BET, que es la más empleada para determinar el área específica.

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \left(\frac{1}{V_m c}\right) + \frac{(c-1)}{c V_m} * \frac{P}{P_0}$$

Donde:

$\frac{p}{p_0}$ = presión relativa de equilibrio

V_a = volumen de gas adsorbido a la presión p

p_0 = presión de saturación del gas

V_m = volumen de gas que forma la monocapa

c = constante BET

Estos autores establecieron la ecuación de la isoterma de adsorción tomando en cuenta la formación de monocapas, la cual puede aplicarse para el intervalo de $(p/p_0) = 0.05-0.3$ [3]. En general, una curva de adsorción se forma por la medición de volúmenes conocidos de nitrógeno adsorbidos en la superficie de un material y medidos a la presión de equilibrio. De igual manera, la isoterma de desorción es obtenida por la medición de cantidades de gas removido de una muestra a una presión relativa (p/p_0) .

De acuerdo con la ecuación de BET, al graficar los valores de $p/(p_0-p)V_a$ en función de (p/p_0) debe dar una línea recta, donde la ordenada al origen es $1/cV_m$ y la pendiente es igual a $(c-1)/cV_m$. A partir de estos datos, se obtienen los valores de la constante c y el volumen de la monocapa (V_m).

El volumen V_m puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Para determinar el área específica es necesario tomar en cuenta el área ocupada por una molécula adsorbida en la superficie. Si esta área por molécula es α , el área específica total está dada por la ecuación:

$$A_{(BET)} = [V_m * N/V_a]\alpha$$

Donde $A_{(BET)}$ es el área específica (m^2/g), N el Número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol), V_a es volumen por mol de gas a las condiciones de V_m y el área transversal del adsorbato (Å^2) está dada por α (el área de la molécula de nitrógeno es de 16.2 Å^2 a -196°C). El término en el paréntesis rectangular representa el número de moléculas adsorbidas.

Los distintos tipos de isotermas dependen del tipo de gas y sólido que se utilice, sin embargo, la mayoría de las isotermas de adsorción física pueden agruparse en seis tipos:

Isoterma Tipo I: Es cóncava hacia el eje de la presión relativa (p/p_0) y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite cuando $(p/p_0) \rightarrow 1$. Este tipo de isoterma se presenta en sólidos microporosos (< 2 nm) con superficies externas relativamente pequeñas. La adsorción límite está determinada por el volumen accesible de microporos, más que por el área específica interna. La parte horizontal corresponde aproximadamente a la formación de una monocapa de gas adsorbido.

Isoterma Tipo II: Al principio es cóncava hacia el eje de (p/p_0) , posteriormente casi lineal y finalmente convexa al eje (p/p_0) . Este tipo de isoterma se obtiene en sólidos no porosos o macroporosos y representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto B, al principio de la parte central casi lineal de la isoterma (Figura A1.2b), señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa está completo y está a punto de iniciar la adsorción en multicapa.

Isoterma Tipo III: Es convexa hacia el eje (p/p_0) en todo su curso y, por lo tanto, no presenta un punto B. Esta característica indica una débil interacción entre el adsorbente y el adsorbato. La isoterma de este tipo es poco común.

Isoterma Tipo IV: Es de gran interés por presentarse en sólidos mesoporosos (2-50 nm), de mucha aplicación en catálisis heterogénea. La parte inicial de la isoterma se atribuye a una adsorción monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma del Tipo II obtenida con el adsorbato dado, sobre la misma área específica del adsorbente en forma no porosa. El lazo de histéresis aparece como resultado de la condensación capilar, dado que los procesos de adsorción y desorción no proceden por la

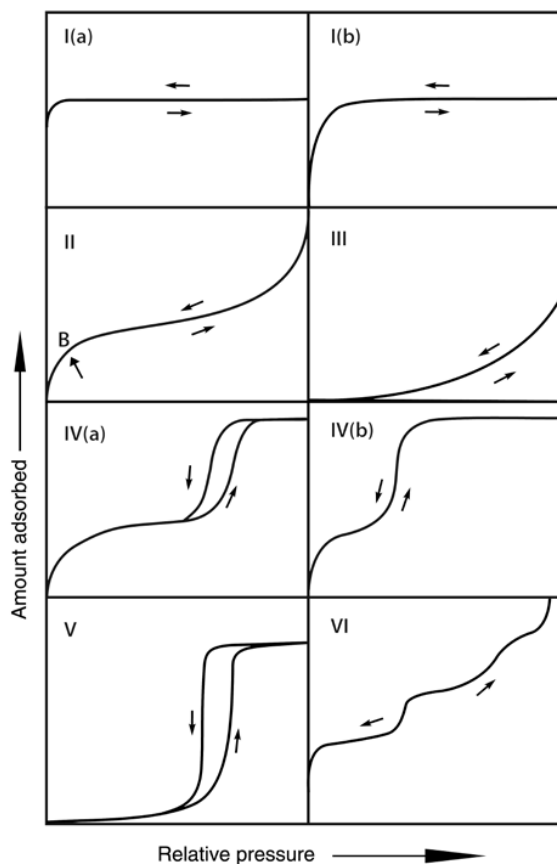


Figura A1.2b: Clasificación de los tipos de isothermas de adsorción-desorción (IUPAC).

misma vía. Una característica típica de las isothermas de Tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión). En el caso de una isoterma tipo IV(a), la condensación capilar se acompaña de histéresis. Esto ocurre cuando la anchura de poro excede una cierta anchura crítica, que depende del sistema de adsorción y temperatura. Con adsorbentes con mesoporos de menor anchura, se observan isothermas completamente reversibles de Tipo IV(b). En principio, las isothermas de tipo IV(b) también están dadas por mesoporos cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo cónico.

Isoterma Tipo V: Es poco frecuente; se parece a la isoterma del tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

Isoterma Tipo VI: La definición de escalones en este tipo de isoterma, depende del sistema y de la temperatura, representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas.

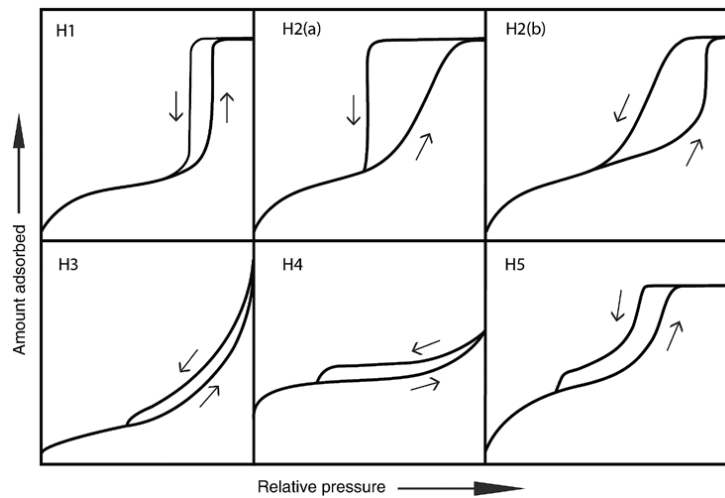
Los lazos de histéresis aparecen en la zona de multicapa de las isothermas de adsorción física de nitrógeno se asocian generalmente con la condensación capilar en adsorbentes mesoporosos, cuya característica particular es la desorción que se lleva a cabo desde un mecanismo esférico y no desde una pared plana. Los tipos de lazos de histéresis son:

H1: En este tipo de lazo de histéresis, las dos ramas son casi verticales y aproximadamente paralelas en un intervalo apreciable de cantidades adsorbidas. Este tipo de lazo se asocia con materiales porosos de los que se sabe por otros métodos consisten de aglomerados o empaquetamiento compacto de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que, por lo tanto, tiene distribuciones estrechas de tamaños de poro.

H2: Es el caso intermedio de los extremos H1 y H4. Este lazo se presenta en materiales porosos (por ejemplo: geles de óxidos inorgánicos y vidrios porosos), en tales sistemas la distribución de tamaño y forma de poro son no homogéneas. Anteriormente, a este tipo de lazo se le relacionaba con los procesos de condensación y evaporación que tienen lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (conocidos frecuentemente como poros de

“cuello de botella”), sin embargo, en la actualidad se relaciona con los efectos de interconexión en la red de poros.

H3: Este tipo de lazo, al igual que el H2, es considerado como un intermedio entre H1 y H4. Este ciclo no presenta una adsorción límite a (p/p_0) alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas.



H4: En este lazo los ramales son aproximadamente horizontales y paralelos en un amplio intervalo de (p/p_0) . Este lazo se asocia con poros estrechos en forma de rendijas, pero en este caso, el carácter de la isoterma del tipo I indica la existencia de microporosidad.

Figura 1.2c: Clasificación de lazos de histéresis.

1.3 Análisis Termogravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB)

Esta técnica se fundamenta en la variación de masa de una muestra cuando se somete a tratamiento térmico (25 a 1000°C) en una atmósfera en particular (O_2 , N_2 , H_2). Proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio en la masa del material asociado a variaciones de temperatura (Figura A1.3). Los cambios de masa son resultado de la formación de compuestos volátiles y eliminación de agua que producen una disminución en la masa del material. Del

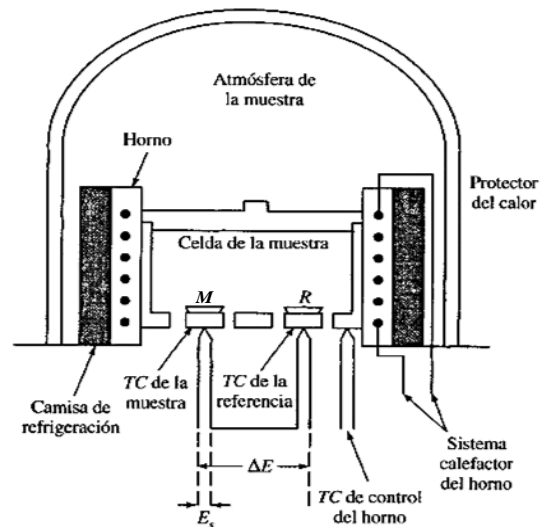


Figura A1.3: Esquema de un instrumento típico para ATG y CDB.

gráfico de la variación de la masa en función de la temperatura se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición de la muestra y apoyados de la espectroscopia infrarroja es posible identificar los grupos o moléculas que se pierden durante el tratamiento térmico, y así explicar ciertas propiedades de los materiales estudiados. La representación de la pérdida de masa o del porcentaje de la masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [4].

La CDB permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación de entalpía, por ejemplo, determinación de calores específicos, puntos de fusión, pureza de compuestos cristalinos, entre otros. La CDB mide el flujo de calor de la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente.

1.4 Espectroscopia Infrarroja (E-IR)

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR ($200-4000\text{ cm}^{-1}$) por las moléculas, que dependiendo del tipo de enlace y la polaridad, generaran una vibración característica. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que ocurra la vibración de un enlace característico de la molécula. Es decir, los enlaces de la molécula comienzan a vibrar de una determinada manera debido a la incidencia de diferente energía que se le suministra mediante radiación infrarroja. Cuando esta incide sobre una muestra, es capaz de

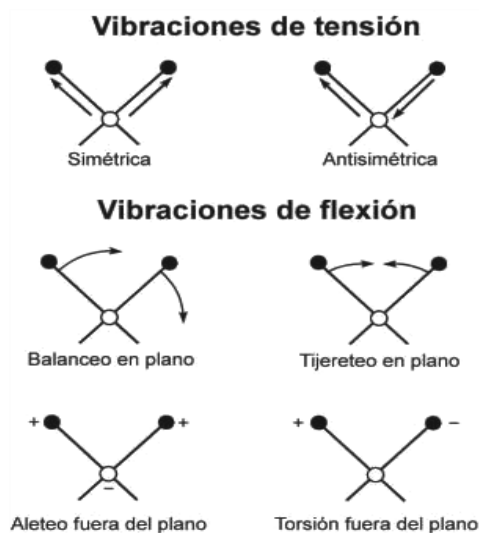


Figura A1.4: *Vibraciones básicas en una molécula*

provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes. La absorción de radiación por parte de una muestra es característica del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes [4].

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión, como se muestra en la **Figura A1.4**. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia

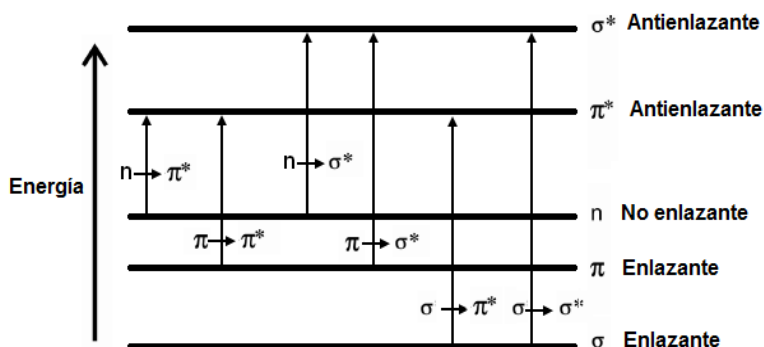
interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más importante en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material, por su tipo de vibración característica y la historia previa del material.

1.5 Espectroscopia UV-Vis y de Reflectancia Difusa (ERD)

La absorción de radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes; por tanto, las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces existentes en el material a estudiar. Es una técnica valiosa tanto para la identificación de los grupos funcionales de una molécula como para la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes, llamados cromóforos. En la mayoría de los casos, hay una relación directa y simple entre el número de moléculas presentes y la absorción de luz UV-Vis.

Existen varios tipos de transiciones electrónicas, que se pueden clasificar según los orbitales moleculares en los que se origina la transición (Figura A1.5a). Los orbitales moleculares



asignados a enlaces sencillos (Figura A1.5a): *Transiciones electrónica debidas a la excitación UV-Vis.* son formados por orbitales

sigma; el doble enlace en una molécula orgánica se forma por un orbital sigma y un orbital pi. Cada uno de estos orbitales moleculares enlazantes (bonding) tiene su correspondiente orbital antienlazante (anti-bonding), designados por σ^* y π^* . Además, muchos compuestos contienen electrones no enlazantes, que se designan como n. Las energías de los diferentes tipos de orbitales moleculares difieren significativamente. Generalmente, el nivel de energía de un electrón no enlazante n se ubica entre los de los orbitales enlazantes y antienlazantes π y σ . Entre estos diferentes orbitales pueden ocurrir entonces las siguientes transiciones electrónicas:

Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$: La energía requerida para provocar esta transición es grande y corresponde a radiaciones de frecuencias en la región del ultravioleta de vacío; el máximo de absorción nunca se observa en la región del ultravioleta accesible ordinariamente.

Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$: Los compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones no enlazantes son capaces de dar transiciones de este tipo. Éstas generalmente requieren menos energía que las transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y pueden producirse por radiación de la región entre 150 y 250 nm, apareciendo la mayoría de los picos de absorción por debajo de 200 nm. La energía de las transiciones depende del tipo de enlace químico, y en menor medida de la estructura de la molécula.

Transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$: La mayoría de las aplicaciones para química orgánica se basa en transiciones de electrones n o π al estado excitado π^* , ya que las energías que se requieren para estos procesos conducen a picos en una región experimentalmente más conveniente, entre 200 y 700 nm. Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional que suministre los orbitales π . Es a estos centros absorbentes a los que estrictamente se aplica el término cromóforo.

La ley de Beer-Lambert se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación y permite establecer una relación cuantitativa directa entre la fracción de radiación absorbida a una determinada longitud de onda con la concentración del analito. La ley de Beer-Lambert se presenta en forma de ecuación como sigue:

$$A = \epsilon bC$$

Donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de extinción característico de cada sustancia, b es el largo del paso óptico (en cm) y C es la concentración, en mol/L. Para cada analito cuya concentración se desee determinar, es necesario construir una curva de calibración en un intervalo apropiado de concentraciones, principalmente con el fin de determinar el coeficiente de extinción. El coeficiente de extinción es una medida de la cantidad de luz absorbida por unidad de concentración, por lo que un analito con coeficiente de extinción alto puede detectarse aún a concentraciones bajas. Cabe señalar también que la ley de Beer-Lambert no es válida para soluciones con una concentración mayor a 0.01 M. Asimismo, esta ley no es aplicable cuando existen interacciones químicas entre el analito y el disolvente que dan como resultado diferentes propiedades de absorción.

La ERD una técnica no destructiva, empleada para identificar las transiciones electrónicas provocadas por las interacciones entre la luz incidente y la superficie de un sólido finamente dividido. En la ERD en el intervalo UV-Visible, se obtiene el espectro de reflectancia de una muestra en la región de 190-400 nm para el UV y de 400-700 nm de longitud de onda para el visible. Se produce una reflectancia difusa

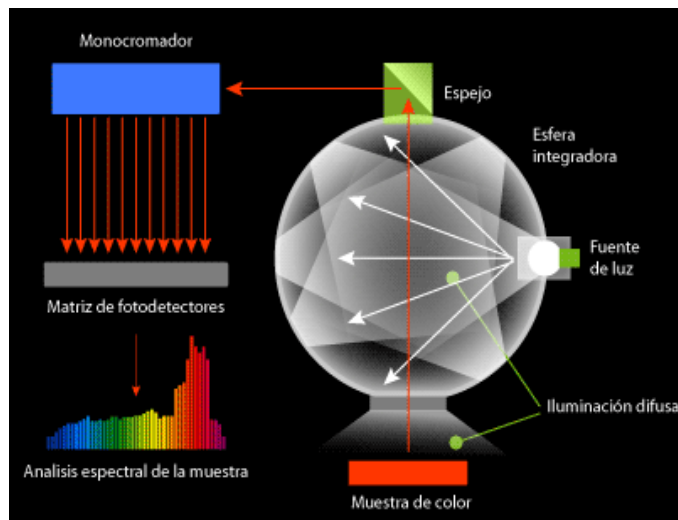


Figura A1.5b): *Espectroscopia de reflectancia difusa.*

(Figura A1.5), cuando la radiación penetra a través de la superficie de la capa de partículas y adsorbe parte de la radiación, excitando así las moléculas del analito, y el resto de los fotones no adsorbidos son dispersados en todas las direcciones. Estos efectos de absorción y dispersión pueden ser cuantificados en términos de la radiación reflejada por medio de la ecuación de Kubelka-Munk [5].

Los valores de la energía de banda prohibida (E_g) fueron obtenidas al graficar la función de Kubelka-Munk contra la longitud de onda, al extrapolar el borde de absorción de la curva ascendente con el eje $x = 0$ y $F(R) = x$; a partir de la ecuación:

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

donde :

$F(R_\infty) =$ función de Kubelka – Munk

$R_\infty =$ reflectancia cuando l (espesor) $\rightarrow \infty$

Para materiales semiconductores la relación entre la energía de banda prohibida y la absorbancia está dada por la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^m$$

Donde α es la absorbancia que es directamente proporcional a $F(R)$, $h\nu$ es la energía (eV), E_g es la energía de banda prohibida y B es una constante característica del material.

El método para la determinación de los valores de energía de banda prohibida se efectuó mediante la raíz cuadrada de $F(R)$ multiplicado por la energía del fotón, contra la energía del fotón y extrapolando a cero la parte lineal de la curva ascendente a cero $(F(R) \times hu)^2$ vs hu . Para cada material se calculó experimentalmente tomando el borde de absorción cuando $F(R)$ se hace cero.

$$\left(\frac{\alpha(h\nu)}{B}\right)^{1/m} = h\nu - E_g$$

Si $\alpha = 0$ en el borde de absorción:

$$E_g = h\nu$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \text{ si } hc = k'$$

$$E_g = \frac{k'}{\lambda} \Rightarrow k' = 1239$$

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1239}{\lambda}$$

1.6 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Es una técnica cualitativa y semicuantitativa, empleada para identificar la composición elemental de una muestra [6]. El sistema de análisis EDS trabaja como un equipo integrado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Figura A1.6), ya que aprovecha las energías características de los rayos X

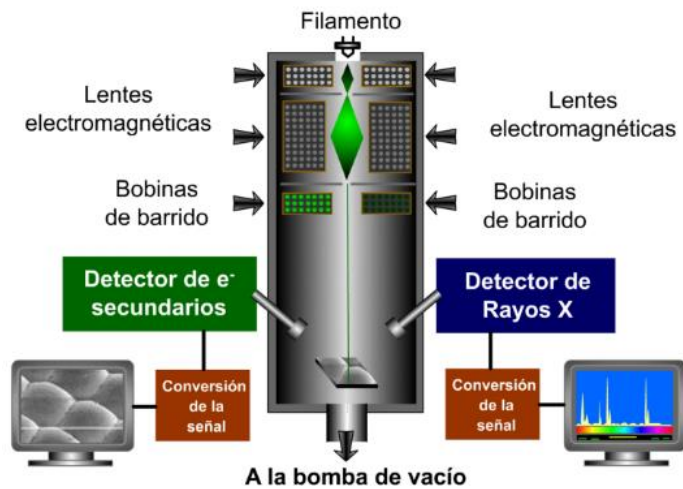


Figura A1.6: Sistema de análisis EDS.

emitidas en el SEM debidas a las interacciones del haz de electrones y el material. La emisión del espectro de línea de rayos X es medida para identificar la composición elemental de la

muestra. El átomo de cada elemento emite rayos X con cantidades únicas de energía durante este proceso de transferencia.

1.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Es una técnica que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones de alta energía colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada, permitiendo así la caracterización de materiales. Puede mostrar desde la forma de un cristal hasta el ordenamiento de los átomos en una muestra.

La MET se basa en un haz de electrones para iluminar un objeto **Figura A1.7**, que manejado a través de lentes electromagnéticas, se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. Los electrones del haz interactúan con la muestra en función del grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente o bien, chocan con un átomo de la muestra y terminan su viaje. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. Esto se consigue, gracias a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de la luz, y permite ver estructuras mucho más pequeñas [7, 8].

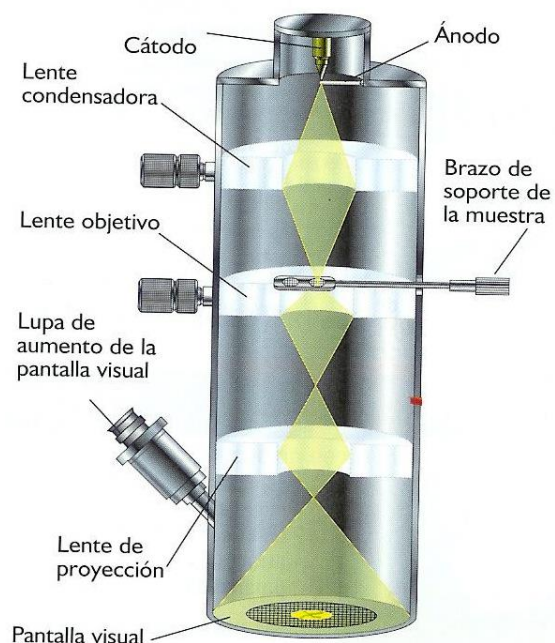


Figura A1.7: Microscopio Electrónico de Transmisión.

La imagen del TEM ofrece información sobre la estructura de muestras amorfas y cristalinas. Si la muestra es cristalina, es decir, si hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones

transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes [8].

1.8 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

La técnica hace uso de la espectrometría de absorción para cuantificar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Esta técnica se basa en el fenómeno de absorción de la luz de determinadas longitudes de onda por parte de átomos vaporizados en estado de reposo [9].

Se lleva a cabo a partir de la atomización del analito en matriz líquida, que utiliza comúnmente un nebulizador pre quemador (o cámara de nebulización), para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga, en caso de que la transmisión de energía inicial al analito sea por el método "de llama". La niebla atómica queda desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida ya sea por la llama, o por una lámpara de cátodo hueco (Hollow Cathode Lamp o HCL) construida con el mismo analito a determinar o bien, una Lámpara de descarga sin electrodo (Electrodeless Discharge Lamp o EDL) **Figura A1.8.**

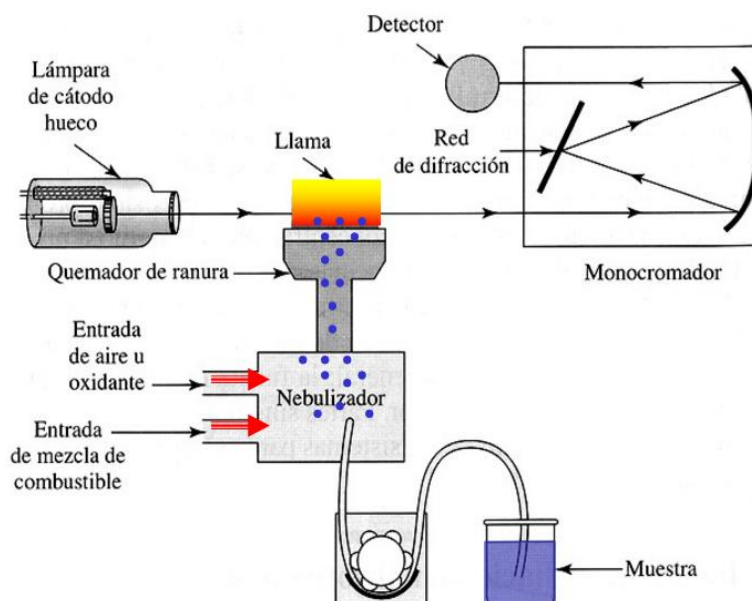


Figura A1.8: *Espectrómetro de Absorción Atómica.*

La temperatura de la llama es lo bastante alta como para que no mueran los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito, se consigue con el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.

En AA la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama, determina la cantidad de analito existente en la muestra. Hoy día se utiliza frecuentemente una mufla de grafito (u horno de grafito) para calentar la muestra a fin de desolvatarla y atomizarla, aumentando la sensibilidad [4].

1.9 Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (EFE-RX)

La técnica EFE permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno. La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura: $EB = h\nu - EK - W$ donde $h\nu$ es la energía de los fotones, EK , la energía cinética del fotoelectrón producido, W , la función de trabajo del espectrómetro y EB , la energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger) (Figura A1.9) [10].

El proceso de fotoemisión se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2, donde un electrón de la capa K es expulsado del átomo (un fotoelectrón 1s).

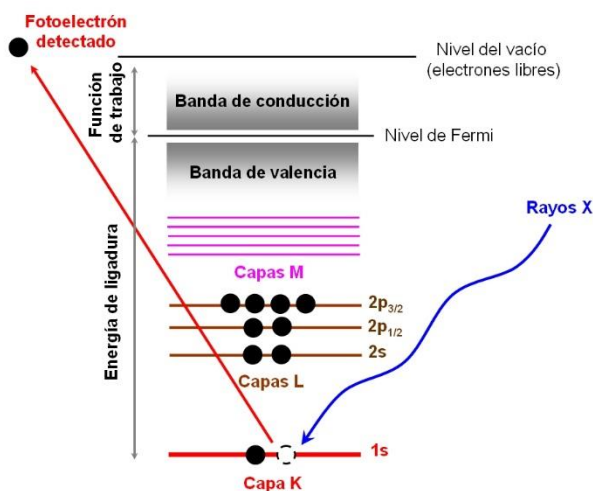


Figura A1.9: Principios EFE-RX

El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento con

bastante precisión, ya que todos los electrones con una energía de enlace inferior a la energía del fotón se presentarán en el espectro.

Esos electrones que se excitan y escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos en el espectro; los que se someten a dispersión inelástica y sufren la pérdida de energía contribuyen al fondo del espectro. Una vez que un fotoelectrón ha sido emitido, el átomo ionizado debe relajarse de alguna manera. Esta se puede lograr mediante la emisión de un fotón de rayos X, conocida como de rayos X fluorescencia. La otra posibilidad es la expulsión de un electrón Auger. Por lo tanto, los electrones Auger se producen como consecuencia del proceso de XPS a menudo referido como X-AES (espectroscopia de electrones Auger inducida por rayos X). X-AES, aunque no es una práctica generalizada, es posible obtener valiosa información química sobre un átomo [10].

La energía de los fotoelectrones emitidos se analiza, por el espectrómetro de electrones y los datos se presentan como un gráfico de la intensidad (por lo general expresan como cuentas o cuentas/s) frente a la energía del electrón - el espectro de fotoelectrones Rayos X inducida.

1.10 Espectroscopia de Fluorescencia (EF)

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Consiste en utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta con $\lambda > 250$ nm, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible [4].

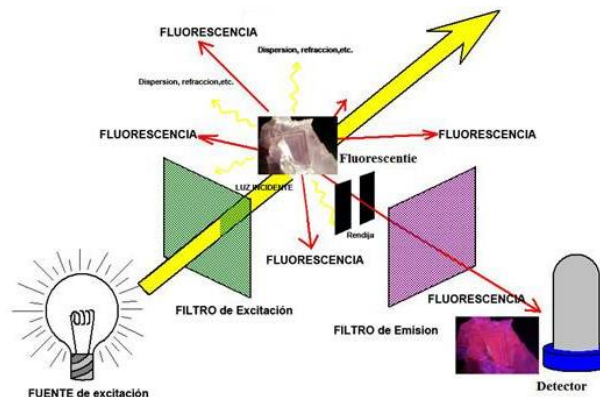


Figura A1.10: Espectrofluorómetro.

La mayoría de los instrumentos de fluorescencia utilizan ópticas de doble haz (Figura A1.10), para compensar las fluctuaciones en la potencia de la fuente. El haz de la muestra pasa a través de un filtro o un monocromador de excitación, que transmite la radiación que

provocará la fluorescencia, pero excluye o limita la radiación de la longitud de onda de emisión fluorescente. La fluorescencia se propaga desde la muestra en todas direcciones, sin embargo, lo más conveniente es observar la que forma un ángulo recto con el haz de excitación; a otros ángulos

Apéndice (A2)

2.1 HDL ZnAl Sintetizado a partir de $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

El Hidroxicarbonato de Zinc se preparó a partir de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (FERMONT 99% pureza), disuelto en agua desionizada, agitando a 700 rpm con una temperatura entre 60-70°C; posteriormente, se adicionó ácido nítrico y urea, manteniendo una relación molar de Amonio/Nitrato de 2/1; para ajustar el pH a 8.5 y precipitar el material, se ajustó la temperatura a 98°C y se añejó el material por 36 h manteniendo la agitación. Una vez formado el sólido y habiendo finalizado el proceso de reacción, se filtró la solución para recuperar el sólido, se lavó con abundante agua destilada a 90°C, para eliminar los residuos de nitratos. El sólido se secó en una estufa a 100°C y se caracterizó por DRX (**Figura A2.1**). Posteriormente, se preparó el HDL ZnAl con relación molar de 3, empleando como precursores de síntesis, el Hidroxicarbonato de Zinc obtenido y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (FERMONT 99% pureza), en agua desionizada, a temperatura de 70°C y agitación constante por 12 h. Una vez homogenizados los precursores, se ajustó el pH a 9.0 ± 0.5 con una solución de NaOH y $NaHCO_3$ 2 M; se dejó añejar por 36 h y finalmente se filtró y lavó con agua desionizada. El HDL obtenido se secó a 100°C y se caracterizó también por DRX (**Figura A2.1**).

2.2 Caracterizaciones Adicionales de los Materiales

La **Figura A2.1** presenta el patrón de DRX del HDL ZnAl, así como el de su respectivo precursor Hidroxicarbonato de Zinc (Hidro zincita). El material precursor, presenta reflexiones que son características de la Hidrozincita [$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$], pero en el caso de la HDL ZnAl, además de sus reflexiones características de HDL, también presenta las reflexiones del material precursor (Hidro zincita), en donde las intensidades son muy pequeñas, lo que sugiere que no todo el $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ fue transformado a $[Zn_3Al(OH)_8]^{2+}(CO_3)^{2-} \cdot nH_2O$.

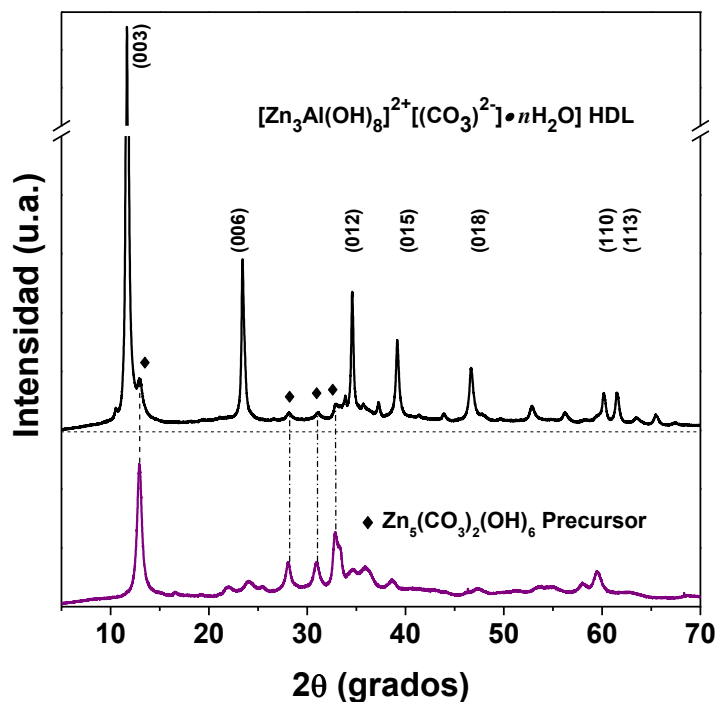


Figura A2.1: Patrones de DRX del HDL ZnAl a partir del precursor $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

La **Figura A2.2** presenta los patrones de DRX para el material **ZA-Sn4** seco a 200 y para el calcinado a 450°C. Cuando el material está seco, se observan picos de reflexión que corresponden a la Hidrozincita y al del ZnO, pero cuando el material es calcinado, solo se exhibe las reflexiones características de la estructura hexagonal nanocrystalina de ZnO. Esto sugiere que la Hidrozincita remanente se transformó por completo a ZnO.

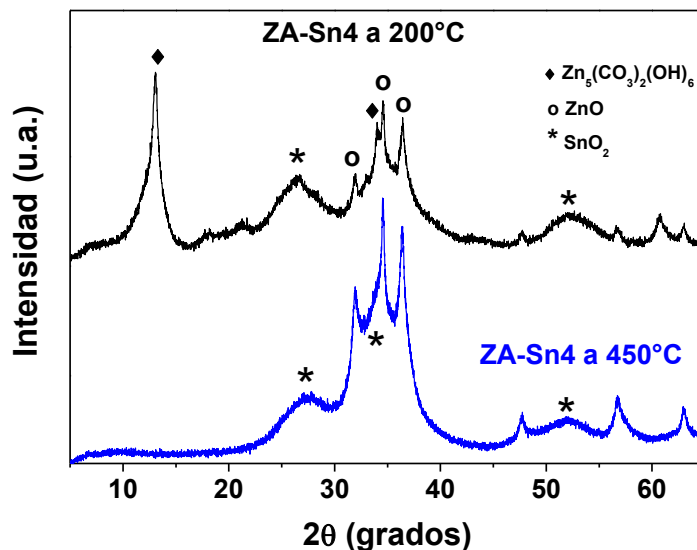


Figura A2.2: Patrones de DRX del compuesto ZA-Sn4 activado a 200 y 450°C

La **Figura A2.3** presenta el DRX de HDL ZnAl y de los compuestos secos a 200°C. Se observa que todos los materiales presentan picos de reflexión de la Hidrozincita, pero para los compuestos con mayor contenido de Sn^{4+} , se observan también las reflexiones características del ZnO y del SnO_2 . Además, ya no se observan las reflexiones del HDL $[Zn_3Al(OH)_8]^{2+}(CO_3)^{2-} \cdot nH_2O$, lo que sugiere que a 200°C, la estructura laminar de HDL ZnAl colapsó; perdiendo así su estructura cristalina para dar lugar a la posible formación de óxidos mixtos.

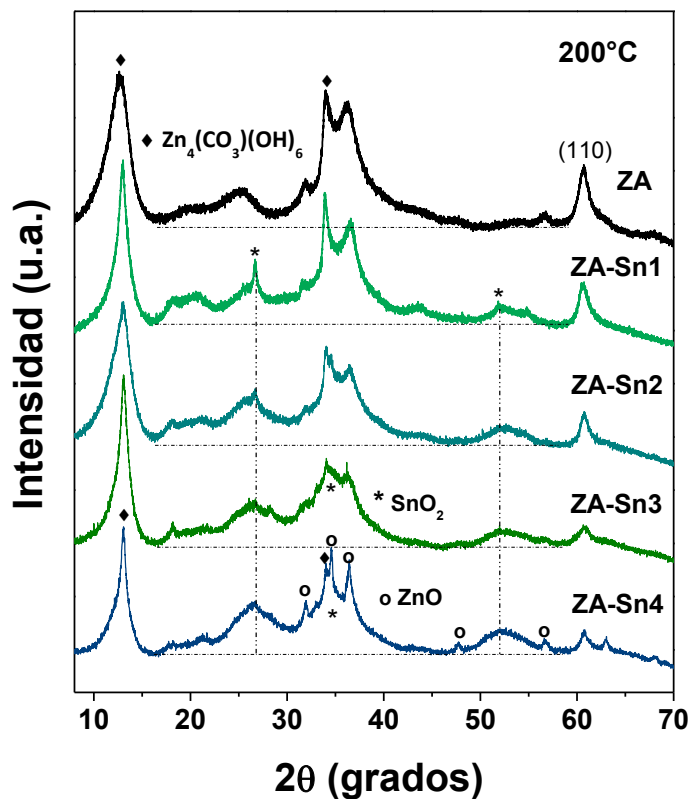


Figura A2.3: DRX de los compuestos SnO_2 -ZnAl calcinados a 200°C

La **Figura A2.4** presenta los espectros de absorción de reflectancia difusa para el SnO_2 seco a 100 y para el calcinado a 450°C. En ambos casos se observa los máximos de absorción a 225 y 262 nm, característicos del Sn^{4+} en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente. La energía de banda prohibida para el material seco y calcinado es de 3.7 y 3.6 eV, respectivamente, mostrando un ligero cambio por efecto de la temperatura.

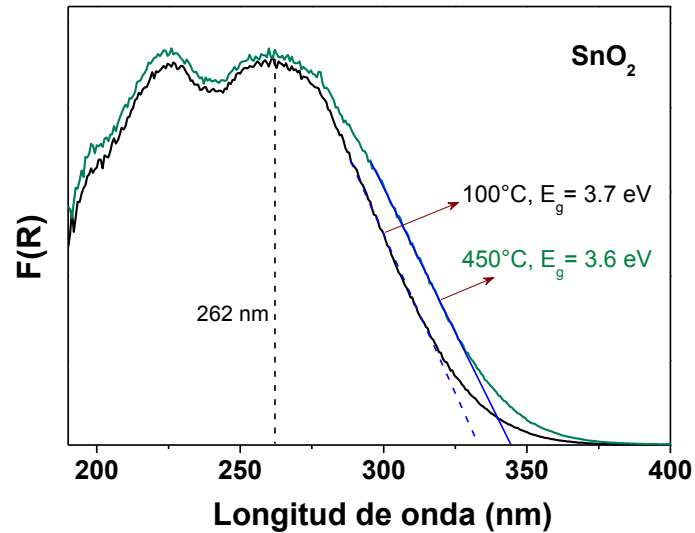


Figura A2.4: Espectro de reflectancia difusa del SnO_2 a 100 y 450°C

La **Figura A2.5** exhibe los espectros de absorción para el compuesto **ZA-Sn4** seco a 200 y para el calcinado a 450°C. Cuando el material está seco exhibe bandas de absorción a 225, 254 y a 354 nm, en donde las dos primeras son asociadas al SnO_2 , mientras que la de 354nm, corresponde a la transición electrónica del ZnO. Sin embargo, esta banda se incrementa en absorbancia cuando el material es calcinado, enmascarando la banda de absorción del SnO_2 , lo que sugiere que se formó mayor contenido de ZnO en el material (ver **Figura A2.2**).

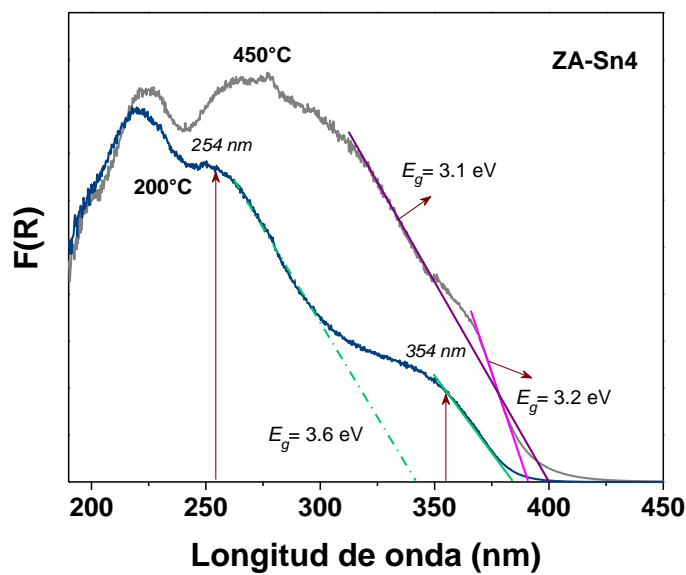


Figura A2.5: Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para el HDL ZA-Sn4 seco a 200°C y calcinado a 450°C

La **Figura A2.6** presenta el espectro de absorción de reflectancia difusa para el material Hidrozinco seco a 100°C. Se observa una banda de absorción en la región UV de 196 a 230 nm, que corresponde a transiciones electrónicas de alta energía para el Hidroxicarbonato de zinc, con una banda prohibida de 5.7eV.

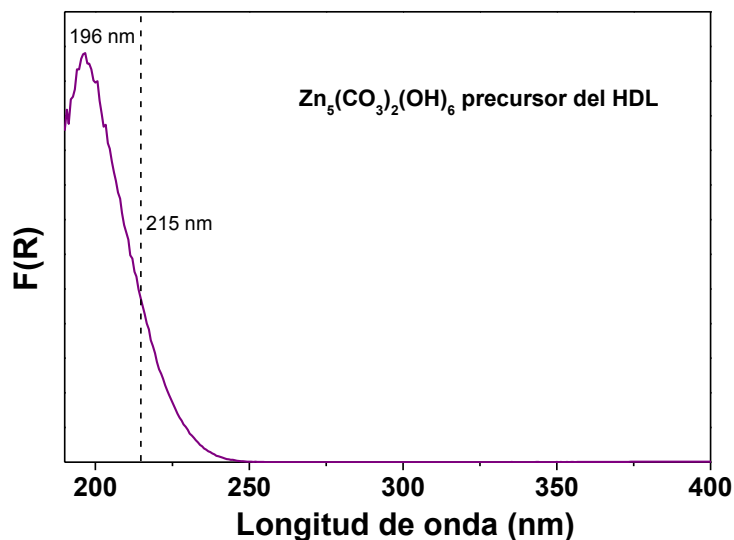


Figura A2.6: Espectros de reflectancia difusa del precursor $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ para el HDL

La **Figura A2.7** presenta el espectro de absorción UV de la fotodegradación de Fenol usando el material ZA-Sn3 y sin fotocatalizador (Fotolisis). Cuando se usa el material ZA-Sn3, las bandas características de Fenol a 220 y 269 nm (**Figura A2.7a**), disminuyen al cabo de 2 h de reacción; sugiriendo que la molécula se degradó formando compuestos intermedios. En el caso de la Fotolisis (**Figura A2.7b**), la absorción a 200 nm se mantiene casi inalterada, por el contrario, la banda de absorción característica de Fenol presenta un ligero incremento y un ensanchamiento en la banda de absorción durante las 6 h de reacción; indicando que el Fenol se transformó a otros subproductos de reacción sin llevarse a cabo la degradación de Fenol.

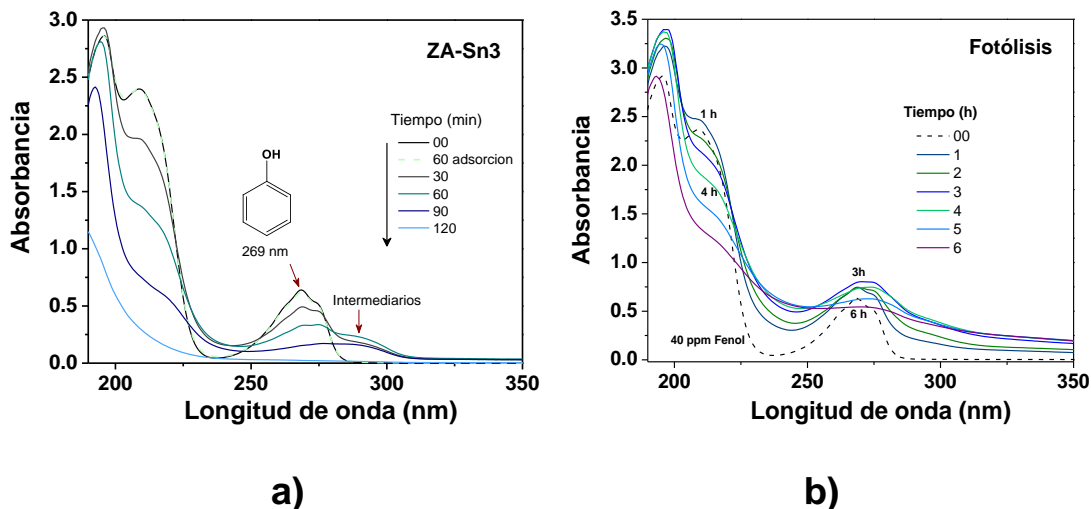


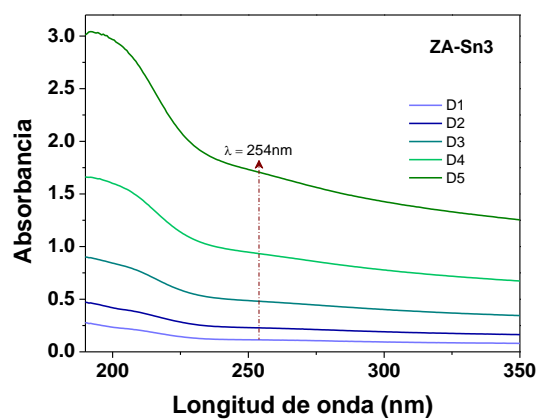
Figura A2.7: Espectro de absorción UV-Vis de la fotodegradación de Fenol: a) utilizando el HDL ZA-Sn3 y b) Fotólisis

2.3 Determinación de la Densidad Óptica del HDL ZA-Sn3

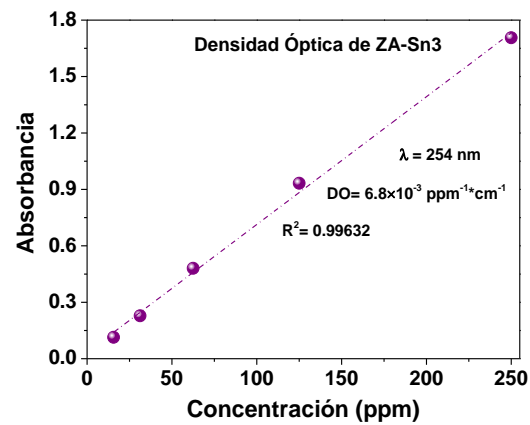
Para determinar la densidad óptica (DO) del material, en 200 mL de agua desionizada se adicionaron 50 mg de fotocatalizador (0.25g/L), la cual se sonicó por 30 min para asegurar la dispersión en el medio acuoso. A partir de esta mezcla, se prepararon 5 soluciones a las concentraciones que se reportan en la **Tabla A1**. Posteriormente, las soluciones fueron analizadas por espectroscopia UV-Vis (**Figura A2.8a**), y a partir de cada espectro, se determinó su absorbancia a la longitud de onda característica de la lámpara UV ($\lambda = 254$ nm). Finalmente, graficando la concentración del material en solución contra su absorbancia respectiva y se obtuvo el valor de la DO (**Figura A2.8b**). Dado que la concentración del material usado para la degradación de Fenol es 1g/L, lo cual equivale a 1000 ppm, entonces su DO es de 6.8. En el caso del Fenol, su coeficiente de absorptividad molar a 254 nm es similar, por lo que, a 40 ppm, su DO es de 0.26. En este caso la absorción UV del material compuesto es 27 veces más que la de Fenol.

Tabla A1: Concentración y absorbancia de las diluciones del HDL ZA-Sn3

Dilución	Concentración (ppm)	Absorbancia ($\lambda = 254 \text{ nm}$)
1	250	1.7064
2	125	0.9328
3	62.5	0.4806
4	31.2	0.2281
5	15.6	0.1138



a)



b)

Figura A2.8: a) *Espectro de absorción UV-Vis* y b) *linealización de la determinación de la densidad óptica; del material ZA-Sn3 en solución acuosa a diferente concentración.*

Bibliografía (A1)

- [1] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Springer2009.
- [2] J. Rouquerol, F. Rouquerol, 4 - Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology, Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition), Academic Press, Oxford, 2014, pp. 105-158.
- [3] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 2015, pp. 1051.
- [4] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, M.C.M. Gómez, Principios de análisis instrumental, McGraw-Hill2000.
- [5] B.C. Gates, H. Knoezinger, F.C. Jentoft, Advances in Catalysis, Elsevier Science2010.
- [6] J. Goldstein, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition, Plenum2003.
- [7] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Diffraction. II, Springer1996.
- [8] L. Reimer, H. Kohl, Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation, Springer New York2008.
- [9] B. Welz, M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, Wiley2008.
- [10] J.F. Watts, J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, Wiley2003.



Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides



G. Mendoza-Damián^a, F. Tzompantzi^{a,*}, A. Mantilla^{b,**}, A. Barrera^c, L. Lartundo-Rojas^d

^a Depto. de Química, Área de Catálisis, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, C.P. 09340 México, D.F., México

^b CICATA-Legaria, Instituto Politécnico Nacional, Legaria No. 694, México 11500, D.F., México

^c Lab. de Nanomateriales Catalíticos, Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara, Ocotlán Jal., C.P. 097820, México

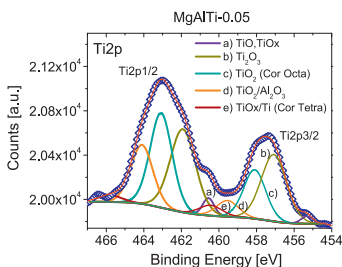
^d Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional, Luis Enrique Erro s/n, Zacatenco, 07738 México, D.F., México

HIGHLIGHTS

- MgAl and MgAlTi mixed oxides were obtained from LDH materials synthesized by the sol–gel method.
- Ti⁴⁺ was incorporated to the LDH structure at low content of M⁴⁺.
- MgAl and MgAlTi mixed oxides were evaluated as photocatalysts in the photodegradation of 2,4-dichlorophenol.
- Very higher photodegradation of 2,4-DCP was reached with MgAl and MgAlTi mixed oxide catalysts than with P-25 TiO₂.

GRAPHICAL ABSTRACT

Two different types of Ti coordination, octahedral and tetragonal, are observed by XPS analysis of the MgAlTi mixed oxides; the presence of tetragonal coordination indicates an interaction between Ti and Al₂O₃, improving their photocatalytic properties and efficiency for the mineralization of phenol.



ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 January 2013

Received in revised form

19 September 2013

Accepted 20 September 2013

Available online 1 October 2013

Keywords:

MgAlTi mixed oxide photocatalysts
2,4-Dichlorophenol photo-degradation
MgAlTi LDH sol–gel synthesis
MgAlTi photocatalysts
XPS analysis

ABSTRACT

MgAl and MgAlTi mixed oxides were obtained from the thermal treatment of LDH materials synthesized by the sol–gel method; these materials were characterized by N₂ physisorption, XRD, UV–vis, XPS, EDS–SEM and TEM techniques. According to the results, Ti was incorporated in the LDH layer when content in the material was low. The MgAl and MgAlTi mixed oxides were evaluated in the photo–degradation of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) in the presence of UV light. A superior efficiency in the photo-degradation of 2,4-DCP, in comparison with the Degussa P-25 TiO₂ reference catalyst was observed, reaching a total decomposition of the 2,4-DCP molecule in less than 60 min. According to the results, Ti was incorporated in the LDH layer when the content in the material was low. The MgAl and MgAlTi mixed oxides were evaluated in the photo-degradation of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) in the presence of UV light. A superior efficiency in the photo-degradation of 2,4-DCP with the MgAl and MgAlTi mixed oxides, in comparison with the Degussa P-25 TiO₂ reference catalyst was observed, reaching a total decomposition of the 2,4-DCP molecule in less than 60 min.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Phenol and its derivatives are very toxic compounds which contribute significantly to water pollution. There are several methods reported to remove organic compounds from water: physical, chemical, biological and the denoted as Advanced Oxidation Process (AOP), which degrade these compounds using semiconductor photocatalytic materials in the presence of a light source [1–3].

* Corresponding author. Tel.: +52 55 58 04 46 69; fax: +52 55 58 04 46 65.

** Corresponding author. Tel.: +52 55 57 29 63 00x67752.

E-mail addresses: fjtz@xanum.uam.mx (F. Tzompantzi), angelesmantilla@yahoo.com.mx (A. Mantilla).

Most of the semiconductor materials reported in the literature as photocatalysts for the AOP are based on TiO₂ [4,5].

Nowadays, the use of mixed oxides prepared by the thermal treatment of LDH materials, as photocatalysts active for the elimination of organic compounds in aqueous medium has received considerable attention. Layered double hydroxides (LDH) also named hydrotalcites, are materials obtained from the partial replacement of Mg²⁺ by Al³⁺ ions in the brucite structure (MgOH). This substitution results in a layered structure with positive charge, which is compensated by the presence of anions as CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, OH⁻, etc. and water in the interlayer space [6,7]. The formula of LDHs is [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{x+}[Aⁿ⁻_{x/n}]⁻·mH₂O, where M²⁺ and M³⁺ are divalent and trivalent cations and Aⁿ⁻ is the compensation anion. Calcination of LDHs at temperatures between 300 °C and 600 °C (depending on the cation of the LDH), leads to the formation of mixed metal oxides (MMOs), which exhibit porous structure and high thermal stability [8–10]. Because of the versatility of the chemical composition of these mixed metallic oxides as well as the high dispersion reached, LDH and MMO materials have been widely used as catalysts supports, basic catalysts, adsorbents for environmental remediation and photocatalysis [8,11–17].

Although the replacement of M²⁺ by M³⁺ ions is the most usual method to improve the catalytic properties of LDHs, it has been scarcely reported that the partial substitution of M²⁺ by M⁴⁺ or M³⁺ by M⁴⁺ with similar ionic radius [18–20], produce important changes in the photo-catalytic properties of the material. In this way, some authors report the integration of Ti on LDH materials by different methods like biotemplated synthesis [8], titanium embeded [21], impregnation [22], mechanical mixtures [23], etc. and its use as efficient photocatalysts with good results.

Keeping this in mind, the obtaining of MgAlTi mixed oxides by the thermal treatment of MgAlTi LDH materials synthesized by the sol–gel method and the evaluation of its photocatalytic properties in the photodegradation of 2,4-dichlorophenol, is presented in this paper.

2. Experimental

2.1. Synthesis of MgAl and MgAlTi LDHs

MgAl LDHs with a molar ratio Mg/Al = 3 were synthesized by the sol–gel method using Mg(EtO)₂, Al(t-SecBuO)₃ alkoxides (Aldrich) as metallic precursors and n-butanol as solvent. Subsequent preparations maintaining the same Mg/Al molar ratio were carried out by adding Ti(n-BuO)₄ to the precursor solution to obtain a molar concentrations of Ti⁴⁺ of 0.05, 0.1 and 0.3 (MgAlTi-0.05, MgAlTi-0.1 and MgAlTi-0.3, respectively). The precursor solutions were heated at 70 °C under continuous stirring during 4 h and then an aqueous solution of urea (NH₂CONH₂) with a H₂O/urea molar ratio = 2 was added to the precursor solution to carry out the hydrolysis. The solution was then kept in reflux at 90 °C during 36 h. The obtained solids were washed and filtered with distilled water at 90 °C and then dried at 80 °C for 12 h. Finally, the materials were annealed at 450 °C for 6 h at a heating rate of 1 °C per min, in order to obtain the corresponding mixed oxides.

2.2. Characterization of MgAl and MgAlTi materials

XRD powder diffraction patterns of MgAl and MgAlTi LDH synthesized materials and the respective mixed oxides were recorded at room temperature with a Siemens D500 diffractometer, using a CuKα source (λ = 0.154 nm). The diffraction intensity as a function of the angle 2θ was measured between 5° and 70°, with a 2θ step of 0.03° s⁻¹. Identification of the diffraction peaks from the XRD patterns was carried out using the JCPDS database. The

band gap values (E_g) of MgAl and MgAlTi mixed oxides were calculated by using a UV-Vis CARY 100 SCAN spectrophotometer with diffuse reflectance integrating sphere attachment. Specific surface area was determined from the nitrogen adsorption isotherms using the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation. X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) analyses were performed using a Thermo Scientific K-Alpha X-ray photoelectron spectrometer with a monochromatized AlKα X-ray source (1487 eV). The position of the O 1s peak at 531.0 eV was monitored on each sample to ensure that no binding energy shift due to charging had occurred. Narrow scans were collected at 60 eV analyzer pass energy and a 400 μm spot size. The samples were deposited on film to minimize the effects of load. The materials were analyzed by Transmission Electron Microscopy (TEM) using a JEOL JEM-2100F equipment equipped with a field emission gun, operating at 200 kV and the chemical composition of the particles was determined by Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDS) using an Oxford equipment; the samples were mounted on a cooper grid coated with a carbon film.

2.3. Photocatalytic behavior evaluation

The photocatalytic activity of MgAl and MgAlTi mixed oxides and Degussa P-25 TiO₂ was evaluated using a glass homemade batch-type reactor (250 mL) with internal diameter 1.75 inch and 7.0 inch in length covered with a jacket cooling. The source of irradiation was a Pen-Ray UV lamp (254 nm and 4400 μW/cm²), protected with a quartz tube having an outer diameter of 0.5" and 0.35" as inner diameter, which was immersed in the reactor. The photodegradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution was carried out according to the following procedure: 0.613 mmol L⁻¹ of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP-Aldrich) equivalent to 100 ppm was dissolved in deionized water under airflow of 1 mLs⁻¹ for 1 h. An aliquot of 200 mL of this solution was put into the reactor followed by the addition of 200 mg of the mixed oxides. The reaction mixture was stirred under the airflow (1 mLs⁻¹) and then the system was irradiated using a Pen-Ray UV power supply lamp (UVP products) protected with quartz tube, with a typical wavelength of 254 nm and intensity of 4400 μW/cm². In order to determine the photolysis effect, the mixture of 2,4-dichlorophenol aqueous solution and catalyst was stirred during 1 h and an aliquot was sampled after this period. Then, the lamp was turned on and aliquots were sampled every 10 min during 2 h. The 2,4-dichlorophenol content in the samples was analyzed by measuring the maximum adsorption band (λ = 304 nm) using a VARIAN CARY 100 spectrophotometer equipment. The amount of organic carbon present in the solution after reaction was determined with a TOC-V CSH/CSN Shimadzu Analyzer (catalytic oxidation on Pt at 680 °C). Calibration runs were performed injecting known amounts of potassium phthalate.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

Fig. 1 shows the XRD patterns of MgAl and MgAlTi LDH materials synthesized by the sol–gel method. From this figure, it is observed that MgAl, MgAlTi-0.05 and MgAlTi-0.1 LDHs show typical structures of pure MgAl layered double hydroxides; no diffraction peaks corresponding to titanium are observed in the XRD patterns suggesting that Ti⁴⁺ cations are well dispersed into the MgAl LDH crystalline lattice. The basal spacing parameters “a” and “c” obtained by the Bragg equation, assuming a hexagonal staking, are presented in Table 1. As it has been established by several authors [14,15], the incorporation of Ti⁴⁺ in the layers of LDH can be assessed from changes in the lattice parameters a and c, since, in the case of the parameter a, part of Al³⁺ (with ionic radius

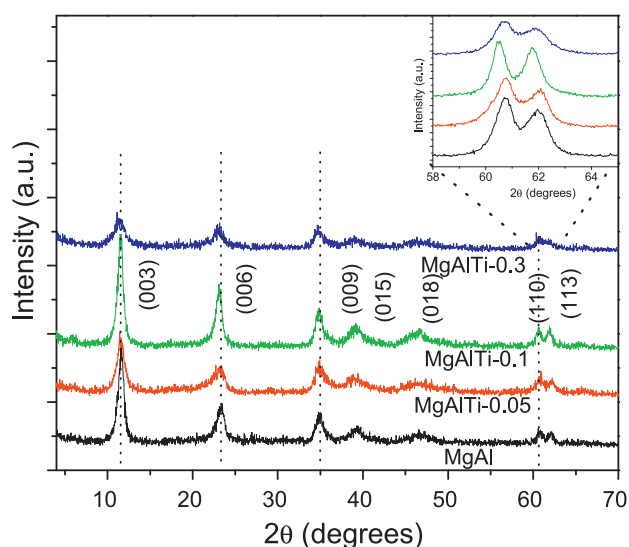


Fig. 1. XRD patterns of MgAl and MgAlTi LDH materials synthesized by the sol-gel method.

of 0.053 nm) is isomorphously substituted by Ti^{4+} (ionic radius 0.068 nm), showing displacements from 3.048 to 3.062 Å, when the molar concentration of Ti^{4+} was increased in the material [23,24]. While the parameter a corresponds to the cation-cation distance within the brucite-like layer and can be calculated as, $a = 2d(110)$, the c parameter depends on several factors including anion size, extent of hydration, and amount of interlayer anion among others [25], thus the decrease in the c parameter in the sample with high content of Ti^{4+} can be attributed to the increase of the attractive force between the brucite-like layer and the interlayer, which is induced by the isomorphous substitution of a trivalent cation M^{3+} by a tetravalent cation M^{4+} , increasing the charge density of the brucite-like layer. As it has been reported for the MgAlSn system, this substitution of Al^{3+} by Sn^{4+} and its incorporation into LDH layers can occur only at a low content of the tetravalent cation forming a new MgAlSn ternary LDH [26].

Moreover, it has been reported by Seftel et al. [25] that, according to the results of the characterizations performed on M^{4+} containing LDHs, the M^{4+} cations are not all incorporated inside the layers and part of the M^{4+} atoms is segregated from the LDH phase [27]. In the specific case of the incorporation of Ti^{4+} in a MgAl-LDH, they found that approximately 50% of Ti^{4+} could be incorporated within the brucite-like sheets forming the layered structure and the other part segregated as an amorphous TiO_2 phase [26].

In the results presented in Table 1, it is observed that at Ti^{4+} molar concentration lower than 0.1, the LDH materials are highly crystalline; however, when the concentration of Ti^{4+} is 0.3, LDH material loses crystallinity and its XRD pattern is close to an amorphous material; this behavior could be due to the increase in the Ti^{4+} concentration that causes distortion in the crystalline lattice [9,10,23,25,27,28]. On the other hand, the lamellar distance of the crystalline plane (003) in the XRD patterns allows calculate the lamellar distance between layers, “ c ” parameter and the dimensions of the lamellar space ranging between 7.64 Å and 7.94 Å. These

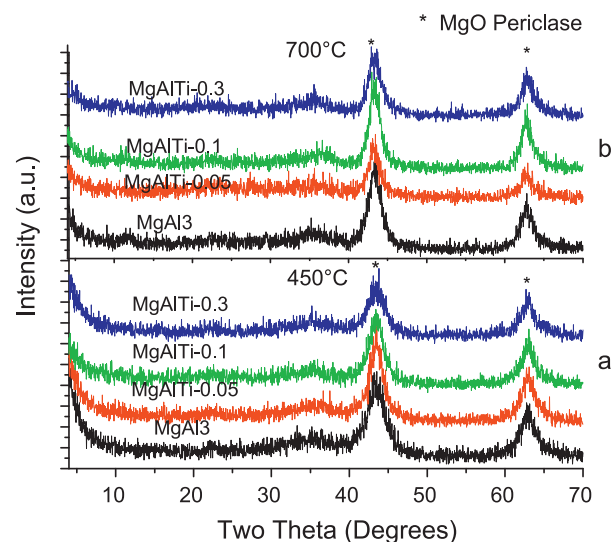


Fig. 2. XRD patterns of MgAl and MgAlTi LDH materials annealed at (a) 450 and (b) 700 °C.

values are characteristics of the carbonate ions present in the lamellar zone, which are obtained from the decomposition of urea during the synthesis.

XRD patterns of the MgAl and MgAlTi mixed oxides obtained from the LDH materials annealed at 450 °C for 12 h are shown in Fig. 2a. XRD patterns show typical diffraction peaks of MgO periclase, and no diffraction peaks corresponding to anatase or rutile TiO_2 phases are observed, suggesting that Ti^{4+} is not segregated [29]. Additionally, the XRD analysis of the MgAlTi LDH calcined at 700 °C, in order to increase the TiO_2 crystallite size after calcination, it is possible to note that, even in these samples annealed at high temperature, TiO_2 cannot be observed, suggesting that the preparation method allows a high dispersion of TiO_2 (Fig. 2b).

These criteria analyzing the incorporation in the LDH structure from the XRD is well supported by several authors; however, other authors claim that, according to the results of EXAFS studies, the isomorphous substitution of M^{4+} cations in MgAl LDH is not possible [30]. Thus, it seems that the discussion is still open and additional characterization will be made in our samples with the aim to confirm without doubt the possible incorporation of M^{4+} cations. Anywhere, the addition of Ti during the synthesis of the MgAlTi samples perturbs the crystalline parameters of the MgAl LDH. Moreover, the detailed characterization made to the LDHs is due to they are the starting materials for the obtention, after calcination, of the mixed oxides whose photocatalytic properties were evaluated.

3.2. Textural properties

With exception of the MgAlTi-0.1 material, whose isotherm exhibits a plateau at high relative pressures indicating complete pore filling, and their hysteresis loop are H2-type, according to the IUPAC classification [31].

Table 1
Structural and textural properties of MgAl and MgAlTi LDH materials.

Catalyst	Mg/Al/Ti molar ratio	Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Lamellar distance d_{003}	Parameter, c (Å)	Parameter, a (Å)
MgAl	3:1:0	352	7.64	22.915	3.048
MgAlTi-0.05	3:1:0.05	504	7.66	22.974	3.045
MgAlTi-0.1	3:1:0.1	256	7.64	22.915	3.061
MgAlTi-0.3	3:1:0.3	257	7.94	23.83	3.062

Table 2
Band gap values and photocatalytic behavior of MgAl and MgAlTi LDH materials.

Catalyst	Mg/Al/Ti molar ratio	Band gap (eV)	Rate, $K (\times 10^2 \text{ min}^{-1})$	$t_{1/2}$ (min)	TOC %
MgAl	3:1:0	5.46	17.88	3.9	27
MgAlTi-0.05	3:1:0.05	4.23	7.78	9.0	17
MgAlTi-0.1	3:1:0.1	4.24	7.09	9.8	–
MgAlTi-0.3	3:1:0.3	3.98	6.93	10.0	21

The S_{BET} of the MgAl material reach a maximum ($504.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) at Ti^{4+} molar concentration of 0.05; the S_{BET} decrease to a lower value ($256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) than that obtained with the MgAl material ($352 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) with a Ti^{4+} concentration of 0.1 and 0.3, respectively (Table 1).

3.3. Band gap determination

The effect of addition of Ti^{4+} in the mixed oxides on the absorption Kubelka–Munk function $F(R)$ and the corresponding values of band-gap displacement (E_g) are reported in Table 2. These values were obtained by plotting the Kubelka–Munk function versus the wavelength and extrapolating the linear part of the rising curve to zero. For each material the band-gap energy was calculated according to the Eq. (1) [32]:

$$E_g \text{ (eV)} = (1239) \frac{b}{-a} \tag{1}$$

where a and b are coefficients that are linearized in the appropriate region of the spectra. It can be observed that the increase in the Ti^{4+} molar concentration enhances the absorption coefficient $F(R)$ proportionally, indicating a higher absorption of electromagnetic radiation in MgAlTi LDHs, modifying thus their electronic properties. MgAl mixed oxides are known as an insulator material, with band gap values around 5.46 eV [33,34]; in our case, the band gap values were 5.46 for MgAl and 3.98–4.24 for MgAlTi mixed oxides, respectively [35].

3.4. X-ray photoelectron spectroscopy

The results of the XPS analysis of MgAl and MgAlTi LDH materials are presented in Fig. 3, where it is possible to note that, unlike what is observed in traditional Ti2p spectrum, the intensity of the peak Ti2p 3/2 is lower than that for the peak Ti2p 1/2; generally, the intensity of the contribution of Ti2p 1/2 is half of that for the peak Ti2p 3/2. Moreover, for both samples, the distance between the primary and secondary peaks is less than $5.9 \pm 0.2 \text{ eV}$, which is

the normally reported value. The above described behavior is more pronounced in the sample with lower content of Ti (MgAlTi-0.05), in which appears a fifth contribution associated with TiO and/or non-stoichiometric titanium oxide, TiOx. It is possible to establish that Ti is incorporated into the hydroxalate, because there are two different types of Ti coordination: octahedral and tetragonal; the presence of tetragonal coordination may indicate an interaction between Ti and Al_2O_3 . This hypothesis agrees with that reported by Stakheev et al. [36].

3.5. SEM-EDS and TEM microscopy

In Fig. 4 the results of TEM, SEM and EDS studies of the sample MgAlTi-0.3 are showed, where it is possible to see in the TEM image the sheets separate with an average distance between them of 0.22 nm, not being able to see large aggregates corresponding to TiO_2 ; however, EDS results show the presence of TiO_2 with high dispersion in the material. The punctual analysis of EDS shows cationic abundances of 51.57, 28.62 and 19.79 for Mg, Al and Ti, respectively.

3.6. Photocatalytic activity

Fig. 5 shows the results obtained from the photolysis test of a 2,4-DCP aqueous solution (100 ppm) adjusted at pH 9 with NH_4OH , which is the pH obtained when the solution is contacted with MgAl catalyst. It is possible to note that the 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) molecule is not destroyed by photolysis in presence of a UV electromagnetic radiation source ($\lambda = 254 \text{ nm}$) without catalyst, since the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions are preserved and the intensity of the absorption band in the wavelength range between 190 nm and 210 nm was increased. The increase in the intensity in this range of the absorption band indicates that the 2,4-DCP molecules are transformed to some intermediaries species such as the hydroquinone by effect of the electromagnetic radiation

However, when the photodegradation test is carried out in the presence of the MgAl catalyst, high efficiency in the photodegradation of the 2,4-DCP molecules was observed, obtaining a total

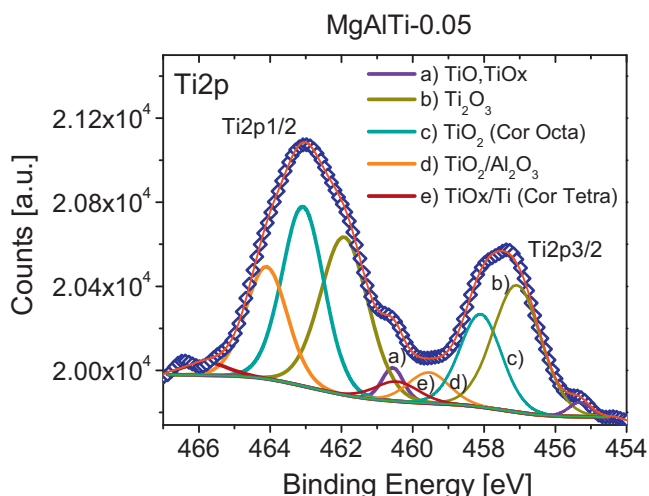


Fig. 3. XPS analysis of the selected sample MgAlTi-0.05 mixed oxide.

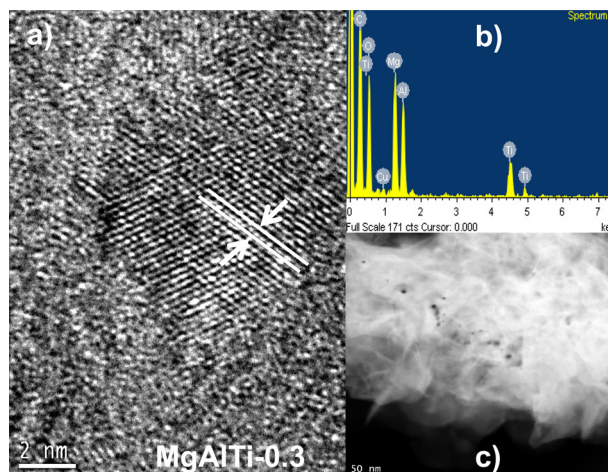


Fig. 4. TEM, SEM and EDS studies of MgAlTi-0.3 LDH material.

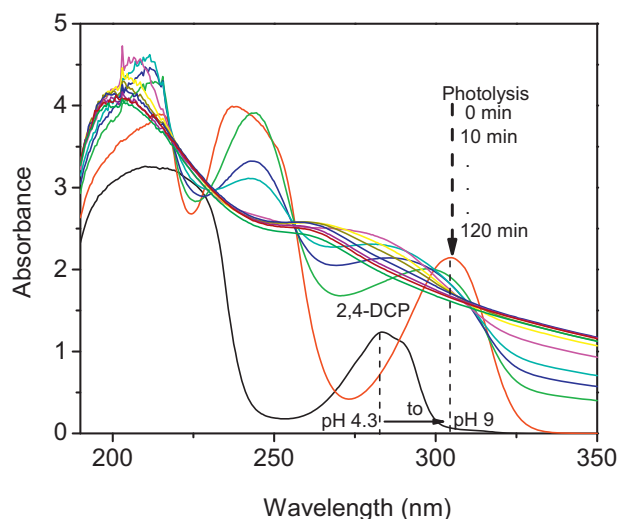


Fig. 5. Photolysis of 2,4-DCP in aqueous solution (100 ppm).

decomposition of the molecule in less than 30 min, which is shown by the absorption band at $\lambda = 304$ nm for chromophore molecules in the UV–vis spectra (Fig. 6). Furthermore, a displacement in the absorption bands of 2,4-DCP was noticed after the solution was contacted with the catalyst, which agrees with the pH change in the solution from 4.3 to 9.

Fig. 7a shows the kinetic studies of 2,4-DCP photodegradation with the MgAl mixed oxide catalyst, where a pseudo-first order kinetics is assumed [23]. The results show two different reaction rates, since the absorption band for 2,4-DCP at $\lambda = 304$ nm decreases faster than the absorption band at $\lambda = 243.5$ nm (17.88×10^{-2} vs $13.16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectively). On the other hand, Fig. 7b shows the results of the photodegradation of 2,4-DCP using the MgAlTi-0.05 mixed oxide catalyst, where high activity was observed. The kinetic of the decomposition of 2,4-DCP with this catalyst indicate a simultaneous disappearance of the adsorption bands at $\lambda = 243.5$ nm and $\lambda = 304$ nm; whereby, it can be considered that the molecule is efficiently eliminated. For MgAlTi-0.1 and MgAlTi-0.3 LDHs the kinetics is similar to that observed for MgAlTi-0.05 LDHs; hence, it is possible to consider that the elimination of the contaminant occurs simultaneously.

The results of the comparative study of the behavior of MgAl and MgAlTi mixed oxides and Degussa P25 TiO₂ in the

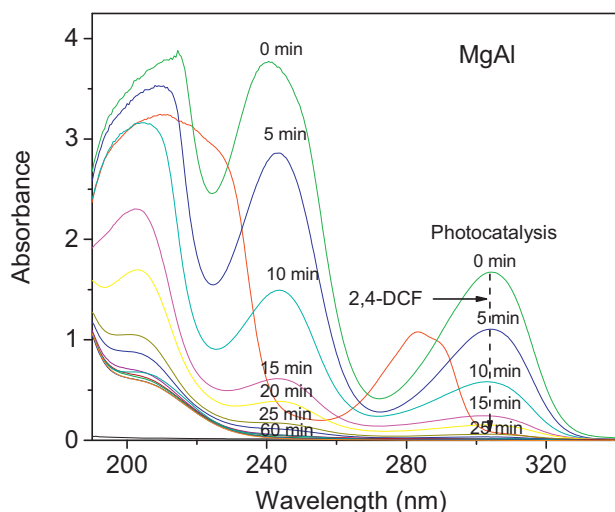


Fig. 6. Photodegradation of 2,4-DCP with MgAlTi-0.05 LDH catalyst.

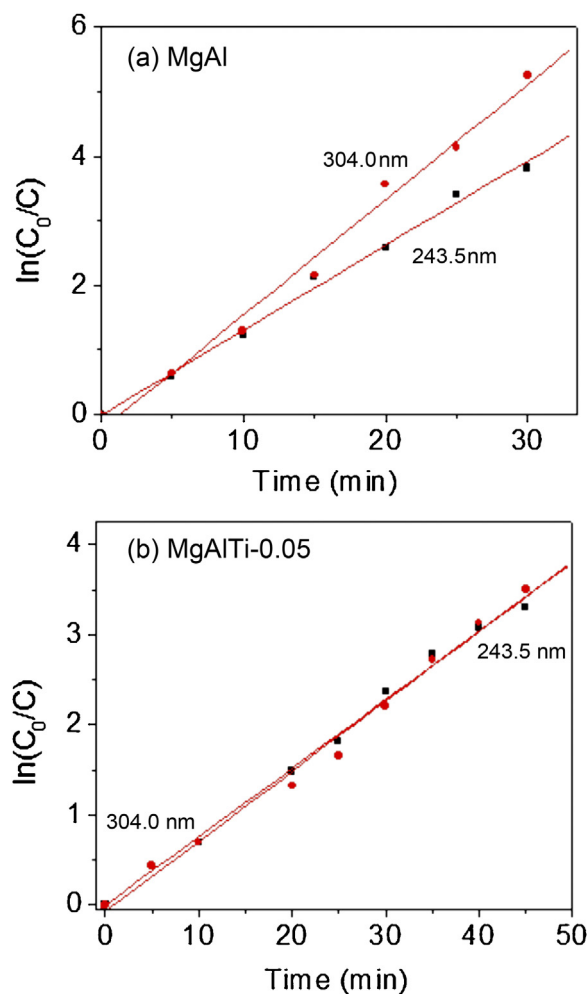


Fig. 7. Kinetic studies of 2,4-DCP photodegradation with: (a) MgAl and (b) MgAlTi-0.05 mixed oxides.

photodegradation of 2,4-DCP are shown in Fig. 8, where an unexpected increase in the mineralization of the 2,4-DCP molecule was observed when MgAl and MgAlTi mixed oxides catalyst were employed, in comparison with the results obtained with P-25 TiO₂ at the same conditions.

Table 2 shows the values of mineralization of 2,4-DCP and $t_{1/2}$ obtained after 60 min of irradiation. Total organic carbon (TOC) for the MgAl catalyst was 27%, while for the MgAlTi-0.05 and MgAlTi-

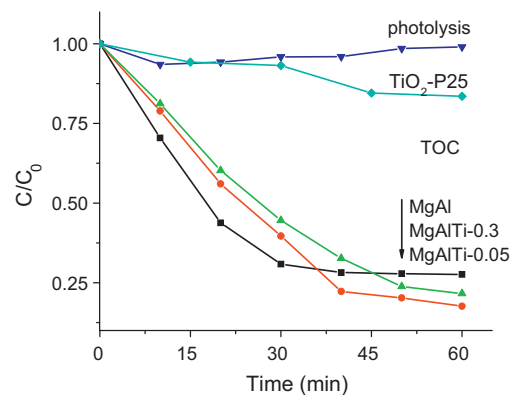


Fig. 8. Comparative study of the behavior of MgAl and MgAlTi mixed oxides and Degussa P25 TiO₂ catalysts in the photodegradation of 2,4-DCP in presence of UV light.

0.3 samples TOC values reached 17% and 21%, respectively (Table 2). Thus, the presence of Ti^{4+} in the MgAl LDH structure increases the capability for the mineralization of 2,4-DCP in comparison to the MgAl without Ti^{4+} .

4. Conclusions

MgAl and MgAlTi mixed oxides obtained from LDHs prepared by sol-gel method and calcined at 450 °C were evaluated in the photodegradation of 2,4-dichlorophenol in presence of UV light. The preparation method allows the formation of highly efficient mixed oxides as photocatalysts, which showed a marked increase in the activity in comparison with the Degussa P-25 TiO_2 reference semiconductor. The XDR, UV-vis, TGA, EDS, TEM and XPS characterization strongly suggest the presence of Ti^{4+} in the MgAlTi LDH, which after calcination forms MgAlTi mixed oxides with improved capacity for the total mineralization of the 2,4-DCP.

Acknowledgements

The authors are grateful to CONACyT for the financial support (Projects 154994 and 169157). Angeles Mantilla is grateful to IPN for the financial support (Project SIP 20131470). Guadalupe Mendoza Damián thanks to CONACyT for the scholarship granted (Scholarship number: 252081). The authors are grateful to Ing. Patricia Castillo Ocampo (Electronic Microscopy Laboratory, CBI, UAM-I) for SEM and TEM analysis of the materials.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.047>.

References

- [1] A. Ozcan, Y. Sahin, A.S. Kopalal, M.A. Oturan, Degradation of picloram by the electro-Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 718–727.
- [2] L.F. Liotta, M. Gruttadauria, G. Di Carlo, G. Perrini, V. Librando, Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 588–606.
- [3] E. Dvininov, M. Ignat, P. Barvinschi, M.A. Smithers, E. Popovici, New SnO_2 /MgAl-layered double hydroxide composites as photocatalysts for cationic dyes bleaching, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 150–158.
- [4] Zh. Guo, R. Ma, G. Li, Degradation of phenol by nanomaterial TiO_2 in wastewater, *Chem. Eng. J.* 119 (2006) 55–59.
- [5] A. Sobczynski, L. Duczmal, W. Zmudzinski, Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2 : an attempt to solve the reaction mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 213 (2004) 225–230.
- [6] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcites-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today* 11 (1991) 173–301.
- [7] J.J. Bravo-Suárez, E.A. Páez-Mozo, S.T. Oyama, Microtextural properties of layered double hydroxides: a theoretical and structural model, *Microporous Mesoporous Mater.* 67 (2004) 1–17.
- [8] C. Gomes Silva, Y. Bouizi, V. Fornés, H. García, Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13833–13839.
- [9] D.P. Debecker, E.M. Gaigneaux, G. Busca, Exploring, tuning and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 3920–3935.
- [10] S. Miyata, The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties. I: The systems Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^- , Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^- and Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^- , *Clays Clay Miner.* 23 (1975) 369.
- [11] F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Bañuelos, J.L. Fernández, R. Gómez, Improved photocatalytic degradation of phenolic compounds with ZnAl mixed oxides obtained from LHD materials, *Top. Catal.* 54 (2011) 257–263.
- [12] A. Mantilla, G. Jácome-Acatitla, G. Morales-Mendoza, F. Tzompantzi, R. Gómez, Photoassisted degradation of 4-chlorophenol and p-cresol using MgAl hydrotalcites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2762–2767.
- [13] K.M. Parida, L. Mohapatra, Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: a novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 131–139.
- [14] K. Parida, L. Mohapatra, N. Baliarsingh, Effect of Co^{2+} substitution in the framework of carbonate intercalated Cu/Cr LDH on structural, electronic, optical, and photocatalytic properties, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22417–22424.
- [15] N. Baliarsingh, L. Mohapatra, K. Parida, Design and development of a visible light harvesting Ni-Zn/Cr- CO_3^{2-} -LDH system for hydrogen evolution, *J. Mater. Chem.* 1 (2013) 4236–4243.
- [16] K. Parida, M. Satpathy, L. Mohapatra, Incorporation of Fe^{3+} into Mg/Al layered double hydroxide framework: effects on textural properties and photocatalytic activity for H_2 generation, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 7350–7357.
- [17] Q. Wang, D. O'Hare, Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4124–4155.
- [18] W.H. Zhang, X.D. Guo, J. He, Z.Y. Qian, Preparation of Ni(II)/Ti(IV) layered double hydroxide at high supersaturation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1623–1629.
- [19] M. Shao, J. Han, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 519–524.
- [20] X. Shu, J. He, D. Chen, Tailoring of phase composition and photoresponsive properties of Ti-containing nanocomposites from layered precursor, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4151–4158.
- [21] Y. Lee, J.H. Choi, H.J. Jeon, K.M. Choi, J.W. Lee, J.K. Kang, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 914.
- [22] N. Das, A. Smal, Synthesis, characterization and rehydration behaviour of titanium (IV) containing hydrotalcite like compounds, *Microporous Mesoporous Mater.* 72 (2004) 219–225.
- [23] S.P. Paredes, M.A. Valenzuela, G. Fetter, S.O. Flores, TiO_2 /MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation, *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 914–919.
- [24] D. Tong, Ch.H. (Clayton) Zhou, M.Y. Li, W.H. Yu, J. Beltrami, C.X. Lin, Zh.P. (Gordon) Xu, Structure and catalytic properties of Sn-containing layered double hydroxides synthesized in the presence of dodecylsulfate and dodecylamine, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 569–574.
- [25] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, P. Cool, E.F. Vansant, Infrared and Raman spectroscopic study of Sn-containing Zn/Al-layered double hydroxides, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10 (12) (2008) 3477–3481.
- [26] S. Velu, K. Suzuki, T. Osaka, F. Ohashi, S. Tomura, Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxides and their evolution to mixed oxides, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 1707.
- [27] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* 111 (12) (2008) 296–304.
- [28] O. Saber, H. Tagaya, New layered double hydroxide, Zn-Ti LDH: preparation and intercalation reactions, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 45 (2003) 109–116.
- [29] L. Gu, J. Wang, H. Cheng, Y. Du, X. Han, Synthesis of nano-sized anatase TiO_2 with reactive {001} facets using lamellar protonated titanate as precursor, *Chem. Commun.* 48 (2012) 6978–6980.
- [30] M. Intissar, F. Malherbe, V. Prévot, F. Leroux, Evidences of segregated SnO_2 type articles coating layered double hydroxide at moderate temperature, *J. Colloid Interface Sci.* 299 (2006) 747–753.
- [31] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Springer, Netherlands, 2004, pp. 31–32.
- [32] M. Alvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, M.I. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D.H. Aguilar, R.D. González, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation using an Mn^{2+}/ZrO_2 photocatalyst: XPS, UV-vis, XRD, characterization, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 34–41.
- [33] J. Portier, H.S. Hilal, I. Saadeddin, S.J. Hwang, M.A. Subramanian, G. Campet, Thermodynamic correlation and band gap calculations in metal oxides, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 207–217.
- [34] J. Portier, G. Campet, C.W. Kwon, J. Etouneau, M.A. Subramanian, Relationships between optical band gap and thermodynamic properties of binary oxides, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 1091–1094.
- [35] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Rev. Mexicana de Física* 53 (2007) 18–22.
- [36] A.Y. Stakheev, G.N. Baeva, N.S. Telegina, I.V. Mishin, T.R. Brueva, G.I. Kapustin, L.M. Kustov, The use of the sol-gel technique to prepare TiO_2 - Al_2O_3 binary system over a wide range of Ti-Al ratios, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2000) 509–516.



Improved photocatalytic activity of SnO₂–ZnAl LDH prepared by one step Sn⁴⁺ incorporation



G. Mendoza-Damián^{a,*}, F. Tzompantzi^a, A. Mantilla^b, R. Pérez-Hernández^c, A. Hernández-Gordillo^{d,1}

^a Depto. de Química, Área de Catálisis, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 189, México, D.F. 09340, México

^b Instituto Politécnico Nacional CICATA–Legaria, Legaria No. 694, México, D.F. 11500, Mexico

^c Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. México C.P. 52750, Mexico

^d Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior SN, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510 México, D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 August 2015

Received in revised form 1 December 2015

Accepted 8 December 2015

Available online 15 December 2015

Keywords:

SnO₂–ZnAl LDH

SnO₂ oxide

Phenol photo-degradation

SnO₂ impregnated

ABSTRACT

SnO₂–ZnAl LDH with a molar ratio Zn/(Al + Sn) 3/1 (Sn⁴⁺ contents 0.1–0.4 mol%) were prepared in one step by the co-precipitation method. The ZnAl LDH intercalated with carbonate ions and the composite of ZnAl LDH formed together with SnO₂ were characterized by XRD, SEM, HRTEM and complementary spectroscopies such as FTIR, XPS and UV–Vis. The EDX and AAS was performed for the compositional analysis. The effect of the Sn⁴⁺ content on the opto-electronic properties of the dried SnO₂–ZnAl LDH composites were evaluated on the phenol photodegradation under UV light irradiation. The mineralization degree of the photocatalysts was determined after 2 h of reaction by TOC analysis. The SnO₂–ZnAl LDH composites that showed the highest photocatalytic activity were compared with ZnAl LDH sample impregnated with Sn⁴⁺ cations. The effect of the presence of the Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ as precursor for the formation of the ZnAl LDH as well as the methodology of synthesis on the photocatalytic properties of the composites were studied. A possible mechanism of the •OH radical formation and electron–hole charge separation in the improvement photocatalytic reaction were discussed.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, the continuous intensification of the environmental pollution has increased the interest on the progress of Advanced Oxidation Processes (AOP) (Herrmann, 2010a, 2010b). In this field, the development of new materials whose adequate electronic properties allows the complete oxidation and mineralization of harmful organic compounds such as phenol using UV or visible light irradiation is in particular an important goal of the AOP. Although TiO₂ and ZnO semiconductors are the most known photocatalysts reported in the literature for the AOP (Sobczynski et al., 2004; Guo et al., 2006; Parida et al., 2010), many efforts have been focused on exploring innovative alternatives, particularly the development of effective composites for the photooxidation reactions. In this way it has been recently reported the use of layered double hydroxides (LDH) as photocatalysts for environmental remediation (Cavani et al., 1991; Bravo-Suárez et al., 2004; Xiang et al., 2014) a special attention has been devoted to ZnAl–La (Tzompantzi et al., 2011) and Zn/(Al, Fe, Cr, Co or Sn) (Seftel et al., 2008a, 2008b; Zhao et al., 2011; Mohapatra and Parida, 2012; Parida and Mohapatra, 2012; He et al., 2015a) composites. These solids are not traditional semiconductors and the charge transfer from oxygen

atoms to the metal cations (M²⁺ or M³⁺) is reported as the responsible of its photoactivity (Mohapatra and Parida, 2012). The charge transfer leads to an effective charge separation of the electron–hole pairs, where the holes react with water to form •OH radicals, whereas the electrons react with the dissolved oxygen to form superoxide radicals (O₂^{•−}). These radicals are well known as the oxidizing species that carry out the photodegradation of phenolic compounds (Tzompantzi et al., 2011; Zhao et al., 2011) as well as azo dyes (Rhodamine B, Methyl Violet, and Methyl Orange) on LDH (Seftel et al., 2008a, 2008b; Mohapatra and Parida, 2012; Parida and Mohapatra, 2012). In most of the cases, the LDH are annealed in the intervals from 300 to 600 °C to form mixed metal oxides (MMOs) like ZnO–ZnAl₂O₄ (Zhao et al., 2011), MgO/ZnO/In₂O₃ (Xiang et al., 2013) or ZnO/SnO₂ (Seftel et al., 2008b), where the electron–hole recombination is decreased and its photoactivity improved. Layered double hydroxides (LDH) are materials obtained from a partial substitution of divalent (M²⁺) by trivalent (M³⁺) cations in a Brucite structure (Mg(OH)₂), adopting the formula [M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂]^{x+}[A^{n−}_{x/n}][−]·nH₂O, where A^{n−} are the compensation anions like NO₃[−], SO₄^{2−}, Cl[−], CO₃^{2−}, and OH[−] that are intercalated in the interlayer space (Cavani et al., 1991; Bravo-Suárez et al., 2004). However, it has been reported that is possible to synthesize LDH with insertion of tetravalent (M⁴⁺) cations (Das and Samal, 2004). The insertion of Ti⁴⁺ cations into ZnAl (Sahu et al., 2013) and MgAl LDH structures (Mendoza-Damián et al., 2013), as well as Sn⁴⁺ cations into MgAl (Velu et al., 1999; Tong et al., 2010) and ZnAl LDH (Seftel et al.,

* Corresponding author.

E-mail address: zyanya_8@hotmail.com (G. Mendoza-Damián).

¹ CONACYT Research Fellow.

2008c) have successfully achieved, generating ternary LDH where the hydroxylation, textural, morphological and opto-electronic properties of the annealed materials are very different to the binary LDH. In our knowledge, ZnAl LDH structures intercalated with carbonate ions and modified with Sn^{4+} cations have not been studied for the photocatalytic degradation of organic compounds. In this way, the purpose of the present work is to study the effect of SnO_2 content on the $[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8]^{2+}[(\text{CO}_3)^{2-}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ LDH photocatalytic properties prepared in one step. For comparison purpose a SnO_2 -ZnAl LDH sample was synthesized by impregnation method (0.3 mol% of Sn^{4+}). The synthesized composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis diffuse reflectance (UV-Vis-DR), infrared (FTIR) and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopies, scanning electron microscopy (SEM) and high resolution-TEM (HRTEM), electron dispersed X-ray (EDX) and atomic absorption spectroscopy (AAS). The photocatalytic activity of these composites was studied in the phenol photodegradation with UV irradiation and the mineralization was followed by total organic carbon (TOC) analysis. The $\bullet\text{OH}$ radical generation was determined for the selected composite by the fluorescence of hydroxylated terephthalic acid. The possible photodegradation mechanism of phenol was discussed.

2. Experimental

2.1. Synthesis of SnO_2 -ZnAl composites LDH

SnO_2 -ZnAl LDH were synthesized in one step by the co-precipitation method using $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fermont, 99%) and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 98%) solutions as metallic precursors. The amount of the solutions containing zinc or aluminum was adjusted to obtain a constant $\text{Zn} / (\text{Al}_{1-x} + \text{Sn}_x) = 3/1$ molar ratio and a variable Sn_x content (0.1, 0.2, 0.3 and 0.4 mol%). The mixed solution was heated at 70 °C under continuous stirring during 4 h, and then an aqueous solution of urea (NH_2CONH_2) with a molar ratio $\text{NO}_3^-/\text{urea} = 2$ was added in order to carry out the hydrolysis at $\text{pH } 9.0 \pm 0.5$. The mixed solution was then kept under reflux at 95 °C during 36 h. The precipitated solid was filtered and washed with distilled water at 90 °C. Finally the obtained solids were dried at 100 °C overnight. The labeling of different LDH composites was referred as ZA-SnX, where the X represents the Sn^{4+} content. In separate reactions, ZnAl LDH and SnO_2 bulk were synthesized in a similar way, following the above procedure and labeling as ZA and SnO_2 , respectively.

2.2. Synthesis of SnO_2 -ZnAl^{imp} LDH

First one, the metallic precursors of Zn and Al were dissolved in aqueous solution, then the mixed solution was heated to 70 °C under continuous stirring during 4 h, and an aqueous solution of urea was added in order to carry out the hydrolysis at $\text{pH } 9.0 \pm 0.5$. After 6 h once the ZnAl LDH is formed, appropriate amount of a SnCl_4 solution was added (0.3 mol%), and then it was put under reflux at 95 °C for 36 h. The sample was filtered, washed, dried and labeled as ZA-Sn3^{imp}.

2.3. Characterization

X-ray powder diffraction of the LDH was obtained at room temperature using a Bruker D2 PASHER with a lynx eye detector diffractometer. Diffraction patterns were acquired between 8 and 65°, 2 θ , with a step of 0.01° s⁻¹, and using a $\text{CuK}\alpha$ source ($\lambda = 0.154$ nm). The identification of the diffraction peaks from the XRD patterns was carried out using the JCPDS database. The lattice parameters were estimated using the Bragg Law. The characteristic vibrations of the materials were determined by using a FTIR Affinity-1 Shimadzu spectrophotometer equipped with an attenuate total reflectance ATR accessory. Diffuse reflectance UV-Vis spectra of the samples were analyzed from 190 to 800 nm by using a VARIAN Cary-100 spectrophotometer, equipment

with integration sphere and using BaSO_4 as reference blank. The morphological characterization of the selected LDH samples was performed in a low vacuum scanning electron microscope (LVSEM) JEOL JSM-6610LV at 20 kV, equipped with an energy dispersive X-ray spectroscope (EDX, INCAX-act-Oxford). The absorption atomic spectrometry-flame of Al, Sn and Zn, were determined using a Perkin Elmer AANALYST-700 atomic absorption spectrometer. The detection of the metals was performed at specific wavelengths for each element, Al: 396.1 nm, Sn: 284.0 nm, and Zn: 213.9 nm, using mono-elemental hollow-cathode lamps. Three calibration curves were performed with 5 different concentrations of each element. The linear correlation coefficient was higher than 0.997 in all the cases.

The X-ray photoelectron analysis (XPS) was carried out using a Thermo K-Alpha photoelectron spectrometer equipped with a monochromatic Al X-ray source (1486.6 eV). The samples were deposited on a conducting scotch tape and studied without any pretreatment. The spot size of the XPS source on the sample was 400 μm . The base pressure of the analysis chamber was 10^{-9} mbar, a beam of Ar ions was applied to the samples to reduce the electrostatic charges, it increased the pressure up to 10^{-7} mbar in which the analysis was performed. The samples were located in Al tapes on stainless steel sample holders, which remained in a pre-analysis chamber for approximately 1 h at 10^{-3} mbar before entering the analysis chamber. The step energy of the survey mode was 1 eV, but in the C1s, O1s, Al2p, Zn2p and Sn3d orbital scans, the energy step was adjusted to obtain approximately 600 points per each distribution. This means energy steps between 0.09 and 0.03 eV, depending on the element and the energetic region. The Au4f_{7/2} energy peak at 84.0 ± 0.1 eV and the Ag3d_{5/2} XPS line position (368.22 eV) are used to calibrate the BE scale of the spectrometer. The high resolution electron microscopy (HRTEM) was performed in a JEOL 2100F electron microscope, fitted with a GATAN double tilt goniometer stage ($\pm 22^\circ$). Further the FFT of HRTEM image analysis was performed with Digital Micrograph software program.

2.4. Photocatalytic evaluations

The photocatalytic activity of the SnO_2 -ZnAl LDH composites was evaluated in the photodegradation of phenol in aqueous solution. A solution with 40 ppm concentration (4.2×10^{-4} mol/L) of phenol in de-ionized water was prepared and bubbled in airflow at 1 mL s^{-1} for 12 h. Then 200 mL of the aerated solution and 0.2 g (1 g/L) of the photocatalyst powder were put into a batch-type built-in-house glass reactor (250 mL). The reaction mixture was stirred at 700 rpm under airflow (1 mL s^{-1}) for 1 h under dark and then an aliquot of the suspension was taken in order to determine the adsorption phenomena. Afterwards, the suspension was irradiated with an UV light Pen-Ray UV power lamp with a wavelength of 254 nm ($I_0 = 4.4 \text{ mW cm}^{-2}$), which was immersed in the solution and protected by a quartz tube. The concentration of phenol was followed by measuring its maximum absorption band ($\lambda = 269$ nm) using a VARIAN CARY 100 spectrophotometer. Aliquots of the irradiated solution at short intervals were taken during 120–300 min of reaction. Additionally, phenol photodegradation was carried out in the absence of photocatalyst (photolysis). In these experimental conditions, the photocatalyst absorb 27 times more UV light than the phenol, due to that the optical density of the phenol at 254 nm is 0.25 (at 40 ppm) and for the photocatalyst is 6.8 (for 1 g/L).

The amount of total organic carbon present in the irradiated solution was determined with a TOC-V CSH/CSN Shimadzu Analyzer. The kinetic parameters (k and $t_{1/2}$) were obtained considering a pseudo first order reaction.

2.5. $\bullet\text{OH}$ radical determination

Fluorescence spectra of 2-hydroxyterephthalic acid were measured on a SCINCO fluorescence spectrometer FS-2. The $\bullet\text{OH}$ radical generated by the material semiconductor in absence of the phenol was evaluated

by using the following procedure: terephthalic acid (TA) (5×10^{-4} M) was dissolved in a water/NaOH solution (2×10^{-3} M). Then 200 mg of photocatalysts was added and the suspension was stirred for 60 min under dark condition. After it was irradiated by a UV light Pen-Ray lamp with a wavelength of 254 nm ($I_0 = 4.4 \text{ mW cm}^{-2}$), during 10 min, and aliquots were taken each 2 min. The fluorescence emission spectra of the irradiated solution were analyzed by PL (excited at 320 nm).

3. Results and discussion

3.1. Structural analyses

The XRD patterns of the ZnAl LDH and SnO_2 -ZnAl LDH composites, Fig. 1, showed reflection of the planes (003), (006), (012), (015), (018), (110), and (113), which are characteristics of the typical ZnAl layered double hydroxide (LDH) structures with intercalated carbonate ions (Ahmed et al., 2011; Álvarez et al., 2013). For the SnO_2 bulk exhibit reflection at 2θ 26.7, 34.0 and 51.9° associated to the tetragonal structure of the SnO_2 nanocrystalline (Tong et al., 2010). These SnO_2 broad reflections can be observed in the SnO_2 -ZnAl LDH composites which increase with the Sn^{4+} content (Fig. 1). It is known that when Sn^{4+} cations are segregated as SnO_2 oxides over the lamellar structure of the ZnAl LDH, it loses crystallinity as a consequence (Velu et al., 1999; Intissar et al., 2006). XRD patterns of the ZA-Sn4 sample exhibited reflection at 12.9 , 33.4 and 36.4° , which were associated to the presence of $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ compound which have been reported as the precursor phase for the ZnAl LDH formation (Seftel et al., 2007; Zheng et al., 2009; Dimitriev et al., 2011; Koilraj and Srinivasan, 2011; Ahmed et al., 2012a, 2012b; Li et al., 2014; Liu et al., 2014). The formation of ZnAl LDH from $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ precursor was carried out by the same precipitation method and the XRD analysis (see Fig. S1) showed reflection characteristic of the typical ZnAl LDH, however, it presented additional reflection associated to the $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ precursor, indicating low transition of $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ precursor toward ZnAl LDH. Considering that the crystallization of the solid matrix is impeded by the segregation of one of the solid stabilized (Barrera et al., 2004), in

our cases for the ZA-Sn4 sample, the transition from the $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ precursor to ZnAl LDH structure was delayed due to the SnO_2 stabilization, which was segregated in the solid matrix due to the excess of SnO_2 . This segregation might cause low Sn^{4+} dispersion in the solid matrix. For the samples with low Sn^{4+} content (0.1, 0.2 and 0.3 mol%) only ZnAl LDH and SnO_2 were detected. However, the presence of this precursor in the rest of the samples cannot be ruled out, due to the presence of the reflection at 12.9° , 2θ .

The values of the lattice parameters of the LDH ("a" and "c", Table 1) were determined from the XRD patterns using the Bragg Law assuming a hexagonal stacking. The parameter value ($a = 3.07 \pm 0.001 \text{ \AA}$) for most of the LDH composites is close to the one reported for ZnAl LDH, whereas the parameter value "c" ($22.60 \pm 0.1 \text{ \AA}$) is reported in the intervals from 22.56 to 26.70 \AA (Seftel et al., 2008a, 2008c; Koilraj and Srinivasan, 2011; Zhao et al., 2011; Sahu et al., 2013; Liu et al., 2014). Considering that the parameter $a = 2 \times d_{(110)}$ corresponds to the cation-cation distance within the Brucite layer, and the parameter $c = 3 \times d_{(003)}$ to its thickness, both parameters generally increase when Sn^{4+} cations are inserted into the lattice of the LDH structure due to a partial substitution of Al^{3+} by Sn^{4+} , forming a ternary LDH material (Velu et al., 1999; Tong et al., 2010). However, in our case the modification of the basal spacing parameter of the SnO_2 -ZnAl LDH composites is not observed, suggesting that part of the Sn^{4+} cations were preferentially segregated as SnO_2 highly dispersed in the LDH lamellar structure as was mentioned above in XRD section. The parameter "d" ($7.53 \pm 0.02 \text{ \AA}$, Table 1) depends on several factors, including anion size, extent of hydration, and the amount of interlayer anions, among others (Tong et al., 2010). The "d" values suggest that a similar amount of compensating CO_3^{2-} ions and water intercalated in the interlayer region (Ahmed et al., 2012a; Sahu et al., 2013) are retained in the LDH. The analogous size of the thickness of the Brucite layer, where the cavity size ($2.75 \pm 0.02 \text{ \AA}$) is independent on the Sn^{4+} contents, confirming that SnO_2 was preferentially found as well dispersed material in all the LDH structure.

3.2. FTIR spectroscopy studies

The FTIR spectra of the ZnAl LDH (ZA in Fig. 2) exhibit a broad vibration-band centered at 3405 cm^{-1} assigned to the stretching vibrations of adsorbed water and OH groups in the interlamellar LDH structure. The band centered at 1662 cm^{-1} is originated by the bending mode (δ -HOH) of interlayered water molecules (Ahmed et al., 2012a; Sahu et al., 2013). The vibrations bands at 1502 cm^{-1} are attributed to the adsorption of free CO_3^{2-} species or to the antisymmetric O—C—O stretching vibrations and related to the presence of the $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ compounds. This free CO_3^{2-} species have associated two weak vibration bands at around 1096 cm^{-1} and 835 cm^{-1} from the ν_1 symmetric and ν_2 out of plane mode, respectively. The strong signal at 1360 cm^{-1} is assigned to symmetric O—C—O stretching vibrations (ν_3 mode) of monodentated carbonate (CO_3^{2-}) species of the LDH interlayer structure $[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8]^{2+}[(\text{CO}_3)^{2-}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Seftel et al., 2007; Sahu et al., 2013; Liu et al., 2014). For all the SnO_2 -ZnAl LDH composites, the

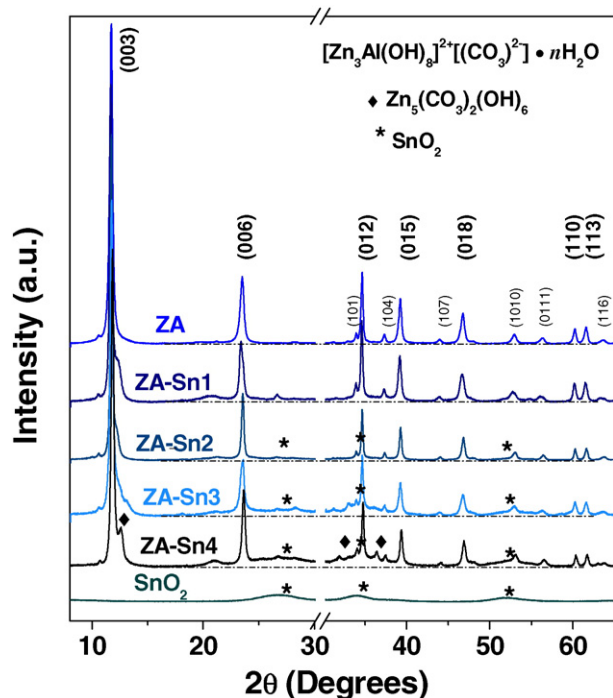


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of SnO_2 bulk, ZnAl and SnO_2 -ZnAl LDH composites with different Sn^{4+} content.

Table 1

Lattice parameter and band-gap energy of ZnAl LDH, SnO_2 -ZnAl LDH composites with different Sn^{4+} content and SnO_2 -ZnAl^{imp} impregnated.

Sample	Lattice parameter (\AA) ^a			Cavity	Band-gap (eV)
	$d_{(003)}$	$c = 3 \times d_{(003)}$	$a = 2 \times d_{(110)}$		
ZA	7.53	22.60	3.07	2.73	5.2
ZA-Sn1	7.57	22.70	3.07	2.77	4.3
ZA-Sn2	7.53	22.60	3.07	2.73	4.2
ZA-Sn3	7.52	22.56	3.07	2.72	4.2
ZA-Sn4	7.55	22.65	3.07	2.75	3.8, 3.3 ^a
ZA-Sn3 ^{imp}	7.50	22.51	3.07	2.70	3.9, 3.3 ^a

^a Determined by using Bragg law.

^a Band-gap energy of the ZnO.

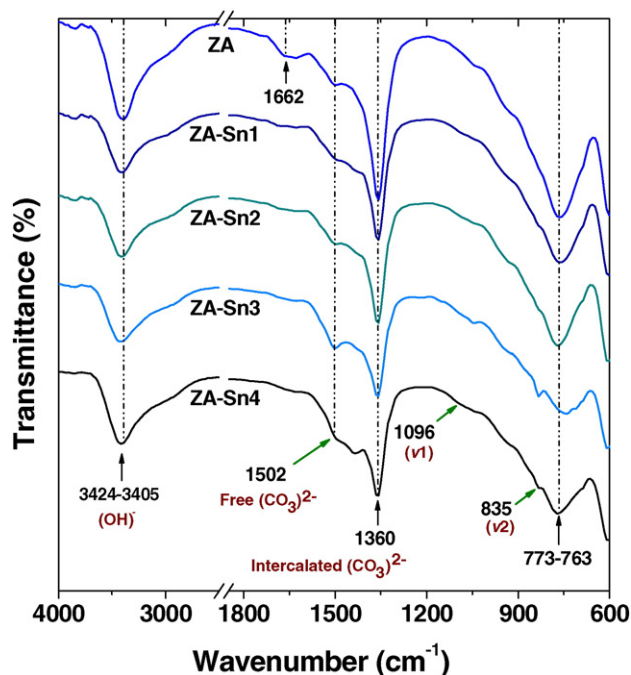


Fig. 2. FTIR spectrum of ZnAl and SnO₂-ZnAl LDH composites with different Sn⁴⁺ content.

vibration band of the —OH group at 3405 cm⁻¹ was slightly shifted to 3424 cm⁻¹ as the Sn⁴⁺ content was increased, suggesting an increasing in the interactions of the —OH vibration bonds with the LDH interlayer structure. The vibration band (1502 cm⁻¹) related to the free CO₃²⁻ species increases in intensity, whereas the vibration band (1360 cm⁻¹) that correspond to intercalated CO₃²⁻ species on the interlayer LDH structure decreases when the Sn⁴⁺ content increases. The relative concentration of each CO₃²⁻ species (Table 2), determined by the integrating area under the curve of each intensity, confirms this behavior. In addition, it is observed that the relative concentration of interlayered water molecules (δ -HOH) is also decreased. Summarizing, low amounts of zinc carbonate precursor is formed in the composite at low Sn⁴⁺ content, it was evidenced in the LDH composite with 0.4 mol% of Sn⁴⁺. Finally, for all samples, the vibration band at 773 cm⁻¹ is characteristic of the translation mode of Al—OH (Seftel et al., 2007; Liu et al., 2014).

3.3. Morphology, structural and composition analyses

SEM, TEM and HRTEM images of the selected ZA samples are shown in Fig. 3a, b and c, respectively. For the ZnAl LDH, the SEM and TEM image exhibits the formation of laminar structures with sheets-like morphology with different orientations and heterogeneous sizes from 50 to 200 nm, including superimposed conglomerates. The TEM image also indicates the thin nature of the ZnAl-LDH sheets. This kind of morphology has been reported for ZnAl LDH with a Zn/Al ratio of 3 (Ahmed et al., 2012b; Liu et al., 2014). The FFT pattern from the HRTEM image of

the highlighted nanoparticle in the marked region by a white line (Fig. 3c), exhibits lattice fringes that can be indexed to hexagonal structures, indicating that material corresponds to highly crystalline LDH (Zhao et al., 2010). For the ZA-Sn3 composite, when the SnO₂ is one step formed together with ZnAl LDH, the morphology of the flakes or sheets-like is distorted or fully destroyed to an amorphous or conglomerated particles (Fig. 3d and e). The TEM image shows a micrograph with clearness and darkness zones more or less homogeneous, indicating homogeneous small particle size (about of 50 nm) but some particles have larger thickness. The corresponding FFT pattern in the marked region by a white line and white circle (Fig. 3f), exhibit two lattice fringes that can be indexed to hexagonal structures of the LDH and the rutile crystal structures of SnO₂ highly crystalline (Peché-Herrero et al., 2014). Thus the HRTEM image clearly reveals the on step formation of heterostructures SnO₂-ZnAl within the LDH interface (composites-type), which would have facilitated to carry out electron transfer process in the interface and would increase the photocatalytic activity (Peché-Herrero et al., 2014). In the case for ZA-Sn4, despite that the heterostructure SnO₂-ZnAl is formed (Fig. 3h), the TEM image (Fig. 3g) exhibits both sheet and rod-like morphology, where the rod-particle is characteristic of the SnO₂ formation, suggesting that part of SnO₂ was segregated.

In order to confirm the distribution of SnO₂ within the ZnAl LDH material, elemental analysis using EDX elemental mapping was conducted for the ZA-Sn3 and ZA-Sn4 sample. These materials include the elements O, Zn and Al (not shown) but the EDX elemental mappings of ZA-Sn3 from a selected area (Fig. 3i) shows that the SnO₂ is dispersed and uniformly distributed in all the materials, whereas for the ZA-Sn4 sample, confirms that the SnO₂ is poorly dispersed (Fig. 3j), indicating that it was segregated.

According to the analysis by atomic absorption spectroscopy (AAS), the molar ratio Zn/(Al + Sn) (Table 3) is lesser than that obtained for the ZnAl LDH, suggesting that the molar ratio was affected by Sn⁴⁺ content. The mol% of Sn⁴⁺ for the LDH composites at low Sn⁴⁺ contents (0.1–0.3) was almost closer to the theoretical value. However, for the ZA-Sn4 sample, the mol% of Sn⁴⁺ (Table 3) was lower to the theoretical value, despite that the reflection peaks of SnO₂ was increased (Fig. 1), it was due to the inhomogeneous distribution. So, the optimal value of Sn⁴⁺ for the incorporation into ZnAl LDH material could be 0.3 mol%.

3.4. Surface analysis by XPS

The surface chemical composition of the ZA, ZA-Sn3 and ZA-Sn4 sample was determined by XPS. The survey spectrum (Fig. 4) for ZnAl LDH showed emissions of Al, Zn and O elements. The binding energy for Al2p at 74.2 eV is associated to an aluminum hydroxide species Al(OH)_n (Solis-Maldonado et al., 2014). The binding energy of Zn3d, Zn3p, Zn3s, Zn2p_{3/2} and Zn2p_{1/2} and the asymmetric Auger lines (ZnL₃M₄₅M₄₅), confirm the presence of Zn element in the LDH. The Auger signals positioned at higher energy peak (499.2 eV) is ascribed to the bonding of Zn—OH (Arkhipushkin et al., 2014). The high resolution XPS spectrum of oxygen show asymmetric shoulder peak which indicate that there are several chemical states depending on the binding energies. Thus, O1s spectrum peak is deconvoluted into four peaks centered at 530.9, 531.7, 532.2 and 533.2 eV. The first peak is attributed to bonding metal-oxygen (M—O—M) like ZnO, while the peak at 531.7 eV is ascribed to metal-hydroxyl groups or water molecule coordinated to metal cations (M—OH, M—O—CR) (Cottineau et al., 2014; He et al., 2015b). The peak at 532.2 is related to oxygen from OC—R bonds and the last peak is due to the adsorbed hydroxyl groups (Celebioglu et al., 2014).

The survey spectrum (Fig. 4) for SnO₂-ZA LDH composites showed additional emissions of Sn elements, where the high resolution XPS spectrum of Sn3d exhibited two symmetric peaks at 486.7 eV and at 495.2 eV, corresponding to Sn3d_{5/2} and to Sn3d_{3/2}, respectively, although this last peak is overlapped with the Auger signal of Zn²⁺

Table 2
Relative concentration of the —OH and CO₃²⁻ species for all the samples.

Sample	Relative concentration (%) ^a			
	—OH	δ -HOH	Free (CO ₃) ²⁻	Intercalated (CO ₃) ²⁻
ZA	63.66	4.99	6.48	24.85
ZA-Sn1	60.45	3.68	0.00	35.86
ZA-Sn2	61.89	3.33	7.64	27.12
ZA-Sn3	62.15	2.40	11.31	24.13
ZA-Sn4	65.36	1.73	16.96	15.94

^a Determined by integration of the area under the curve of the intensity.

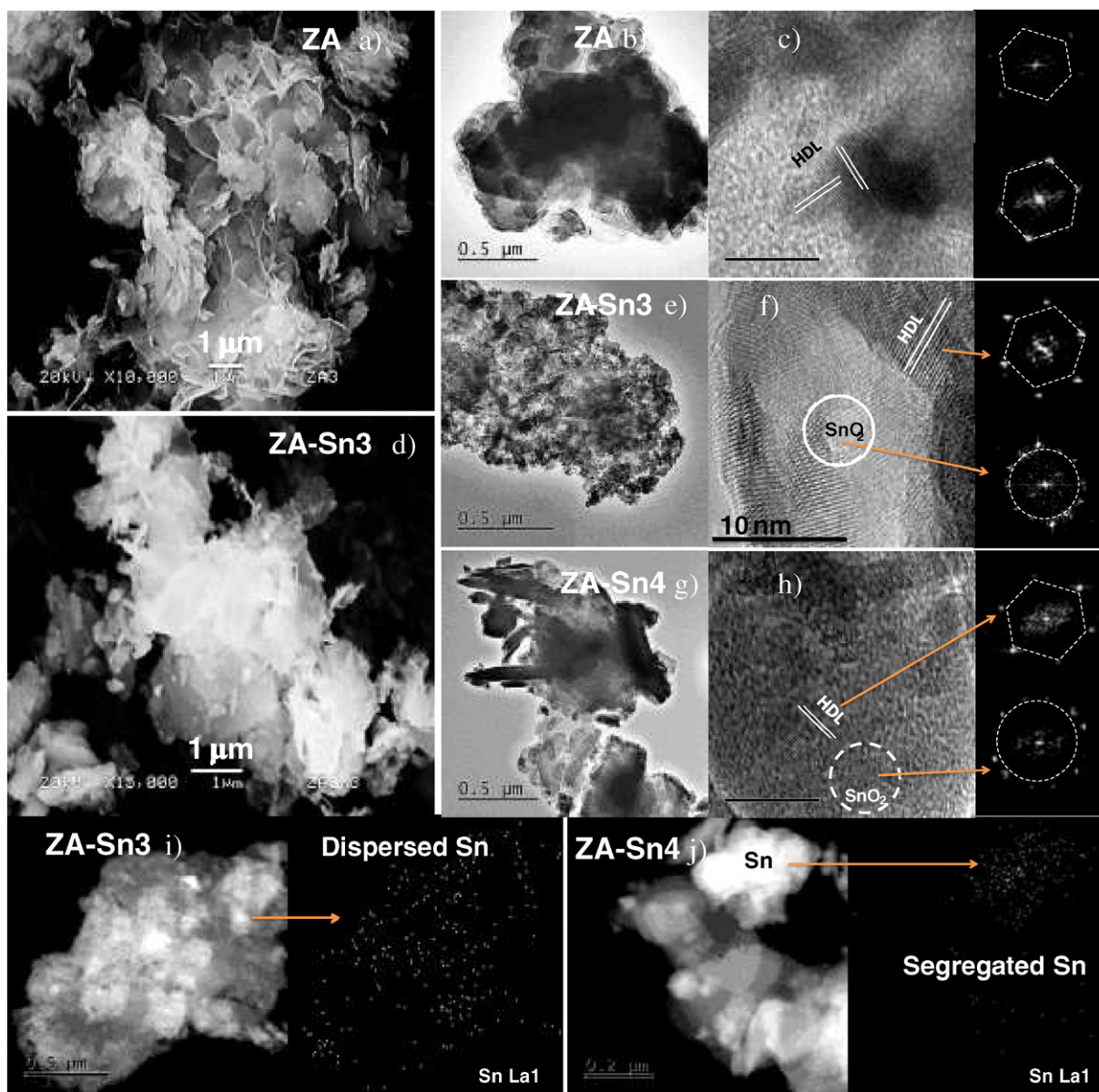


Fig. 3. SEM (a, d), TEM (b, e) and HRTEM (c, f) of ZA LDH and ZA-Sn3 composite, respectively and TEM (g) and HRTEM (h) of ZA-Sn4 composite. EDX elemental mapping for ZA-Sn3 (i) and ZA-Sn4 (j).

(LMM). The spin-orbit splitting of 8.5 eV indicates the presence of Sn^{4+} cations, which is in agreement to that reported for SnO_2 (Jia et al., 2014). The high resolution XPS spectrum of oxygen for the composite was different. For the ZA-Sn3 composite, the oxygen spectrum peak is deconvoluted into two peaks associated to bonding metal-oxygen and

metal-OH groups, but for ZA-Sn4, the oxygen spectrum peak is additionally deconvoluted into the OC-R bonds and to the adsorbed OH groups present in the LDH.

3.5. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy

The UV-Vis diffuse reflectance spectrum for the ZnAl LDH shows an absorption band at 210–240 nm (Fig. 5) related to the band gap energy of 5.2 eV. According to the literature, this absorption edge is due to the electronic transition of ZnAl LDH from the O2p state to the metal ns or np levels ($n = 4$ for Zn and $n = 3$ for Al) (Seftel et al., 2008a, 2008b; Ahmed et al., 2011). For the SnO_2 bulk dried at 100 °C, it exhibits an absorption band at 262 nm corresponding to hexacoordinated Sn^{4+} ions (Seftel et al., 2008c) associated to the band gap energy of 3.7 eV (see Fig. S2). For the SnO_2 -ZnAl LDH composites, additional to the absorption band at 215 nm which corresponds to the electronic transition of ZnAl LDH, these spectra exhibit a new absorption band appeared at 254 nm, which increases as the Sn^{4+} was loaded at the ZnAl LDH. This increasing absorption is related to the presence of SnO_2 crystallites,

Table 3

Data of atomic composition, molar ratio of $\text{Zn}/(\text{Al} + \text{Sn})$ and $(\text{Al} + \text{Sn})$ for the ZnAl LDH and SnO_2 -ZnAl LDH composites with different Sn^{4+} content.

Sample	Atomic composition [*] (wt.%)			$\text{Zn}/(\text{Al} + \text{Sn})$ molar ratio ^a	$(\text{Al} + \text{Sn})$ mol% ^a	
	Zn^{2+}	Al^{3+}	Sn^{4+}		Al^{3+}	Sn^{4+}
ZA	43.48	7.37	0.00	2.43	1.00	0.00
ZA-Sn1	40.10	6.57	2.93	2.29	0.91	0.09
ZA-Sn2	35.23	6.80	5.21	1.82	0.85	0.15
ZA-Sn3	35.14	4.54	7.04	2.36	0.74	0.26
ZA-Sn4	34.37	4.98	6.62	2.19	0.77	0.23

^{*} Determined by atomic absorption spectroscopic.

^a Experimental calculations.

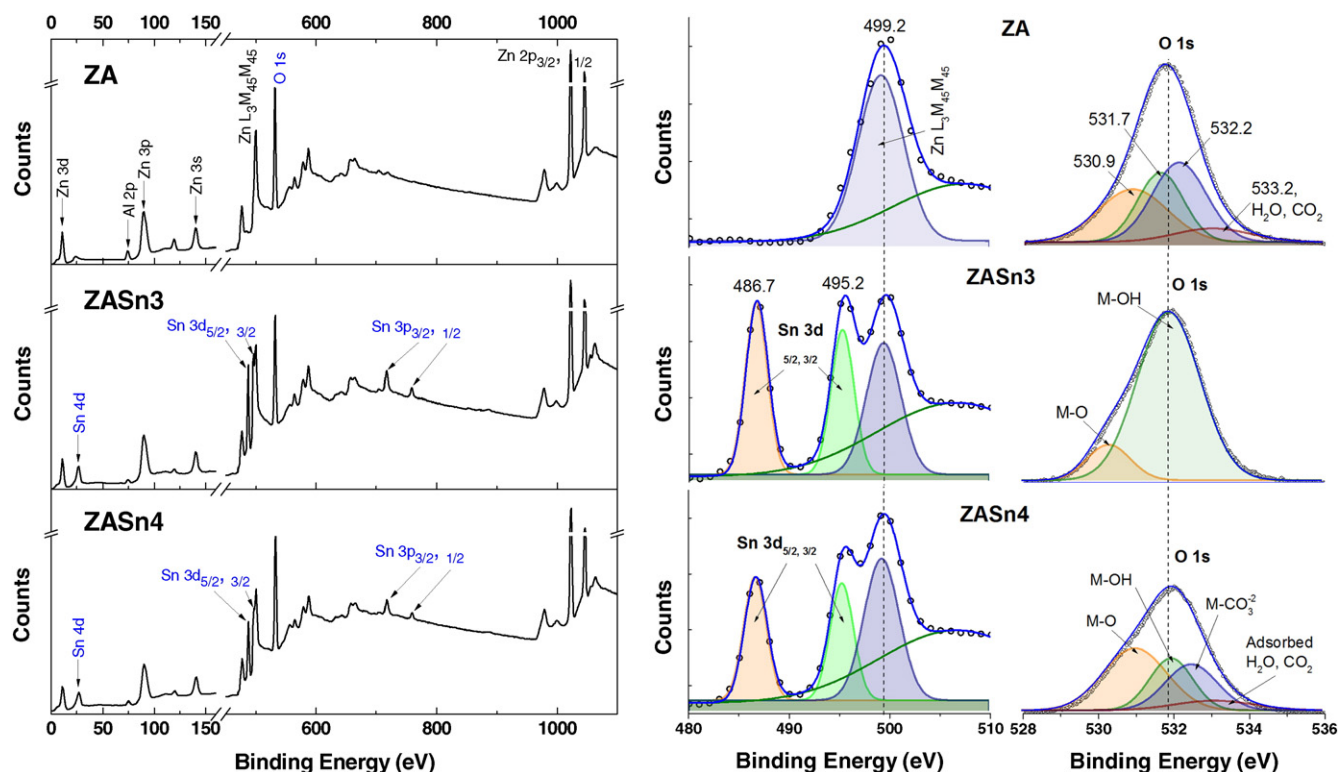


Fig. 4. XPS spectra for the ZA LDH, ZA-Sn3 and ZA-Sn4 composites with respective high resolution spectra of Sn3d and O1s.

however, for the LDH composites at low Sn^{4+} contents, the observed blue-shift absorption, associated to the band gap energy between 4.2 and 4.3 eV (Table 1), may be attributed to the effect of the small crystal size of SnO_2 (Yao et al., 2014).

In opposite, for the ZA-Sn4 composite (high Sn^{4+} content), one additional broad band (310–360 nm) centered mainly at 354 nm was detected, which was associated to band gap energy of 3.3 eV. Considering that when ZA-Sn4 sample was dried at 200 °C, ZnO nanocrystalline was

detected by XRD, being more evident when it was annealed at 450 °C (Fig. S3a) and its optical absorption exhibited the band at 354 nm, which was increased in the sample containing more crystalline ZnO (sample at 450 °C, Fig. S3b). The presence of the ZnO in the ZnAl LDH at Zn/Al of 3–4 molar ratio, has been observed with a simple drying at 85 and 120 °C (Patzkó et al., 2005), and it has been assigned to the band gap energy of 3.5 eV (Ahmed et al., 2012b). Therefore the absorption band at 354 nm in the ZA-Sn4 composite dried at 100 °C may be due to the presence of the crystalline ZnO (Seftel et al., 2008a) despite that it was not possible to be detected by XRD due to the limit of detection. The small traces of $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ precursor does not affect the optical-electronic property in ZA-Sn4 composite because of the electronic transition of the precursor appearing at 196 nm (see Fig. S4), which is similar to that of ZnAl-LDH.

3.6. Characterization of SnO_2 -ZnAl^{imp} LDH

The XRD patterns of the SnO_2 -ZnAl^{imp} LDH composite obtained by the SnO_2 impregnation, Fig. 6a, showed reflection of the main planes characteristics of the typical ZnAl LDH structures with intercalated carbonate ions. In addition, the impregnated sample exhibited reflection corresponding to the formed $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ compounds. SnO_2 was not observed, it could be due to the SnO_2 is well dispersed on the lamellar surface or because the crystallite size is smaller than the limit of detection (Bowering et al., 2007). The values of the lattice parameters (“a”, “c” and “d”, Table 1) are close to the one reported for ZnAl LDH.

The UV-Vis diffuse reflectance spectrum (Fig. 6b) shows an absorption band at 218 and 254 nm associated to the band gap energy of 4.0 eV, which are assigned to the presence of crystalline SnO_2 . Additionally, it exhibits an absorption band at 354 nm, which was previously related to the presence of ZnO (see Fig. S3b). The FTIR spectra (Fig. 6c) showed the vibration bands at 3448, 1502, 1360 and 763 cm^{-1} assigned to stretching vibrations of adsorbed water in the interlamellar LDH structure, of free CO_3^{2-} species, of monodentated CO_3^{2-} species of the interlayer of the LDH structure and of the translation mode of Al-OH.

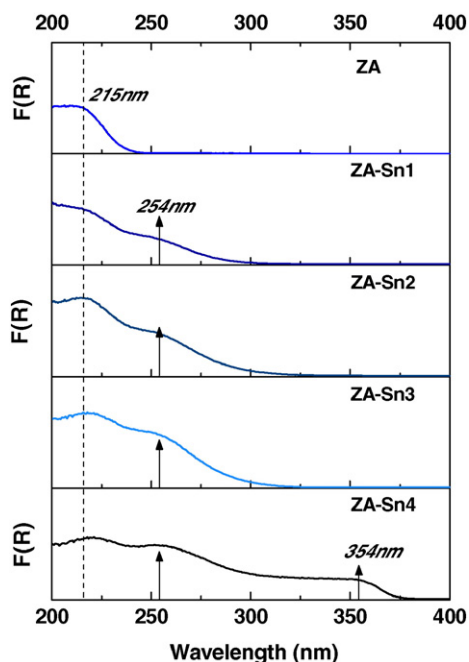


Fig. 5. UV-Vis diffuse reflectance spectrum of ZnAl and SnO_2 -ZnAl LDH composites with different Sn^{4+} content.

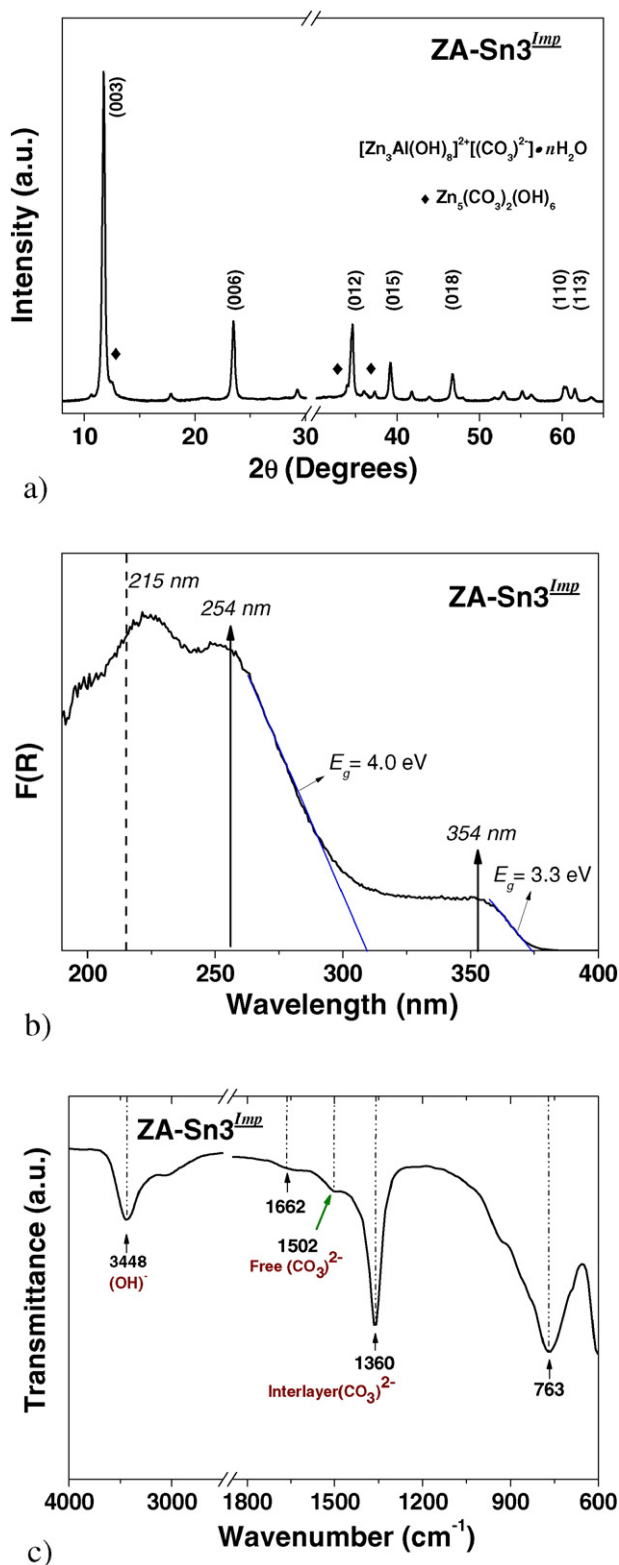


Fig. 6. a) X-ray diffraction patterns, b) UV-Vis diffuse reflectance spectra and c) FTIR spectra of ZnAl LDH impregnated with 0.3 mol% of Sn⁴⁺.

3.7. Photocatalytic activities

The UV-Vis absorbance spectra of the phenol adsorption and photodegradation as time progressed (Fig. S5a) for the selected ZA-Sn3 photocatalysts, show that during the adsorption step in dark

condition, the phenol was not adsorbed (dashed line), however during the UV-irradiation step, the absorption bands at 220 and 269 nm, corresponding to aromatic ring and phenol group, respectively, were drastically reduced in 120 min. An additional small absorption band at 280 nm was observed during the photodegradation reaction indicating the formation of intermediates (Su et al., 2012) which were totally mineralized after 120 min of irradiation. The rest of the samples showed the same tendency, so, during the UV irradiation step, the bands corresponding to phenol were reduced in along irradiation time. Previous studies showed that the photodegradation of phenol by using SnO₂ bulk was negligible (Mendoza-Damián et al., 2015).

The profile of the kinetic reaction (Fig. S5b) can be adjusted to a pseudo first order reaction ($\ln(C_0/C) = kt$). The experimental data of the each sample including the TiO₂ as a reference were fitted to the equation above and the value of the rate constant, k , was summarized in Table 4. The calculated rate constant for TiO₂-P25 was $4.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $2.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for ZA and $9.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for ZA-Sn3 photocatalysts in the phenol photodegradation, showing that the ZA-Sn3 solid is the most active photocatalyst. The low photoactivity of ZnAl LDH in the phenol photodegradation can be due to low absorptivity in the UV region, however, it has been related to the presence of the Zn(OH)₂ and ZnO (Patzkó et al., 2005). For the ZA-Sn3 sample its photoactivity is four times more active than unmodified ZnAl LDH and twice more active than the one obtained for the reference photocatalysts TiO₂-P25 (Fig. 7a). This result suggests that when the SnO₂ is one step formed together with ZnAl LDH, the formed heterostructure has a positive effect on the photocatalytic properties, may be due to the UV absorption capacity and to the enhanced efficiency of the electron-hole charge separation. This finding showed correlation with UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy results and the spectrum emission of the UV lamp at 254 nm. In opposite for the ZA-Sn4 photocatalyst, despite of its UV absorption capacity, the presence of small traces of nanocrystalline ZnO and the SnO₂ segregated produces a negative effect on its photocatalytic activity.

The ZA-Sn3^{Imp} photocatalyst showed low activity ($3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) in the phenol photodegradation. Despite of that, the UV absorption capacity was extended by the SnO₂ impregnation, the low activity was probably due to the SnO₂ dispersed only on the LDH surface, where the LDH act as support without the heterostructure formation. In this case, the UV-activated SnO₂ is capable to photogenerate the e^-/h^+ pairs, however, the separation of these charges was not achieved. Therefore, the SnO₂ formed together with ZnAl LDH structure in one step forming a heterostructure resulted better than the impregnated SnO₂, producing a synergistic effect between the SnO₂ and ZnAl LDH and facilitating the electron transfer process at the interface.

The TOC analysis of the irradiated solution was performed in order to get complementary information of the degree of mineralization achieved by the photocatalysts (Fig. 7b). It can be seen that a correlation between the photodegradation of phenol and its total mineralization was reached, and the ZA-Sn3 photocatalyst achieved up to 91% of phenol mineralization within 120 min of reaction.

Table 4

Kinetic parameters (k and $t_{1/2}$) and TOC analyses for the photocatalysts evaluated in the photodegradation of phenol.

Sample	k ($\times 10^{-3}$) (min^{-1}) ^a	$t_{1/2}$ (min)	Mineralization (%) ^b
ZA	2.36	293.71	21.15
ZA-Sn1	5.41	128.12	63.66
ZA-Sn2	6.51	106.47	82.03
ZA-Sn3	9.75	71.09	90.98
ZA-Sn4	7.01	98.88	60.61
TiO ₂ -P25	4.23	163.86	29.24
ZA-Sn3 ^{Imp}	3.48	199.18	13.58

^a Determined by using spectroscopy UV-Vis data.

^b Determined by using TOC data.

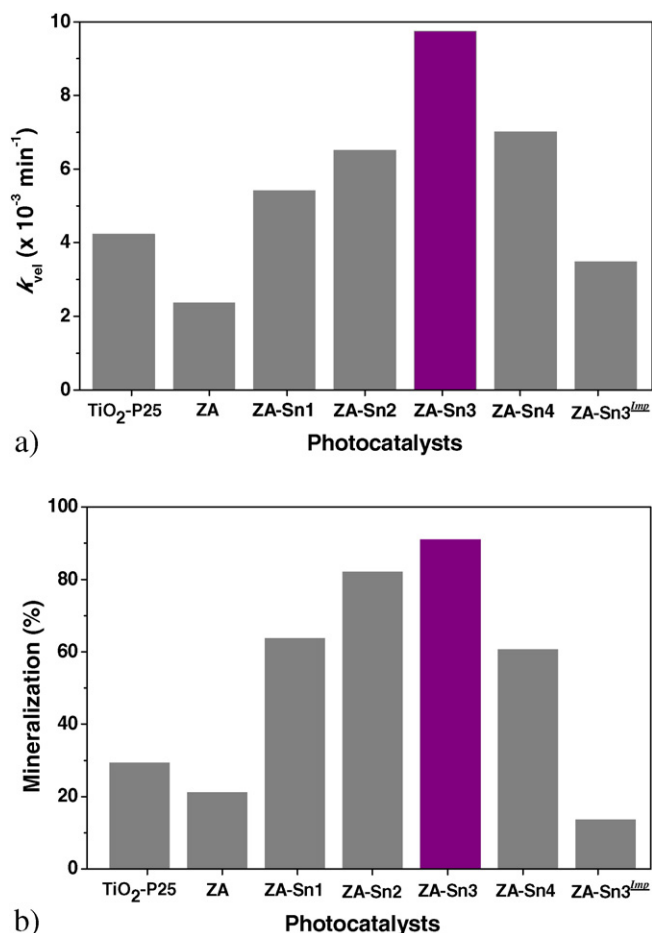


Fig. 7. a) Apparent pseudo first order rate constant for the photodegradation of phenol and b) percent of mineralization determined by TOC analysis of ZnAl, SnO₂-ZnAl LDH photocatalysts and ZnAl LDH impregnated with SnO₂, including TiO₂-P25 as reference catalyst.

3.8. Formation of •OH radical

To explore the mechanism of phenol photodegradation, the formation of active hydroxyl radicals (•OH) upon irradiation was monitored, which is typically considered as the most important

oxidative intermediate in photocatalytic reactions. This formed •OH radical was trapped by terephthalic acid, producing fluorescence of the 2-hydroxyterephthalic acid, which is detected by its emission at around 425 nm (Milan-Segovia et al., 2007). As shown in Fig. 8a, the fluorescence signals associated to the formation of 2-hydroxy terephthalic acid generated by using the ZA-Sn3 LDH photocatalyst in absence of phenol, greatly increases as the time progress during the first 10 min. The linear relationship between fluorescence intensity and irradiation time (Fig. 8b) can be related to the rate of •OH radical generation, where the generation rate (448 M min⁻¹) for the ZnAl LDH solid is so low like that of the photolysis (331 M min⁻¹) but when LDH contains 0.3 mol% of Sn⁴⁺ dispersed in all the LDH structure, the rate of radical generation (1854 M min⁻¹) increases up to 4.1 times more than the ZnAl LDH unmodified sample. Considering that the optical density of ZA-Sn3 composite at 254 nm is 6.8, by using 200 mg of mass the UV absorption is 27 times more than for the phenol (0.25) and as a consequence that amount of •OH radical that could be generated by the phenol is negligible. This result suggests that the oxidation processes of the phenol molecule follow the known mechanism via the •2OH radical generation.

3.9. Mechanism of reaction

When the ZnAl LDH dried at 100 °C (intercalated with carbonate ions) was irradiated by UV light, •OH radicals were poorly photogenerated since of ZnAl LDH cannot be fully activated (Fig. 9a), giving a low photocatalytic activity like the one obtained by photolysis. In opposite, when small crystallites of SnO₂ are formed together with the ZnAl LDH structure in one step, the UV absorption capacity of the ZnAl LDH is extended, achieving a synergistic effect between them and as a consequence the more e⁻/h⁺ pair charge can be photogenerated and separated. Increasing the Sn⁴⁺ contents up to 0.3 mol%, the e⁻/h⁺ pair generation was achieved (Fig. 9b), allowing the formation of more •OH radicals reacting with the organic phenolic compound. In opposite, when 0.3 mol% of Sn⁴⁺ was impregnated on the ZnAl LDH surface (ZA-Sn3^{imp}), the synergistic effect was not achieved.

4. Conclusions

Composites of SnO₂-ZnAl LDH were successfully synthesized by co-precipitation in one step, obtaining an optimal value of the Sn⁴⁺ content of 0.3 mol%. The SnO₂ formed together with ZnAl LDH structure forms a

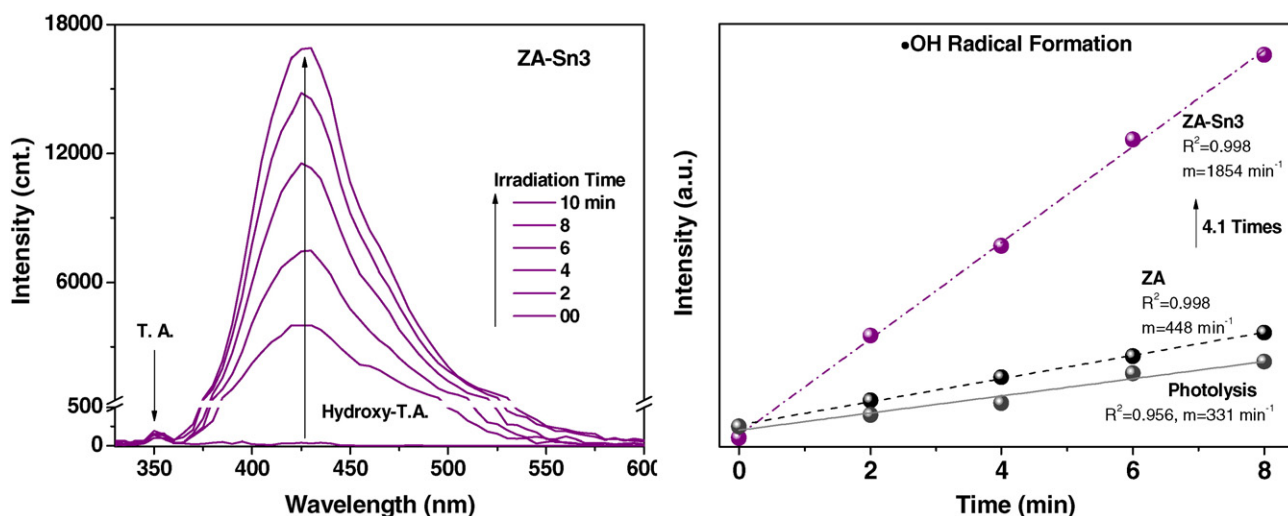


Fig. 8. a) Fluorescence spectrum of hydroxyl terephthalic acid during the irradiation of ZA-Sn3 composite and b) profile of the lineal rate of •OH radical formation for the selected photocatalyst in the absence of phenol.

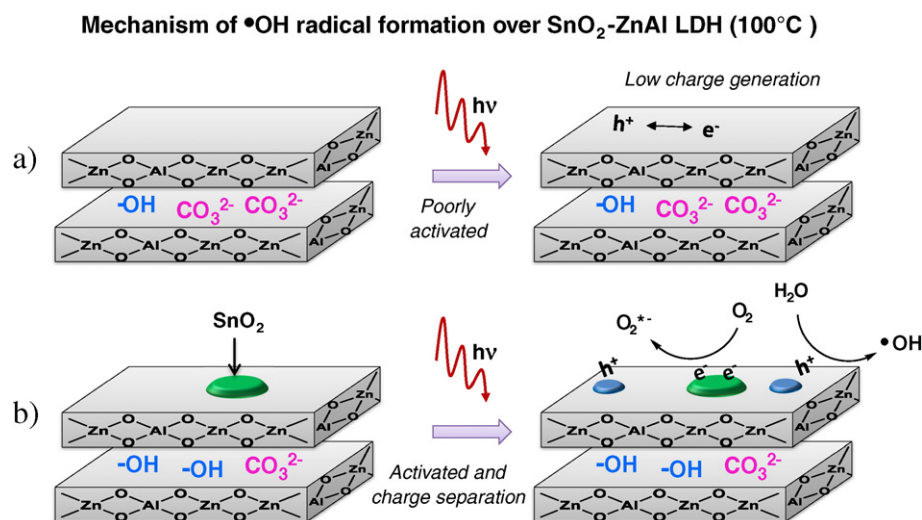


Fig. 9. Schematic representation of the mechanism of $\bullet\text{OH}$ radical formation over $\text{SnO}_2\text{-ZnAl LDH}$ composite.

heterostructured material, where the small crystallite of SnO_2 is dispersed in all the LDH matrix. High SnO_2 contents (0.4 mol%) cannot be fully dispersed on the LDH structure and as a consequence the segregated SnO_2 delayed the crystallization of the $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ precursor towards the ZnAl LDH final. The dried $\text{SnO}_2\text{-ZnAl LDH}$ composite with 0.3 mol% of Sn^{4+} , exhibited the highest photocatalytic activity compared to the ZnAl LDH impregnated with SnO_2 , and it was even more active than the $\text{TiO}_2\text{-P25}$ as reference. Its high photocatalytic activity was related to the absorption capacity in the UV region and to the synergistic effect of the heterostructured formed between SnO_2 and ZnAl LDH, improving the (e^-/h^+) pair generation and separation.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support provided by CONACyT (Project 154994). Guadalupe Mendoza Damián would like to thank CONACyT for a scholarship granted (scholarship number: 252087). The authors would like to acknowledge to Ing. Elías Acosta León for the atomic absorption analysis and PhD. Alma Mireya Arrieta Castañeda from UAM-Iztapalapa for the HRTEM and EDX analysis.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.007>.

References

- Ahmed, N., Shibata, Y., Taniguchi, T., Izumi, Y., 2011. Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides. *J. Catal.* 279, 123–135.
- Ahmed, A.A.A., Talib, Z.A., Hussein, M.Z., 2012a. Thermal, optical and dielectric properties of Zn–Al layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 56, 68–76.
- Ahmed, A.A.A., Talib, Z.A., Hussein, M.Z., Zakaria, A., 2012b. Zn–Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: preparation, characterization, optical and dielectric properties. *J. Solid State Chem.* 191, 271–278.
- Álvarez, M.G., Chimentão, R.J., Barrabés, N., Föttinger, K., Gispert-Guirado, F., Kleymenov, E., Tichit, D., Medina, F., 2013. Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction. *Appl. Clay Sci.* 83–84, 1–11.
- Arkhipushkin, I.A., Pronin, Y.E., Vesely, S.S., Kazansky, L.P., 2014. Electrochemical and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole nanolayers on zinc and copper surface. *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 3 (2), 78–88.
- Barrera, M.C., Viniegra, M., Escobar, J., Vrinat, M., de los Reyes, J.A., Murrieta, F., García, J., 2004. Highly active MoS_2 on wide-pore $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ mixed oxides. *Catal. Today* 98, 131–139.
- Bowering, N., Croston, D., Harrison, P.G., Walker, G.S., 2007. Silver modified Degussa P25 for the photocatalytic removal of nitric oxide. *Int. J. Photogr.* 2007, 1–8.
- Bravo-Suárez, J.J., Páez-Mozo, E.A., Oyama, S.T., 2004. Microtextural properties of layered double hydroxides: a theoretical and structural model. *Microporous Mesoporous Mater.* 67, 1–17.
- Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A., 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11, 173–301.
- Celebioglu, A., Vempati, S., Ozgit-Akgun, C., Biyikliab, N., Uyar, T., 2014. Water-soluble non-polymeric electrospun cyclodextrin nanofiber template for the synthesis of metal oxide tubes by atomic layer deposition. *RSC Adv.* 4, 61698–61705.
- Cottineau, T., Rouet, A., Fernandez, V., Brohana, L., Richard-Plouet, M., 2014. Intermediate band in the gap of photosensitive hybrid gel based on titanium oxide: role of coordinated ligands during photoreduction. *J. Mater. Chem. A* 2, 11499–11508.
- Das, N., Samal, A., 2004. Synthesis, characterisation and rehydration behavior of titanium (IV) containing hydrotalcite like compounds. *Microporous Mesoporous Mater.* 72, 219–225.
- Dimitriev, Y., Gancheva, M., Iordanova, R., 2011. Synthesis of ZnO by mechanochemical decomposition of zinc carbonate hydroxide. *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy.* 46, 243–248.
- Guo, Z., Ma, R., Li, G., 2006. Degradation of phenol by nanomaterial TiO_2 in wastewater. *Chem. Eng. J.* 119, 55–59.
- He, W., Wang, R., Zhang, L., Zhu, J., Xiang, X., Lia, F., 2015a. Enhanced photoelectrochemical water oxidation on a BiVO_4 photoanode modified with multifunctional layered double hydroxide nanowalls. *J. Mater. Chem. A* 3, 17977–17982.
- He, W., Yang, Y., Wang, L., Yang, J., Xiang, X., Yan, D., Li, F., 2015b. Photoelectrochemical water oxidation efficiency of a core/shell array photoanode enhanced by a dual suppression strategy. *ChemSusChem* 8, 1568–1576.
- Herrmann, J.-M., 2010a. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl. Catal. B Environ.* 99, 461–468.
- Herrmann, J.-M., 2010b. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216, 85–93.
- Intissar, M., Malherbe, F., Prévot, V., Leroux, F., 2006. Evidences of segregated SnO_2 type nanoparticles coating layered double hydroxide at moderate temperature. *J. Colloid Interf. Sc.* 299, 747–753.
- Jia, T., Chen, J., Deng, Z., Fu, F., Zhao, J., Wang, X., Long, F., 2014. Facile synthesis of Zn-doped SnO_2 dendrite-built hierarchical cube-like architectures and their application in lithium storage. *Mater. Sc. Engin. B* 189, 32–37.
- Koilraj, P., Srinivasan, K., 2011. High sorptive removal of borate from aqueous solution using calcined ZnAl layered double hydroxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 6943–6951.
- Li, Z., Yang, B., Zhang, S., Wang, B., Xue, B., 2014. A novel approach to hierarchical sphere-like ZnAl-layered double hydroxides and their enhanced adsorption capability. *J. Mater. Chem. A* 2, 10202–10210.
- Liu, J., Song, J., Xiao, H., Zhang, L., Qin, Y., Liu, D., Hou, W., Du, N., 2014. Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. *Powder Technol.* 253, 41–45.
- Mendoza-Damián, G., Tzompantzi, F., Mantilla, A., Lartundo-Rojas, L., 2013. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed mixedoxides catalysts obtained from layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 263P, 67–72.
- Mendoza-Damián, G., Hernández-Gordillo, A., Tzompantzi, F., Gómez, R., 2015. Photocatalytic degradation of phenol using $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ mixed oxide. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15, 7258–7261.
- Milan-Segovia, N., Wang, Y., Cannon, F.S., Voigt, R.C., James, C., Furness, J., 2007. Comparison of hydroxyl radical generation for various advanced oxidation combinations as applied to foundries. *Ozone Sci. Eng.* 29, 461–471.

- Mohapatra, L., Parida, K., 2012. Zn–Cr layered double hydroxide: visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Sep. Purif. Technol.* 91, 73–80.
- Parida, K.M., Mohapatra, L., 2012. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: a novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chem. Eng. J.* 179, 131–139.
- Parida, K.M., Dash, S.S., Das, D.P., 2010. Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods. *J. Colloid Interface Sci.* 298–2, 787–793.
- Patzkó, A., Kun, R., Hornok, V., Dékány, I., Engelhardt, T., Schall, N., 2005. ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 265, 64–72.
- Peche-Herrero, M.A., Maestre, D., Ramírez-Castellanos, J., Cremades, A., Piqueras, J., González-Calbet, J.M., 2014. The controlled transition-metal doping of SnO₂ nanoparticles with tunable luminescence. *CrystEngComm* 16, 2969–2976.
- Sahu, R.K., Mohanta, B.S., Das, N.N., 2013. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxides derived from ZnAlTi ternary layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. Solids* 74, 1263–1270.
- Seftel, E.M., Popovici, E., Podeb, V., Bandur, G., 2007. Synthesis, characterization and thermal behavior of hydroxalite-type Mg_xZn_yAl. *Rev. Roum. Chim.* 52 (11), 1033–1037.
- Seftel, E.M., Popovici, E., Mertens, M., Witte, K.D., Tendeloo, G.V., Cool, P., Vansant, E.F., 2008a. Zn–Al layered double hydroxides: synthesis, characterization and photocatalytic application. *Microporous Mesoporous Mater.* 113, 296–304.
- Seftel, E.M., Popovici, E., Mertens, M., Stefaniak, E.A., Grieken, R.V., Cool, P., Vansant, E.F., 2008b. Sn^{IV}-containing layered double hydroxides as precursors for nano-sized ZnO/SnO₂ photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 84, 699–705.
- Seftel, E.M., Popovici, E., Mertens, M., Cool, P., Vansant, E.F., 2008c. Infrared and Raman spectroscopic study of Sn-containing Zn/Al-layered double hydroxides. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 10, 3477–3481.
- Sobczynski, A., Duczmal, L., Zmudzinski, W., 2004. Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. *J. Mol. Catal. A Chem.* 213, 225–230.
- Solis-Maldonado, C., Rivera De la Rosa, J., Lucio-Ortiz, C., Hernández-Ramírez, A., Castillón-Barraza, F., Valente, J.S., 2014. Low concentration Fe-doped alumina catalysts using sol–gel and impregnation methods: the synthesis, characterization and catalytic performance during the combustion of trichloroethylene. *Materials* 7, 2062–2086.
- Su, R., Tiruvalam, R., He, Q., Dimitratos, N., Kesavan, L., Hammond, C., Lopez-Sanchez, J.A., Bechstein, R., Kiely, C.J., Hutchings, G.J., Besenbacher, F., 2012. Promotion of phenol photodecomposition over TiO₂ using Au, Pd, and Au–Pd nanoparticles. *ACS Nano* 6, 6284–6292.
- Tong, D.S., Zhou, C.H., Li, M.Y., Yu, W.H., Beltramini, J., Lin, C.X., Xu, Z.P., 2010. Structure and catalytic properties of Sn-containing layered double hydroxides synthesized in the presence of dodecylsulfate and dodecylamine. *Appl. Clay Sc.* 48, 569–574.
- Tzompantzi, F., Mantilla, A., Bañuelos, F., Fernández, J.L., Gómez, R., 2011. Improved Photocatalytic degradation of phenolic compounds with ZnAl mixed oxides obtained from LDH materials. *Top. Catal.* 54, 257–263.
- Velu, S., Suzuki, K., Osaka, T., Ohashi, F., Tomura, S., 1999. Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxides and their evolution to mixed oxides. *Mater. Res. Bull.* 34, 1707–1717.
- Xiang, X., Xie, L., Li, Z., Li, F., 2013. Ternary MgO/ZnO/In₂O₃ heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* 221, 222–229.
- Xiang, X., Li, F., Huang, Z., 2014. Recent advances in layered double hydroxide-based materials as versatile photocatalysts. *Rev. Adv. Sci. Eng.* 3, 158–171.
- Yao, L., Zhang, Y.C., Li, J., Chen, Y., 2014. Photocatalytic properties of SnS₂/SnO₂ nanocomposite prepared by thermal oxidation of SnS₂ nanoparticles in air. *Sep. Purif. Technol.* 122, 1–5.
- Zhao, X., Zhang, F., Xu, S., Evans, D., Duan, X., 2010. From layered double hydroxides to ZnO-based mixed metal oxides by thermal decomposition: transformation mechanism and UV-blocking properties of the product. *Chem. Mater.* 22, 3933–3942.
- Zhao, X., Wang, L., Xu, X., Lei, X., Xu, S., Zhang, F., 2011. Fabrication and photocatalytic properties of novel ZnO/ZnAl₂O₄ nanocomposite with ZnAl₂O₄ dispersed inside ZnO network. *Mater. Interf. Electrochem. Phen.* 58, 573–582.
- Zheng, L., Zheng, Y., Chen, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K., Zhu, J., 2009. Network structured SnO₂/ZnO heterojunction nanocatalyst with high photocatalytic activity. *Inorg. Chem.* 48, 1819–1825.