“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN
QUÍMICA Y EL PROCESO DE SÍNTESIS EN LAS
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE HIDRÓXIDOS
DOBLES LAMINARES Y SUS DERIVADOS”

T E S I S

Para obtener el grado de:

Doctora en Ciencias e Ingeniería de Materiales

Presenta

M. en C. e I. Julia Elena Prince Flores

Asesora Interna:

Dra. Ana Marisela Maubert Franco

Universidad Autónoma Metropolitana-A

Asesor Externo:

Dr. Jaime Sánchez Valente

Instituto Mexicano del Petróleo

México, D. F., Diciembre 2014

Agradecimientos

Al Dr. Jaime Sánchez Valente, por el tiempo que invirtió en apoyarme en mi formación, por su paciencia y sus consejos.

A la Dra. Ana Marisela Maubert Franco, por todo el apoyo.

A la UAM-Azcapotzalco, por toda mi formación académica

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por la facilidad de utilizar sus instalaciones.

A los grupos de investigación de la UAM-Iztapalapa y UAM-Azcapotzalco, sin cuya colaboración no se habría logrado tener un trabajo integral.

Al CONACyT, por las becas otorgadas para mis estudios de posgrado.

A todas aquellas personas que estuvieron conmigo a lo largo de este proceso.

Índice

RESUMEN	8
ABSTRACT	11
JUSTIFICACIÓN	13
OBJETIVOS	14
Objetivo General	14
Objetivos Específicos	14
METAS	15
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	16
1.1. Antecedentes Históricos	16
1.2. Propiedades Estructurales	17
1.3. Aplicaciones de los LDHs	21
1.4. Métodos de Síntesis	25
1.4.1. Métodos de Coprecipitación	25
1.4.2. Hidrólisis de urea	27
1.4.3. Síntesis a partir de óxidos	27
1.4.4. Método sol-gel	28
1.4.5. Otros métodos	34
CAPÍTULO II. EXPERIMENTAL	39

2.1. Síntesis por coprecipitación	39
2.2. Síntesis a partir de óxidos	40
2.3 Síntesis sol-gel	40
2.4. Preparación de los catalizadores	41
2.4.1. Fotocatalizadores CeO ₂ /MgAl	41
2.4.2. Catalizadores Básicos MgAl-OH	42
2.5. Pruebas de adsorción, catalísis y fotocatalísis	43
2.5.1. Adsorción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético	43
2.5.2. Degradación fotocatalítica de 2,4-D, fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol	43
2.5.3. Cianoetilación de metanol y 2-propanol	44
2.6. Técnicas de Caracterización	44
<u>CAPÍTULO III. SÓLIDOS CON PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS</u>	<u>49</u>
3.1. Introducción	49
3.2 Óxidos Mixtos Semiconductores Derivados de LDHs MgZnAl y su Aplicación en la Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Acuosos	50
3.2.1. Caracterización de LDHs Mg(Zn)Al	51
3.2.2. Adsorción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético	53
3.2.3. Degradación fotocatalítica de ácido 2,4-D	56
3.2.4. Caracterización de los sólidos posterior a la adsorción y la degradación fotocatalítica de ácido 2,4-diclorofenoxiacético	58
3.2.3. Degradación fotocatalítica de fenol	60
3.3. Óxidos Mixtos Semiconductores Derivados de LDHs Sintetizados a partir de Óxidos y su Aplicación en la Degradación Fotocatalítica de Derivados Fenólicos	62
3.3.1. Caracterización de los catalizadores	64
3.3.2. Pruebas de degradación fotocatalítica	70

3.4. Óxidos Mixtos Semiconductores Derivados de LDHs Zn(Ga)Al y su Aplicación en la Degradación Fotocatalítica de Fenol	79
3.4.1. Caracterización de los sólidos	79
3.4.2. Pruebas fotocatalíticas	87
<u>CAPÍTULO IV. PROPIEDADES ÁCIDO-BASE DE LDHs MGAL</u>	<u>96</u>
4.1. Introducción	96
4.2. Caracterización de LDHs MgAl	98
4.2.1. LDHs MgAl frescos	98
4.2.2. Descomposición térmica de LDHs MgAl	100
4.2.3. LDHs MgAl activados	102
4.3. Cianoetilación de metanol y 2-propanol	110
4.3.1. Mecanismo de reacción	110
4.3.2. Influencia de la relación molar Mg/Al	111
4.3.3. Influencia del tiempo de rehidratación	113
<u>CAPÍTULO V. LDHs SINTETIZADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL</u>	<u>119</u>
5.1. Introducción	119
5.2. Intercalación de aniones en LDHs MgAl	120
5.2.1. Síntesis directa	121
5.2.2. Intercambio aniónico	127
5.3. Películas delgadas de LDHs	136
<u>CONCLUSIONES GENERALES</u>	<u>142</u>
<u>APÉNDICE I. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS</u>	<u>145</u>

APÉNDICE II.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS **147**

1. Difracción de rayos X	147
2. Microscopia electrónica	150
2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM).	150
2.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	152
3. Análisis térmicos	154
3.1. Análisis térmico gravimétrico (TGA)	155
3.2. Análisis térmico diferencial (DTA)	155
4. Adsorción-Desorción de N₂	156
5. Espectroscopia de infrarrojo	164
6. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	166
7. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	167
8. Espectrometría de Emisión Atómica	170

Resumen

El presente trabajo resume diversos estudios realizados sobre la familia de materiales conocida como hidróxidos dobles laminares (LDHs por sus siglas en inglés) con el fin de entender y modular sus propiedades fisicoquímicas. Como se detalla en el Capítulo I, los LDHs son un amplio conjunto de materiales con una estructura común y una gran diversidad de posibles composiciones químicas que se resumen en la fórmula general: $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2] A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$. Asimismo, los productos de calcinación de los LDHs son soluciones sólidas del tipo óxido mixto que presentan generalmente elevadas áreas específicas e interacciones sinérgicas entre sus componentes. Dado que es posible introducir en la estructura diversos cationes como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , entre otros, los LDHs y sus productos de calcinación pueden poseer, por ejemplo, propiedades ácido-base y/o semiconductoras.

La síntesis de LDHs se llevó a cabo por tres distintos métodos: coprecipitación, a partir de óxidos y el método sol-gel. Cada uno de estos métodos presenta sus ventajas: el método de coprecipitación es sencillo a escala laboratorio; el método de óxidos fue diseñado para la síntesis a escala industrial de estos materiales, dado que es económico y amigable al ambiente; y el método sol-gel ofrece la posibilidad de preparar películas delgadas de LDH.

En el Capítulo III se presenta la caracterización de LDHs, y sus respectivos óxidos mixtos, con propiedades semiconductoras. Se demuestra que es posible obtener materiales con energías de banda prohibida similares a las de la titania, uno de los semiconductores más estudiados. Asimismo, es posible modular las energías de banda prohibida a través de la composición química de los precursores LDH, ya sea mediante la introducción de cationes como Zn^{2+} y Ga^{3+} en las láminas o por el depósito de óxidos como el CeO_2 en el sólido. Los LDHs de Mg, Zn y Al son capaces tanto de adsorber como de fotodegradar contaminantes de tipo ácido; se muestra el ejemplo del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, un pesticida ampliamente utilizado en el mundo. Asimismo, se comprueba la posibilidad de degradar contaminantes acuosos, tales como el fenol y clorofenoles, utilizando como fotocatalizadores los óxidos mixtos derivados de LDHs multimetálicas. El porcentaje de degradación es muy superior al mostrado por la titania Degussa P25 tomado como referencia. Estos materiales presentan diversas ventajas sobre otros semiconductores actualmente bajo estudio por diversos grupos de investigación. Las soluciones sólidas obtenidas por la calcinación de LDHs pueden considerarse como un óxido metálico dopado,

donde los dopantes ocupan posiciones fijas dentro de la estructura y por tanto la síntesis es fácilmente reproducible, contrario a lo que ocurre por otros métodos de dopaje, que generalmente son muy sensibles a las condiciones experimentales empleadas y por ende difíciles de reproducir. Además, el sistema trabaja a condiciones naturales, no requiere acidificación ni agentes oxidantes o sacrificiales. El uso de LDHs y sus óxidos mixtos como semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas es un área aún poco explorada y con gran potencial.

Por otra parte, los LDHs de MgAl, han sido ampliamente estudiados como catalizadores básicos para diversas reacciones de importancia industrial. En el Capítulo IV se presenta una innovación al método de activación de catalizadores tipo meixnerita MgAl-OH, que consiste en la calcinación del LDH MgAl, seguido por rehidratación en un flujo de gas saturado de humedad. Se demuestra que la rehidratación a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduce considerablemente el tiempo invertido en el proceso, de 12 h promedio a temperatura ambiente, a tan sólo 0.5 h. Asimismo, se estudió la relación entre la fuerza básica y la relación molar Mg/Al (valor de x en la fórmula general) mediante la adsorción de cloroformo deuterado como molécula sonda, seguido por espectroscopia de infrarrojo. Se encontró, por un lado, que la fuerza básica disminuye conforme aumenta la relación molar Mg/Al. Por otra parte, se estudió el proceso de formación de sitios básicos de Brönsted por la hidratación de los sitios básicos de Lewis, encontrando que conforme se aumenta el tiempo de hidratación se forman progresivamente sitios con menor fuerza básica, hasta llegar al punto donde el agua en exceso envenena los sitios. La basicidad determinada por este método concuerda bien con los resultados obtenidos en la reacción de cianoetilación de metanol y 2-propanol, de conformidad con el mecanismo de reacción propuesto. Así, la fuerza básica puede ser modulada de acuerdo a las necesidades de una reacción catalítica específica.

Finalmente, se estudiaron los posibles métodos de intercalación de aniones en LDHs sintetizados por el método sol-gel, presentados en el Capítulo V. Se encontró que es posible cambiar la composición química de la región interlaminar de LDHs sol-gel por diversos métodos, logrando la intercalación de un tensoactivo zwitter-iónico de cadena larga, así como de distintos grupos alcoxi. En el caso de la intercalación por síntesis directa, se determinó que es preferible introducir la molécula al medio de reacción al inicio del proceso de síntesis, para permitir la formación de la estructura LDH alrededor del anión. En el caso de aniones de gran tamaño o con baja afinidad hacia las láminas cargadas positivamente, como es el caso del tensoactivo zwitter-iónico aquí estudiado, se requiere permitir un tiempo de añejamiento para lograr la apertura de las láminas y la intercalación total del anión. En

cambio, para reacciones de intercambio aniónico se requiere, además de una atmósfera inerte durante la síntesis, dar al LDH un tratamiento de cristalización y ordenamiento que permitirá la difusión de aniones con mayor facilidad. Igualmente, se sintetizaron LDHs multimetálicas por sol-gel y se depositaron exitosamente como películas delgadas sobre un sustrato de vidrio previamente recubierto con una película de ITO (indium tin oxide). Las películas son uniformes, estables y se encuentran bien adheridas al sustrato.

Abstract

This thesis presents a series of investigations related to the family of materials known as layered double hydroxides (LDHs), carried out with the intention of understanding and fine-tuning their physicochemical properties. As explained in Chapter I, LDHs are a broad family of materials with a common structure and a great diversity of possible chemical compositions, summarized by the general formula: $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2] A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$. Additionally, the calcination products of LDHs are mixed oxide solid solutions, which usually possess large specific surface areas and synergic interactions between components. It is possible to introduce in this structure diverse metal cations such as Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , among others. Therefore, LDHs and their calcination products may show, for example, acid-base and/or semiconducting properties.

Syntheses of materials were carried out by three different methods, each of them with their particular advantages. The coprecipitation of metal salts is quite simple for the laboratory scale. The second method is the oxide dispersion, which was designed for industrial production of LDHs, as it is both economic and environment-friendly. Thirdly, there is the sol-gel method, which affords the possibility of preparing LDH thin films.

Chapter III presents the studies carried out on LDHs, and mixed oxides derived thereof, with semiconducting properties. Results show that it is possible to obtain solids with band gap energies close to that of titania, one of the most widely studied semiconductors. Furthermore, it is possible to fine-tune the band gap energy of mixed oxides by the variation of the chemical composition of the parent LDH. For instance, cations such as Zn^{2+} or Ga^{3+} may be introduced in the layers, or oxides such as CeO_2 may be deposited over the solid. Mg-Zn-Al mixed oxides are capable both of adsorbing and photodegrading acidic contaminants; the example of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid is presented. Also, it is possible to degrade aqueous contaminants such as phenol and chlorophenols using as photocatalysts mixed oxides derived from multimetallic LDHs. Degradation efficiency is by far superior to that of titania Degussa P25, taken as reference. These solids have several advantages to other semiconductors presented in literature reports. For example, the solid solutions obtained by LDH calcination may be considered as a doped metal oxide, where the dopants occupy fixed positions in the structure and therefore their preparation is easily reproduced. Contrarily, other doping methods require the strictest control over

experimental conditions and their reproducibility may be complicated. Furthermore, this system works under natural conditions; it does not require acidification or addition of oxidants or sacrificial agents. The use of LDHs and their mixed oxides as semiconductors for photocatalytic applications is still a largely unexplored area with great potential.

Another application of LDHs, particularly those of Mg and Al, is as basic catalysts. Calcined solids possess Lewis basicity, while rehydration of these mixed oxides generates Brönsted basic sites. Chapter IV presents an innovation to the rehydration method, carried out in this case at $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, instead of room temperature as usual. This reduces the activation time from an average of 12 h to only 0.5 h. The relationship between basic strength and the Mg/Al molar ratio (represented by x in the general formula) was studied by adsorption of deuterated chloroform followed by infrared spectroscopy. Results show that basic strength is decreased as the Mg/Al molar ratio increases. Moreover, it was found that initial rehydration creates the sites with highest basic strength. Further rehydration produces sites with lower basic strength, up to the point where excess water becomes a poison to active sites. The conclusions derived from CDCl_3 adsorption correspond well to the catalytic activity observed for the cyanoethylation of methanol and 2-propanol, according to the proposed reaction mechanism. Thus, basic strength may be fine-tuned for the specific needs of a catalytic reaction.

Finally, different methodologies for the intercalation of anions in LDHs synthesized by sol-gel were studied (Chapter V). It is possible to intercalate a variety of anions and even a zwitter-ionic surfactant. By direct synthesis, it is preferable to add the intercalation molecule at the beginning of the synthetic procedure, allowing formation of the LDH structure around the anion. For a large molecule with low affinity to the positively charged layers, such as the zwitter-ionic surfactant, a certain ageing time must be given, to allow the separation of the layers in order to fit the surfactant. For anion-exchange reactions, the LDHs must have orderly stacked layers to permit appropriate diffusion of anions to and from the interlayer region. Additionally, multimetallic LDH thin films were successfully deposited over ITO (indium tin oxide) coated glass slides. Films were found to be uniform and well-adhered.

Justificación

Los hidróxidos dobles laminares constituyen una amplia familia de materiales, cuya versatilidad y diversidad de composiciones químicas permiten prever un vasto conjunto de aplicaciones tecnológicas en diversos campos. Entre ellos podemos citar la catálisis básica heterogénea, catálisis en reacciones de oxidación, como catalizadores bifuncionales RedOx, fotocatálisis para la mineralización de contaminantes en medio acuoso, la adsorción de especies aniónicas nocivas, la liberación controlada de fármacos, como nanoreservorios protectores de moléculas delicadas contra la oxidación y/o fotólisis, entre muchos otros.

Por lo anterior, el estudio de la modulación de las propiedades fisicoquímicas de LDHs con diversas composiciones químicas, sintetizados por distintos métodos, representa un avance fundamental en la ciencia de materiales. Se anticipa la posibilidad de preparar materiales con propiedades optimizadas para una aplicación dada. Dichas propiedades pueden incluir la fuerza básica, las propiedades texturales, la semiconductividad, propiedades redox, etc. La aplicación de óxidos mixtos derivados de LDHs con propiedades semiconductoras en la mineralización fotocatalítica de contaminantes acuosos constituye una alternativa potencialmente viable para la eliminación de sustancias nocivas del medio ambiente.

Objetivos

Objetivo General

Modular las propiedades fisicoquímicas de hidróxidos dobles laminares y sus productos de calcinación mediante la variación de la composición química, tanto de las láminas como de la región interlaminar, el método de síntesis y los tratamientos post-síntesis.

Objetivos Específicos

- ♦ Sintetizar hidróxidos dobles laminares (LDHs) multimetálicos por tres distintos métodos: coprecipitación, a partir de óxidos y sol-gel.
- ♦ Caracterizar los LDHs multimetálicos y sus productos de calcinación para determinar el efecto de la composición química y el procedimiento de síntesis en las propiedades fisicoquímicas.
- ♦ Estudiar las propiedades semiconductoras de óxidos mixtos derivados de LDHs multimetálicos y su aplicación en la degradación fotocatalítica de contaminantes acuosos.
- ♦ Preparar y caracterizar películas delgadas de LDHs.
- ♦ Estudiar los mecanismos de intercalación de aniones por distintos métodos de síntesis y distintos procedimientos de intercalación, para modificar la composición de la región interlaminar.
- ♦ Caracterizar los LDHs con aniones intercalados.

Metas

- ♦ Obtener fases puras de LDHs multimetálicos por distintos métodos de preparación.
- ♦ Controlar las propiedades acido-básicas de los LDHs y sus derivados.
- ♦ Determinar las propiedades semiconductoras de distintos compuestos derivados de LDHs multimetálicos.
- ♦ Formar películas delgadas y diseñar sus propiedades.
- ♦ Determinar los parámetros principales en la intercalación de aniones interlaminares.

Capítulo I.

Antecedentes y Estado del Arte

1.1. Antecedentes Históricos

En 1842, en Snarum, Noruega, Hostetter descubrió por primera vez un mineral, que recibió el nombre de hidrotalcita (Figura 1.1).¹ Cerca de ese año, en 1840, se descubrió también un mineral llamado piroaurita, ya que éste al ser calentado presentaba cierta semejanza con el oro. La piroaurita fue identificada como un hidroxicarbonato de magnesio y hierro. Tiempo después, se descubrió que la hidrotalcita, la piroaurita, así como otros minerales, entre ellos la takovita, tienen la misma estructura. Se reconoció entonces que se trataba de una amplia familia de materiales con una gran variedad de posibles composiciones químicas, conocidos hoy en día como hidróxidos dobles laminares (*layered double hydroxides*, LDHs) (Tabla 1.1).

Figura 1.1. Fotografía del mineral hidrotalcita.

Tabla 1.1. Datos cristalográficos de minerales con estructura LDH.

Nombre común	Composición química	Sistema	Simetría	Grupo espacial	a (Å)	c (Å)
Hidrotalcita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Trigonal	3R	R-3m	3.054	22.81
Manasseita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonal	2H	P63/mmc	3.100	15.60
Piroaurita	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	Trigonal	3R	R-3m	3.109	23.41
Sjögrenita	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4.5H_2O$	Hexagonal	2H	P63/mmc	3.113	15.61
Stichtita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Trigonal	3R	R-3m	3.100	23.40
Barbetonita	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Hexagonal	2H	P63/mmc	3.100	15.60
Takovita	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot OH \cdot 4H_2O$	Trigonal	3R	R-3m	3.025	22.59
Reevesita	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Trigonal	3R	R-3m	3.080	22.77
Desautelcita	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	Trigonal	3R	R-3m	3.114	23.39

Manasse, en 1915, realizó diversos análisis sobre estos materiales y presentó por primera vez la fórmula exacta de la hidrotalcita: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$.² Se comprobó entonces que el CO_2 forma

parte de la estructura de un LDH y demostró que la hidrotalcita y la piroaurita son minerales análogos. Posteriormente, en 1942, Feitnecht reportó la síntesis de LDHs por el método de precipitación, adicionando una base a una solución que contenía los iones divalentes y trivalentes.^{3,4} Alrededor de 1967 se logró identificar correctamente la estructura laminar de los LDHs.^{5,6,7,8,9} En 1970 aparece la primera patente en la que se afirma que los LDHs podrían ser buenos precursores de catalizadores de hidrogenación.¹⁰ Los primeros trabajos científicos sobre los hidróxidos dobles laminares como catalizadores básicos aparecieron en 1971, por Miyata *et al.*¹¹

Dado que los patrones de difracción de rayos X de los LDHs son similares al mineral natural conocido como hidrotalcita, es común que sean llamados compuestos tipo hidrotalcita (HTs). De hecho, los términos: “hidróxidos dobles laminares”, “arcillas aniónicas”, y “compuestos tipo hidrotalcita” se utilizan de manera indistinta.

1.2. Propiedades Estructurales

La estructura de los LDHs es similar a la de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, donde el Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo (Figura 1.2).^a Los octaedros se unen por las aristas formando láminas, las cuales se encuentran apiladas y manteniéndose unidas entre sí por puentes de hidrógeno. Al reemplazar isomórficamente una fracción de los cationes divalentes es por cationes trivalentes de radio iónico similar al del Mg^{2+} , las láminas adquieren una carga positiva y se forma una estructura tipo LDH. La carga positiva es compensada por aniones que se sitúan en la región interlaminar, junto con moléculas de agua de hidratación (Figura 1.3).^{12,13,14}

Figura 1.2. Estructura de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.^a

Los LDHs se representan por la fórmula general: $[\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)} \text{M}^{\text{III}}_x (\text{OH})_2] \text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, misma que puede albergar una amplia variedad de composiciones químicas. Los cationes divalentes y trivalentes

^a Las representaciones cristalográficas de las Figuras 1.2 – 1.4 fueron dibujadas empleando el software VESTA: K. Momma, F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data” J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011).

pertenecen generalmente al tercer y cuarto periodo de la tabla periódica de los elementos. Así, el catión divalente puede ser, por ejemplo, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , entre otros. Mientras tanto, el catión trivalente puede ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , etc. Los radios iónicos de los cationes divalentes están en el rango 0.65-0.80 Å. Por su parte, los cationes trivalentes suelen tener un radio iónico entre 0.62-0.69 Å, con la notable excepción del Al^{3+} , cuyo radio iónico es de 0.54 Å. Asimismo, es posible también preparar LDHs ternarios, incluso cuaternarios, así como combinaciones monovalente-trivalente (tipo Li-Al)¹⁵ o divalente-tetravalente (Co-Ti).¹⁶

Por otra parte, el anión de carga n es representado por A^{n-} . Comúnmente se trata de aniones como $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, u halógenos tales como Cl^- o F^- , pero es importante destacar la posibilidad de intercalar una variedad de aniones orgánicos e inorgánicos con distintas funcionalidades. En la región interlaminar se sitúan también una cantidad variable de moléculas de agua de hidratación, denotadas por $m\text{H}_2\text{O}$ en la fórmula general.

Figura 1.3. Representación de la estructura de los Hidróxidos Dobles Laminares.^a

Capítulo I. Antecedentes y Estado del Arte

En esta misma fórmula, el valor de x representa el grado de sustitución de cationes trivalentes. Generalmente toma 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. Existe aún cierta controversia en este sentido, ya que se ha llegado a reportar la síntesis de LDHs Mg–Ga–CO₃ con x tan bajo como 0.07,¹⁶ y de hasta 0.5 en LDHs Fe²⁺–Fe³⁺.¹⁷ El límite superior de x generalmente se atribuye a la repulsión electrostática que se generaría entre dos metales trivalentes si estos fuesen primeros vecinos en una lámina, lo que sería inevitable para $x > 1/3$. Además, entre los aniones de compensación de carga habría también una repulsión electrostática al estar demasiado cercanos, lo que podría originar un colapso de la región interlamina.

Las láminas tipo brucita de los LDHs pueden tener distintos órdenes de apilamiento, dando lugar a una variedad de posibles politipos estructurales. Los sitios en el plano (110), esto es, en las láminas, pueden ser representados por A, B o C, relacionados entre sí por traslaciones en la red de (1/3, 2/3, 0) o (2/3, 1/3, 0). La localización de los huecos octaédricos ocupados por los cationes metálicos se puede describir, análogamente, por a, b o c. Entonces, una única lámina de tipo brucita se representa por AbC ya que, si los grupos hidroxilos ocupan sitios A y C, los cationes necesariamente ocuparán el sitio b. Esta abreviación AbC en ocasiones se simplifica a AC, pero conviene presentar la descripción completa para mayor claridad. Las láminas AbC pueden apilarse de distintas maneras. En términos generales, los politipos estructurales posibles se pueden clasificar por el número de láminas apiladas a lo largo del eje c de la celda unitaria.

Si los grupos OH opuestos de dos láminas adyacentes se localizan uno verticalmente encima del otro, por ejemplo ambos en sitios C, resulta un arreglo prismático trigonal (denotado por =). Si los hidróxidos están desplazados, por ejemplo si en una lámina ocupan un sitio C y en la lámina adyacente un sitio A o B, los seis grupos OH forman un arreglo octaédrico denotado por ~. De esta manera, la brucita quedaría denotada por ...AbC~AbC... o un apilamiento 1H, donde el 1 denota un politipo de una sola lámina y la H denota una secuencia de apilamiento con simetría hexagonal.

Bookin y Drits han desarrollado sistemáticamente todos los politipos posibles para las distintas secuencias de apilamiento.^{18,19,20} Existen tres diferentes politipos de dos láminas, cada uno de ellos con apilamiento hexagonal, los cuales se pueden denotar como sigue:

Existen nueve posibles politipos de tres láminas, dos de ellos con simetría romboédrica:

Mientras los siete restantes tienen simetría hexagonal:

Figura 1.4. Celda unitaria de un LDH con politipo 3R.

La identidad del politipo presente en una determinada muestra de LDH puede ser, en principio, determinada por el patrón de difracción de rayos X, aunque en muchos casos esto no es posible debido a la limitada información que se puede obtener de ellos. Por convención, los patrones de DRX de los politipos romboédricos se indexan basados en una celda unitaria hexagonal triple (Figura 1.4)

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 espaciado interlaminar. Se ha observado que el parámetro a obedece la ley de Vegard para las soluciones sólidas;²¹ esto es, varía con el radio iónico de los cationes presentes en la lámina y con las proporciones relativas de cada uno. Asimismo, el parámetro c dependerá del tamaño del anión

intercalado. De hecho, los LDHs 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 considerable 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 LDHs tiene características de los efectos de resonancia.²²

1.3. Aplicaciones de los LDHs

La amplia variedad de cationes metálicos divalentes y trivalentes que pueden introducirse en las láminas tipo brucita, además de la diversidad de aniones que pueden intercalarse en la región interlaminar, sin olvidar la posibilidad de variar la relación M^{2+}/M^{3+} , dan como resultado una gran familia de materiales con distintas propiedades fisicoquímicas, modulables a partir de la composición química. Estas características, así como su bajo costo y fácil reproducibilidad hacen posible diseñar materiales que satisfagan requisitos específicos. Asimismo, en los últimos años, se ha puesto un especial interés en el uso de los LDHs como anfitriones para especies aniónicas intercaladas, a fin de crear estructuras híbridas inorgánicas-orgánicas. Por lo tanto, los LDHs tienen aplicaciones no sólo como catalizadores y soportes catalíticos, sino también en medicina, bioquímica, como aditivos de polímeros, adsorbentes, etc.

La primera aplicación de los LDHs en la medicina fue como antiácido y como agente antipéptico (Figura 1.5).

Figura 1.5. LDH MgAl o hidrotalcita como antiácido

Además, se ha sugerido su uso para la eliminación de iones fosfato del fluido gastrointestinal para la prevención de la hiperfosfatemia. Otros estudios se han enfocado en la intercalación y liberación controlada de compuestos farmacéuticamente activos, ya que los LDHs presentan grandes ventajas como son: biocompatibilidad, variabilidad de composiciones químicas, habilidad para la intercalación de diversos aniones, y un carácter básico y modulable a partir de la composición química.²³ La región interlaminar de los LDHs actúa como un reservorio en el que se almacena la molécula, manteniendo su integridad y protegiéndola de la acción de la luz y el oxígeno. Después de su administración, el fármaco podría liberarse por intercambio aniónico o por la destrucción de la estructura laminar en un medio ácido. Algunos compuestos que han sido intercalados en los LDHs son: diclofenaco, gemfibrozil, ibuprofeno, naproxeno, vitamina A (ácido retinoico), vitamina C (ácido ascórbico) y vitamina E (tocoferol), por citar sólo algunos. Asimismo, se han intercalado también macromoléculas biológicas en LDHs Mg-Al, tales como ADN, adenosin trifosfato (ATP) y nucleótidos, donde la red anfitriona puede proteger a las delicadas biomoléculas,²⁴ formando nanocompositos con potencial de transporte y liberación de material genético a las células.^{13,14,25}

Las aplicaciones de LDHs en catálisis son numerosas y bien conocidas.²⁶ Se han aplicado, por ejemplo en reacciones de oxidación como son: reacciones de hidroxilación, oxidación de grupos alquilo a carbonilo, oxidación de alcoholes a carbonilos, oxidación de cetonas a ésteres, epoxidación, reacciones de adición aldólica, sustitución de haluros, formación de disulfuros a partir de tioles, oxidación de fenoles, reacciones de alquilación, fotocatálisis, etc.^{12,13,14,25}

El comportamiento térmico de los LDHs es digno de mención, dado que ha posibilitado muy diversas aplicaciones para estos materiales. Cuando un LDH es calcinado, progresivamente sufre la pérdida de moléculas de agua fisisorbida y del agua interlaminar, posteriormente ocurre la deshidroxilación de las láminas, y finalmente los aniones de compensación de carga son expulsados. La temperatura a la cual ocurrirá cada uno de estos fenómenos dependerá de la composición química del material. Sin embargo, generalmente a temperaturas superiores a los 450 °C, la estructura laminar se colapsa, y se obtiene una solución sólida del tipo óxido mixto. Los óxidos mixtos obtenidos por calcinación de un LDH generalmente presentan áreas específicas elevadas ($100 - 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), propiedades básicas, dispersión uniforme y térmicamente estable de los componentes y efectos sinérgicos entre los elementos metálicos.¹⁴

Capítulo I. Antecedentes y Estado del Arte

En el caso específico de los LDHs Mg-Al, hasta ahora los más estudiados, el producto de calcinación tiene la estructura cúbica centrada en las caras del óxido de magnesio, siendo esta la única fase detectable por difracción de rayos X; el aluminio se localiza altamente disperso en la red, formando un óxido mixto denotado como Mg(Al)O. Este sólido presenta propiedades ácido-básicas, generadas por los pares iónicos $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$, así como por una cierta cantidad (~20%) de aluminio tetraédrico.

Los productos de calcinación de los LDHs han encontrado aplicación en reacciones de: hidrogenación, reducción de compuestos nitrados, deshidrogenación de alcanos, alquilación, acilación, cianoetilación, apertura de anillos epóxicos, adición de Michael, oxidación de azufre, síntesis de metilamina, reducción Meerwein-Ponndorf-Verley, etc.^{12,13,14,25}

Si la temperatura de calcinación excede los 750°C, se obtiene una fase espinela, la cual es bastante estable. Sin embargo, si la temperatura de calcinación se mantuvo por debajo de la mencionada, los óxidos mixtos derivados de LDHs poseen la interesante capacidad de recuperar su estructura laminar original al entrar en contacto con un anión en solución acuosa, con agua, o inclusive con humedad del ambiente. Esta propiedad se conoce como efecto memoria, y se ha aprovechado para otorgarles a los LDHs distintas propiedades, generalmente mediante la intercalación de aniones diferentes de los originales.¹² La reconstrucción de un LDH MgAl, ya sea en medio acuoso o en una corriente gaseosa saturada de humedad, en ausencia de carbonatos y otros aniones, origina la incorporación de grupos OH^- como aniones de compensación de carga. Éstos actúan como sitios básicos de Brønsted, y son capaces de catalizar efectivamente reacciones orgánicas para la síntesis de compuestos de interés farmacéutico y de química fina, como son las reacciones de condensación aldólica²⁷ y cianoetilación de alcoholes.²⁸

Asimismo, los derivados de la calcinación de los LDHs se utilizan a menudo como soportes catalíticos. Debido a la flexibilidad de composiciones (naturaleza y relaciones entre cationes) y la buena dispersión de los cationes metálicos, la fuerza básica de los óxidos mixtos puede ajustarse finamente.^{29,30} En consecuencia, la actividad y selectividad de los componentes activos pueden controlarse, por lo menos en cierto grado, para optimizar la actividad en reacciones catalíticas específicas. La actividad catalítica y la selectividad de estos catalizadores estará determinada por su composición química (naturaleza de cationes, relación molar divalente/trivalente, así como los aniones presentes originalmente), procesos de activación (temperatura de calcinación, procesos de oxidación/reducción y/o reconstrucción), así como las condiciones de reacción (temperatura, presión, atmósfera y solvente).

En el ámbito de remediación ambiental, los LDHs multimetálicos calcinados, impregnados con pequeñas cantidades de metales nobles (Rh^{3+} , Ru^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) y/o de transición (Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+}), han mostrado una buena actividad para llevar a cabo la descomposición térmica de los óxidos de nitrógeno (NO_x) en N_2 y O_2 . Los NO_x son, además de gases de efecto invernadero, destructores de la capa de ozono.

Los productos de calcinación de los LDHs se han estudiado también como aditivos reductores de SO_x de las corrientes gaseosas generadas en las unidades de cracking catalítico (*Fluid Catalytic Cracking*, FCC) de la industria de la refinación de petróleo.³¹ De igual manera, estos materiales podrían ser empleados para la reducción de SO_x emanados de las plantas termogeneradoras de energía a partir de carbón.³²

Los LDHs pueden emplearse también como intercambiadores y/o adsorbentes de aniones, siguiendo tres posibles mecanismos: adsorción en la superficie, intercambio aniónico interlaminar y reconstrucción del precursor calcinado utilizando el efecto memoria.¹³ Estos materiales y sus óxidos derivados actúan capturando aniones del medio, una propiedad que ha sido aplicada, por ejemplo, para la remoción de CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.³³ También se han empleado exitosamente en los procesos de eliminación del arsenato, arsenito y vanadatos (VO_4^{3-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$, etc.).

En el caso de reacciones de intercambio aniónico, la facilidad de intercambio depende principalmente de la interacción electrostática entre las láminas cargadas positivamente y los aniones de intercambio. Asimismo, la constante de equilibrio aumenta conforme disminuye el radio iónico del anión a intercambiar, de manera tal que el intercambio se ve favorecido para aniones con gran densidad de carga.¹³ Así pues, los LDHs presentan mayor afinidad hacia aniones con carga divalente, por encima de aniones monovalentes. Particularmente, el anión carbonato se intercala preferencialmente en los LDHs³⁴ y resulta difícil de desplazar, por lo que su eliminación procede únicamente por calcinación. Los aniones nitrato y cloruro, por su parte, serían más fácilmente desplazados. El paso limitante de una reacción de intercambio es la difusión de los aniones entrantes en el espacio interlaminar, por lo que la intercalación de aniones voluminosos resulta en ocasiones difícil. En estos casos, la intercalación de aniones puede ser llevada a cabo por el método de síntesis directa, llevando a cabo la precipitación en presencia de un gran exceso (de 10 a 20 veces) de la sal del anión a intercalar.¹³

Más aún, la aplicación de los LDHs se ha extendido a la remoción por adsorción de contaminantes orgánicos en la purificación de agua, tales como: pesticidas,³⁵ sustancias húmicas, surfactantes³⁶ y especies orgánicas ácidas. En este mismo sentido, la incorporación a las láminas de metales de transición cuyos óxidos poseen propiedades semiconductoras, como el ZnO, ha permitido la utilización de óxidos mixtos derivados de LDHs en la descomposición fotocatalítica de diversas sustancias.^{35, 37} Inclusive, su uso se ha extendido a la preparación de formulaciones consistentes en nanocompositos de LDHs ZnAl intercaladas con adsorbentes UV para su aplicación como bronceadores y filtros solares.³⁸

La principal aplicación industrial de los LDHs es en polímeros, ya que se han empleado como aditivos para mejorar las propiedades de los materiales poliméricos, tales como estabilidad térmica, flamabilidad, fuerza mecánica y dureza. Los polímeros que contienen cloro, como el policloruro de vinilo (PVC), se degradan bajo la influencia del calor y de la luz UV. Esta degradación ordinariamente genera HCl, que corroe las máquinas moldeadoras y puede catalizar una degradación futura, causando fragilidad y decoloración. Los LDHs se han usado exitosamente para neutralizar este ácido y dar mayor estabilidad al PVC. Asimismo, otra propiedad importante de los LDHs para aplicaciones industriales consiste en su uso como retardadores de flama en el PVC y otros polímeros.

Los polímeros orgánicos se han utilizado ampliamente en electrodos modificados; sin embargo, los materiales inorgánicos como las zeolitas, arcillas y sólidos microporosos son atractivos como reemplazos, ya que muestran mejor estabilidad y tolerancia a altas temperaturas y condiciones oxidantes. Debido a la capacidad de los LDHs para intercambiar los aniones intercalados, se ha estudiado extensamente a los electrodos modificados con los mismos. En este sentido, el hidróxido de níquel puede utilizarse como electrodo para celdas alcalinas secundarias. Para mejorar sus propiedades se han incorporado otros elementos metálicos para formar LDHs Ni-M (M = Co, Zn, Al, Cr, Mn, Fe, etc.).^{39,40,41} Asimismo, se ha propuesto la formación de compositos con materiales a base de carbono, como el grafeno.⁴²

1.4. Métodos de Síntesis

1.4.1. Métodos de Coprecipitación

Los métodos de coprecipitación, a alta y a baja supersaturación, son considerados los principales métodos para la preparación de LDHs, debido principalmente a su simplicidad. Para asegurar la

precipitación simultánea de dos o más cationes, generalmente es necesario realizar la síntesis a condiciones de supersaturación. Estas condiciones se alcanzan controlando el pH de la solución. Específicamente, es necesario precipitar a un pH mayor o igual a aquel al que precipita el hidróxido más soluble. El mecanismo de la coprecipitación se basa en la condensación de complejos hexa-acuo en solución para construir las láminas tipo brucita, teniendo una distribución uniforme de ambos cationes metálicos.^{12,13,14}

El método de coprecipitación a baja supersaturación es el más comúnmente empleado. Consiste en la adición simultánea y controlada de dos soluciones, *i*) una solución alcalina (generalmente NaOH y Na₂CO₃, o las sales análogas de potasio) y *ii*) una solución que contenga las sales de los metales a incorporar (típicamente nitratos o cloruros); a un reactor con agitación vigorosa, regulando las velocidades relativas de adición de manera que se mantenga un pH constante. El método de coprecipitación a alta supersaturación, por su parte, consiste en adicionar rápidamente la solución metálica (conteniendo las sales de los metales a incorporar) a una solución alcalina.

Al terminar la adición de la solución metálica generalmente se da un tiempo de añejamiento o un tratamiento hidrotérmico con agitación constante. El añejamiento convencional consiste en calentar el reactor que contenga el producto de la precipitación a una temperatura de hasta 100 °C, durante algunas horas o días. El tratamiento hidrotérmico se diferencia del anterior en que se requiere un reactor presurizado o autoclave, en el que se da el tratamiento a temperatura elevada y presión autógena de hasta 150 MPa.

Las condiciones de coprecipitación a baja supersaturación generalmente dan como resultado precipitados más cristalinos que los métodos de coprecipitación a alta supersaturación, ya que en este último la velocidad de nucleación es mayor que la velocidad de cristalización. En cambio, por el método de coprecipitación a baja supersaturación, ambas velocidades son cercanas, y se obtiene un mayor número de partículas de menor tamaño, pero mayor cristalinidad.

Los métodos de coprecipitación tienen algunas desventajas, principalmente el uso de reactivos altamente corrosivos; además, el producto debe ser lavado exhaustivamente para eliminar el exceso de iones (Na⁺, K⁺, Cl⁻, etc.), para lo que se requiere de una gran cantidad de agua de lavado.

1.4.2. Hidrólisis de urea

La urea presenta una serie de propiedades que la hacen atractiva como agente precipitante. Es una base de Brönsted muy débil ($pK_b = 13.8$), altamente soluble en agua, y su velocidad de hidrólisis puede ser controlada al controlar la temperatura de la mezcla de reacción. La hidrólisis de urea procede en dos pasos, siendo el primero el determinante de la velocidad:

Las reacciones de hidrólisis de los iones amonio para dar amoniaco, y del carbonato para producir bicarbonato, resultan en un pH aproximado de 9, dependiendo de la temperatura. Este pH es adecuado para la precipitación de un gran número de hidróxidos metálicos. La principal ventaja de este método es la precipitación homogénea a partir de una solución.^{14,43}

1.4.3. Síntesis a partir de óxidos

Este método fue desarrollado para la preparación de LDHs a escala industrial, ya que la preparación de LDHs por el método de coprecipitación en cantidades importantes sería inviable. Por ejemplo, para preparar 1 ton de LDH MgAl, se requerirían alrededor de 12 m³ de agua para la disolución de las sales metálicas, 15 m³ para la solución alcalina, y 120 m³ para lavar el precipitado. Las aguas de lavado acarrearían 1.7 ton de NO₃⁻ y 1.17 ton de K⁺. Además, se requeriría infraestructura especializada para el manejo de corrientes altamente ácidas y alcalinas. Tomando en cuenta estos impedimentos, y las múltiples aplicaciones industriales actuales y potenciales de los LDHs, se desarrolló el método a partir de óxidos. Este método tiene varias ventajas: *i*) se ocupan reactivos de fácil manejo, *ii*) las condiciones de reacción durante el proceso son suaves, y *iii*) todos los precursores pasan a formar parte del producto final, de manera que se evitan los lavados y el consumo de agua es mucho más moderado. El método es tanto económico como amigable al ambiente; se basa en reacciones de disociación, hidrólisis y peptización de los precursores para formar una fase LDH en un tiempo corto.^{44,45}

La Figura 1.6 muestra esquemáticamente el proceso de preparación de LDHs por óxidos. Inicialmente, se dispersa MgO en agua utilizando un dispersor de alta velocidad (5000 rpm), de manera que se forma hidróxido de magnesio y posteriormente se reduce el tamaño de partícula, de 5.39 a 3.59 μm en promedio, al cabo de media hora (A). Por separado, se prepara una solución de nitrato metálico, por ejemplo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, y a esta solución se añade boehmita en cantidad suficiente para alcanzar la composición química deseada. Esta mezcla es también dispersada a 5000 rpm, de manera que se obtiene un gel en el que también se disminuye considerablemente el tamaño de partícula (B). Al disminuir los tamaños de partícula de los precursores se incrementa la superficie reactiva y la cantidad de partículas, de manera que se obtiene una fase LDH pura en un tiempo más corto.⁴⁴

Posteriormente, la dispersión de magnesio se incorpora al gel de aluminio, obteniendo una pasta (*slurry*) que requiere una dispersión más vigorosa, 8000 rpm, debido al aumento de la viscosidad (C). Al cabo de 60 minutos se obtiene una pasta de apariencia uniforme, que es agitada a 400 rpm con temperatura de 80 °C. Por difracción de rayos X (DRX) se determinó que dicha pasta está conformada inicialmente por boehmita, brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ y una fase incipiente de LDH. Con el paso del tiempo las fases boehmita y brucita desaparecen y los cationes de aluminio se integran progresivamente a la fase LDH, de manera que al cabo de 6 horas esta es la única fase observable por DRX.⁴³ Siguiendo esta metodología, es posible preparar también LDHs ternarias de composición MgMAI , donde el metal M puede ser por ejemplo Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} o Fe^{3+} .⁴⁴

1.4.4. Método sol-gel

Debido a las ventajas del método sol-gel, tales como la pureza de los productos, el control de las propiedades texturales y la posibilidad de preparar películas delgadas, varios grupos de investigación han dedicado sus esfuerzos a la síntesis de LDHs por el

Figura 1.6. Esquema propuesto para la formación de la estructura LDH.⁴³

método sol-gel. López *et al.* fueron pioneros en el tema, sintetizando LDHs por sol-gel empleando etóxido de magnesio y acetilacetato o tri-*sec*-butóxido de aluminio, en diferentes relaciones molares Mg/Al. Obtuvieron en todos los casos una fase LDH mezclada con Mg(OH)₂.⁴⁶ Posteriormente, estudiaron el efecto del precursor de aluminio, empleando etóxido de magnesio y nitrato, sulfato o cloruro de aluminio.⁴⁷

Posteriormente, Prinetto *et al.* presentaron la síntesis sol-gel de LDHs MgAl y NiAl. En el caso de LDHs MgAl, utilizaron etóxido de magnesio, acetilacetato o tri-*sec*-butóxido de aluminio, y ácidos clorhídrico o nítrico; mientras que para la síntesis NiAl, emplearon acetilacetatos de níquel y aluminio, y ácidos clorhídrico o nítrico como catalizadores de hidrólisis. En algunos casos se obtuvo una fase LDH pura, pero en muchos otros se obtuvo una mezcla de fases.⁴⁸ Igualmente, Tichit *et al.* reportaron la síntesis sol-gel de una serie de LDHs ZnAl. Los parámetros de síntesis variados fueron: *i*) la naturaleza de los precursores, empleando acetilacetato y acetato de zinc, y acetilacetato e isopropóxido de aluminio; y *ii*) la temperatura de síntesis y añejamiento, a 0, 25 y 80 °C. El pH final fue ajustado a *ca.* 10 mediante la adición de NaOH. La fase LDH se obtuvo únicamente para la muestra preparada con acetilacetato de zinc e isopropóxido de aluminio a 0 °C.⁴⁹ La principal desventaja en los procedimientos reportados es la falta de un método sistemático, ya que se requiere llevar a cabo varios experimentos para obtener un LDH de una composición química determinada.

Más recientemente, Valente *et al.* presentaron la síntesis sol-gel de LDHs MgAl, empleando diferentes alcoholes como solventes (etanol, 2-propanol y 1-butanol), y metóxido de magnesio y tri-*sec*-butóxido de aluminio como precursores metálicos.⁵⁰ En todos los casos se obtuvo una fase LDH pura. El éxito de este método fue atribuido al control estricto sobre las reacciones de hidrólisis y condensación, utilizando ácido acético como agente complejante para disminuir la reactividad del alcóxido de aluminio, y cantidades subestequiométricas de agua,⁵⁰ parámetros que no habían sido tomados en consideración anteriormente.

A partir de este método, y tomando en consideración los principios fundamentales del método sol-gel, se propuso un mecanismo de reacción para la formación de los LDHs multimetálicas.^{51, 52} Siguiendo esta metodología, fue posible preparar LDHs con diversas composiciones químicas, tales como NiAl, NiCoAl, MgCuAl, NiFeAl, MgZnAl. A continuación se presenta la descripción resumida de dicho mecanismo reportado anteriormente.^{51, 52} Cabe mencionar que, dada la gran variedad de especies que

podrían formarse durante la síntesis, el mecanismo desarrollado pretendió únicamente describir las etapas más importantes del proceso y analizar la posible influencia de los parámetros de síntesis de cada etapa en el producto final.^{51, 52}

La mayoría de los alcóxidos metálicos, con excepción de los alcóxidos de silicio, son altamente reactivos y fácilmente hidrolizables. Esta reactividad se relaciona directamente a la acidez de Lewis del metal y la diferencia de electronegatividades entre el metal y el oxígeno, la cual induce una polarización del enlace⁵³:

Teóricamente, el enlace debería tener un carácter iónico considerable; sin embargo, la mayoría de los alcóxidos metálicos se comportan como compuestos covalentes, probablemente debido a que la polarización del enlace es contrarrestada por el efecto inductivo del grupo R.

El metal presenta una tendencia a alcanzar su número de coordinación más alto, estableciendo puentes alcoxido, por ejemplo:

De esta manera se forman oligómeros $[M^{n+}(OR)_n]_m$. Además de la diferencia de electronegatividades, la formación de puentes alcoxido es influida por la capacidad del oxígeno de donar electrones π , que depende del tipo de grupo alquilo R y aumenta de primario a secundario a terciario. Por otro lado, una mayor ramificación del grupo alquilo aumenta el impedimento estérico, el cual es un factor más

importante que los factores inductivos del grupo R.^{54, 55} Tanto las propiedades físicas como la reactividad química de los alcóxidos metálicos dependerán del grado de oligomerización m .⁵⁶

Por tanto, dada su solubilidad en alcoholes, se eligió el tri-*sec*-butóxido de aluminio como fuente de Al^{3+} . Inicialmente, el alcóxido se disuelve en etanol, iniciando una serie de reacciones de alcoholisis:

Este paso aumenta la reactividad original del alcóxido. Posteriormente, se agrega una solución de ácido nítrico 3 M; la adición de una cantidad controlada de agua contenida en la solución permite reacciones parciales de hidrólisis, catalizadas por H^+ :

Aquí, R puede ser un radical etilo o *sec*-butilo. Esta reacción se lleva a cabo con relativa rapidez; el rompimiento de puentes alcoxio entre los oligómeros $[Al(OR)_3]_m$ es evidenciado al momento en que la mezcla de reacción se torna transparente, aproximadamente unos 5 minutos después de la adición del ácido. En el siguiente paso, se adiciona ácido acético, mismo que actúa como un agente complejante y frena las reacciones de hidrólisis posteriores. Las reacciones entre alcóxidos metálicos y acetatos ocurren fácilmente:

De esta manera, se controlan las reacciones de hidrólisis, condensación y polimerización posteriores, que de otra manera sucederían rápidamente.⁵⁷ La complejación con ácido acético, ácido trifluoroacético, acetilacetatos y otros ligandos quelantes ha sido empleada como una forma sencilla de controlar la reactividad de los precursores inorgánicos.^{58,59} El carboxilato puede unirse al metal de diferentes maneras, principalmente:

Por espectroscopia de infrarrojo, se determinó que el acetato se enlaza como un puente bidentado a los metales.⁵² Los ligandos bidentados se enlazan con mayor fuerza que los ligandos monodentados, y por tanto es mucho más difícil hidrolizar, durante el resto del proceso sol-gel, un quelato o un puente bidentado que los restantes enlaces M-OR. Además de modificar la reactividad, la adición de un agente complejante disminuye el grado de entrecruzamiento de la red del gel, dado que hay una menor proporción de grupos hidrolizables. El reemplazo de alcóxidos monodentados por acetatos bidentados reduce la conectividad de los llamados bloques de construcción moleculares. Esto favorece la formación de geles sobre la formación de precipitados cristalinos. Por otro lado, es probable que una cantidad importante de acetatos permanezca en el gel.

En la síntesis de LDHs MgAl, se encontró que una relación molar de ácido acético/aluminio (AA/Al) igual a 1 resultaba suficiente para complejar al alcóxido de aluminio. Dado que se emplean cantidades subestequiométricas de agua, las reacciones de hidrólisis se controlan con relativa facilidad. En cambio, al sintetizar LDHs multimetálicas, es inevitable introducir agua en forma de agua de cristalización contenida en las sales metálicas empleadas como precursores. Por tanto, las reacciones de hidrólisis y condensación deben ser controladas mediante la adición de una mayor cantidad de agente complejante. Esto se logra ya sea añadiendo más ácido acético, o empleando acetatos metálicos como precursores.^{51, 52}

Al utilizar sales de nitratos, como el nitrato de zinc, nitrato de cobre, etc., dada su mayor reactividad, se elevó la relación AA/Al a 3. Se ha reportado que las reacciones de los alcóxidos de aluminio con el ácido acético ocurren en dos etapas, las primeras dos sustituciones [$x = 1, 2$ en la reacción (3)] son rápidas, mientras que la tercera es muy lenta. Por ende, resulta lógico suponer que si se utiliza una relación molar AA/Al = 3, aproximadamente la tercera parte del ácido acético permanecerá sin reaccionar, y acomplejará las sales metálicas que se introduzcan en la siguiente etapa.^{51, 52}

Los precursores metálicos a emplear se eligen tomando como criterio único su solubilidad. Cualquier sal que sea suficientemente soluble en un alcohol puede ser utilizada. Elegidos los precursores, se determina la cantidad de ácido acético a añadir, basado en la reactividad y en la cantidad de agua de hidratación de cada precursor. Así, este método puede ser empleado para preparar LDHs con prácticamente cualquier composición química.^{51, 52}

En el momento en que se añaden el segundo y, en el caso de LDHs ternarios, el tercer metal, existen en el medio de reacción una variedad de especies diferentes, tales como alcóxidos, acetatos e hidróxidos de aluminio, en diferentes proporciones. Su reactividad varía en el orden: hidróxido > etoxi > *sec*-butoxi >> acetatos. Entonces, comienzan las reacciones de condensación, desaceleradas por los grupos acetato y por el pH ligeramente ácido. Bajo estas condiciones, se llevan a cabo simultáneamente las reacciones de condensación de los metales presentes, produciendo una fase LDH en lugar de dos o más fases segregadas de hidróxidos monometálicos. En esta etapa, las reacciones que se llevan a cabo son: ^{51, 52}

Aquí, M y M' representan dos metales distintos (*e. g.* aluminio y magnesio), mientras que R es un radical alquilo (etilo, *sec*-butilo, etc.). Este proceso continúa con reacciones de oligomerización y posterior polimerización, aumentando progresivamente la conectividad de la red de partículas coloidales. Finalmente, si el sol obtenido en este proceso se deja añejando a temperatura ambiente, en estático y en un recipiente descubierto, la evaporación lenta del solvente y las reacciones de polimerización que continúan ocurriendo ocasionarán que se forme un gel (Figura 1.7). ^{51, 52}

Cabe mencionar que, en reportes anteriores de síntesis de LDHs por sol-gel, el pH final se ajustaba a ~10, añadiendo una base, dado que el pH básico es requerido para la formación de LDHs por el método más conocido de coprecipitación. Es importante resaltar que, en el método sol-gel, el mecanismo de formación de LDHs se basa en la condensación controlada de cationes metálicos parcialmente hidrolizados. Estas reacciones son controladas con mayor facilidad a pH moderadamente ácido.

Figura 1.7. Geles de LDH. De izquierda a derecha: NiAl, MgZnAl, MgCuAl, MgNiAl.⁴¹

1.4.5. Otros métodos

1.4.5.1. *Etapas de Nucleación y Añejamiento Separadas*⁶⁰

La formación de los cristales de LDH involucra dos etapas: nucleación y añejamiento. Los procesos que ocurren durante el añejamiento son complejos, ya que pueden involucrar cristalización, aglomeración, rompimiento y maduración de Ostwald (*Ostwald ripening*). Dado que la coprecipitación lleva algo de tiempo, los núcleos formados al inicio del proceso tienen mucho más tiempo de añejamiento que aquellos formados al final. Es decir, que la nucleación y el añejamiento se llevan a cabo simultáneamente durante el proceso de adición, obteniendo una amplia distribución de los tamaños de cristal. Por este método, resulta difícil controlar el tamaño de partículas y su distribución de tamaños. El método de etapas de nucleación y añejamiento separadas (*Separate Nucleation and Aging Steps*, SNAS), se basa en un proceso de nucleación rápido en un molino coloidal, seguido de un proceso de añejamiento separado. Por este método, es posible obtener materiales con menor tamaño de cristal y una distribución más estrecha del mismo, así como tamaños de partícula controlables por el tiempo de añejamiento. Se obtiene una distribución más uniforme debido a que el tiempo de añejamiento es el mismo para todas las partículas, contrario a lo que ocurre en un método convencional de coprecipitación.⁶⁰

1.4.5.2. *Coprecipitación en medio alcohólico*

Este método se desarrolló con la intención de producir suspensiones coloidales de LDHs. Consiste en la preparación de LDHs con alcóxidos intercalados, en un método similar al de coprecipitación, partiendo de sales de magnesio y aluminio, e hidróxido de sodio como base, empleando alcoholes como solventes para lograr un medio no acuoso.⁶¹ El reemplazo del agua por alcohol genera aniones alcóxido en el medio de reacción, mismos que son incorporados como aniones de compensación de carga. La hidrólisis de los LDHs con alcóxidos intercalados genera suspensiones coloidales, permitiendo la formación de películas delgadas transparentes.

1.4.5.3. *Exfoliación*

La exfoliación de compuestos laminares ha recibido considerable atención debido a que los cristales unilaminares, también llamados nanoláminas, presentan propiedades exclusivas a su inusual estructura y su anisotropía en dos dimensiones. Las láminas de LDH, cargadas positivamente, tienen varias aplicaciones;⁶² por ejemplo, podrían ser empleadas para la fabricación capa por capa (*layer-by-layer*) de

películas delgadas, intercalando capas con la carga negativa necesaria. La exfoliación de las láminas de LDH requiere vencer las interacciones electrostáticas interlaminares. Esto se ha logrado, por ejemplo, colocando a reflujo el precursor LDH con dodecilsulfato de sodio en medio alcohólico;⁶³ o dándole un tratamiento, ya sea de ultrasonido o agitación mecánica, con formamida.^{64,65}

Referencias

- ¹ C. Frondel, *Am. Mineral.* 16(5) (1941) 295.
- ² E. Manasse, E., *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.* 24 (1915) 92.
- ³ W. Feitnecht, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 555.
- ⁴ W. Feitknecht, M. Gerber, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 131.
- ⁵ G. J. Ross, H. Kodama, *Am. Mineral.* 52 (1967) 1036.
- ⁶ H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.* 39(304) (1973) 377.
- ⁷ L. Ingram, H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag.* 36 (1967) 465.
- ⁸ M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, G. Brown, M. M. Mortland, *Clay Miner.* 7 (1967) 177.
- ⁹ G. Brown, M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, *Clay Miner.* 7 (1967) 193.
- ¹⁰ F. J. Bröcker, L. Kainer, *Patente Alemana* 2,024,282 (1970), BASF AG
- ¹¹ S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori, K. Tanabe, *Nippon Kagaku Zasshi*, 92 (1971) 514.
- ¹² F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- ¹³ V. Rives, (ed.) “Layered Double Hydroxides: Present and Future”, Nova Science Publishers, Inc., New York (2001).
- ¹⁴ X. Duan, D. G. Evans, (eds.), “Layered Double Hydroxides”, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany (2006).
- ¹⁵ G. S. Thomas, P. V. Kamath, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 705.

- ¹⁶ E. López-Salinas, M. García-Sánchez, J. A. Montoya, D. R. Acosta, J. A. Abasolo, I. Schifter, *Langmuir* 13 (1997) 4748.
- ¹⁷ L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chausé, J. M. R. Génin, *Electrochim. Acta* 14 (2001) 1815.
- ¹⁸ A. S. Bookin, V. A. Drits, *Clays Clay Miner* 41 (1993) 551
- ¹⁹ A. S. Bookin, V. I. Cherkashin, V. A. Drits, *Clays Clay Miner* 41 (1993) 558.
- ²⁰ V. A. Drits, A. Bookin, en “Layered Double Hydroxides: Present and Future” Capítulo 2; V. Rives, (ed.) Nova Science Publishers, Inc., New York (2001).
- ²¹ L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, 5 (1921) 17.
- ²² W. Hofmeister, H. von Platen, *Cryst. Rev* 3 (1992) 3.
- ²³ V. Rives, M. del Arco, C. Martín, *App. Clay Sci.* 88-89 (2014) 239.
- ²⁴ P. Wu, W. Li, Y. Zhu, Y. Tang, N. Zhu, C. Guo, *App. Clay Sci.* (2014) DOI: 10.1016/j.clay.2014.03.009
- ²⁵ S. M. Auerbach, K. A. Carrado “Handbook of Layered Materials” Marcel Dekker Inc. (2004).
- ²⁶ G. Fan, F. Li, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Soc. Rev.* (2014) DOI: 10.1039/C4CS00160E
- ²⁷ K. K. Rao, M. Gravelle, J. S. Valente, F. Figueras, *J. Catal.* 173 (1998) 115.
- ²⁸ P. S. Kumbhar, J. Sánchez-Valente, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 1091.
- ²⁹ J. Sánchez Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.-P. Besse, *J. Catal.* 189 (2000) 370.
- ³⁰ J. S. Valente, J. Hernández-Cortez, M. S. Cantú, G. Ferrat, E. López-Salinas, *Catal. Today* 150 (2010) 340.
- ³¹ J. S. Valente, R. Quintana-Solórzano, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4096.
- ³² M. Cantú, E. López-Salinas, J. S. Valente, R. Montiel, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9715.
- ³³ C. Alanis, R. Natividad, C. Barrera-Díaz, V. Martínez-Miranda, J. Prince, J. S. Valente, *App. Catal. B* 140 (2013) 546.

- ³⁴ S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305.
- ³⁵ J. S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J. G. H. Cortez, R. Gómez, *App. Catal. B* 90 (2009) 330.
- ³⁶ P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, G. A. Gomes, J. B. Valim, *Colloid Surf. A* 154 (1999) 399.
- ³⁷ E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. V. Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* 113 (2008) 296.
- ³⁸ L. Perioli, M. Nocchetti, V. Ambroggi, L. Latterini, C. Rossi, U. Costantino, *Micropor. Mesopor. Mater.* 107 (2008) 180.
- ³⁹ H. Chen, L. Hu, M. Chen, Y. Yan, L. Wu, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 934.
- ⁴⁰ M. Gong., Y. Li, H. Zhang, B. Zhang, W. Zhou, J. Feng, H. Wang, Y. Liang, Z. Fan, J. Liu, H. Dai, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2052.
- ⁴¹ K. Nejati, K. Asadpour-Zeynali, *Mater. Sci. Eng. C* 35 (2014) 179.
- ⁴² Z. Gao, J. Wang, Z. Li, W. Yang, B. Wang, M. Hou, Y. He, Q. Liu, T. Mann, P. Yang, M. Zhang, L. Liu, *Chem. Mater* 23(15) (2011) 3509.
- ⁴³ M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.-P. Besse, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1988.
- ⁴⁴ J. S. Valente, M. S. Cantú, F. Figueras, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1230.
- ⁴⁵ J. S. Valente, M. Sánchez-Cantú, E. Lima, F. Figueras, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5809.
- ⁴⁶ T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, *Langmuir* 12 (1996) 189.
- ⁴⁷ T. Lopez, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gomez, E. Ramos, *Mater. Lett.* 31 (1997) 311.
- ⁴⁸ F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39 (2000) 229.
- ⁴⁹ D. Tichit, O. Lorret, B. Coq, F. Prinetto, G. Ghiotti, *Micropor. Mesopor. Mater.* 80 (2005) 213.
- ⁵⁰ J. S. Valente, M. S.; Cantú, J. G. H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, E. Lopez-Salinas, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 642.

- ⁵¹ J. Prince, Tesis de Maestría “Síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares por el método sol-gel y estudio de sus propiedades fisicoquímicas” UAM-Azcapotzalco, Septiembre 2010.
- ⁵² J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat, J. S. Valente, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5826.
- ⁵³ M. A. Aegerter, M. Jafellicci Jr., D. F. Souza, E. D. Zanotto, “Sol-Gel Science and Technology” World Scientific Publishing Co Pte Ltd., Singapore (1989).
- ⁵⁴ a) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* (1952) 2027; b) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* (1952) 4204; c) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* (1952) 5200.
- ⁵⁵ a) R. C. Mehrotra, *J. Ind. Chem. Soc.*, 30 (1931) 585; b) R. C. Mehrotra, *J. Ind. Chem. Soc.*, 31 (1954) 85.
- ⁵⁶ U. Schubert, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 730.
- ⁵⁷ J. Brinker, G. Scherer, “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, Academic Press: New York (1989).
- ⁵⁸ J. Fan, S. W. Boettcher, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6391.
- ⁵⁹ S. W. Boettcher, J. Fan, C.-K. Tsung, Q. Shi, G. D. Stucky, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 784.
- ⁶⁰ L. Wang, C. Li, M. Liu, D. G. Evans, X. Duan, *Chem Commun.* (2007) 123.
- ⁶¹ E. Gardner, K. M. Huntoon, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1263.
- ⁶² Q. Wang, D. O’Hare, *Chem. Rev.* 112(7) (2012) 4124.
- ⁶³ M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.-P. Besse, *Chem. Commun.* (2000) 91.
- ⁶⁴ R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 5257.
- ⁶⁵ L. Li, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, T. Sasaki, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4386.

Capítulo II.

Experimental

2.1. Síntesis por coprecipitación

Para la síntesis de LDHs MgAl, se prepara una solución metálica 1 M que contenga los nitratos de magnesio y aluminio en las cantidades requeridas para tener la relación molar Mg/Al deseada. Por otro lado, se prepara una solución alcalina 2 M utilizando KOH y K_2CO_3 . Ambas soluciones se adicionan simultáneamente a un reactor con agitación vigorosa constante, controlando las velocidades relativas de adición de manera que el pH se mantenga constante en 9. Al terminar de agregar la solución metálica, el precipitado obtenido permanece en agitación durante 18 horas a 70 °C. Posteriormente, el producto es lavado con abundante agua y secado a 100 °C por 24 horas.¹

Para la síntesis de LDHs multimetálicas, el procedimiento de síntesis es muy similar. Para sintetizar LDHs MgZnAl, se sigue el procedimiento descrito previamente, añadiendo únicamente el precursor nitrato de zinc en la cantidad requerida a la solución metálica 1 M.

En el caso de los sólidos ZnAl y ZnGaAl, se emplearon como precursores cloruro de zinc, cloruro de aluminio y nitrato de galio, los cuales se disuelven en agua en las cantidades requeridas para obtener la composición química deseada. Las soluciones metálica y alcalina en este caso tienen concentraciones de 0.5 M y 1 M, respectivamente. El pH de precipitación es de 8. Posterior a las etapas de lavado y secado, se realizó un procedimiento de intercambio aniónico para desplazar los cloruros de los precursores empleados. Para tal efecto, se prepara una solución 2 M de K_2CO_3 y se añade el LDH en polvo, la dispersión se agita a ~500 rpm por 2 h, recuperando después el sólido por filtración y lavando nuevamente con abundante agua. Este intercambio aniónico se realiza dos veces para asegurar el desplazamiento total de los aniones Cl^- .

2.2. Síntesis a partir de óxidos

Para la síntesis de LDHs MgAl a partir de óxidos, se emplearon óxido de magnesio (Peñoles) y boehmita (Engelhard) de grado técnico. El procedimiento general se muestra en la Figura 2.1. Por un

lado, se dispersa MgO en agua a 5000 rpm (A), de manera tal que el óxido insoluble se hidroliza y se forman partículas de hidróxido de magnesio de menor tamaño. En paralelo, se disuelve nitrato de aluminio en agua para obtener una solución con pH 0~1. A esta solución se agrega la boehmita, también insoluble en agua, y se dispersa a 5000 rpm (B). El bajo pH inicial de la solución favorece la disociación y homogeneización de las partículas de boehmita. En las dispersiones (A) y (B) se mantuvo una relación en peso de H₂O/sólido = 10. Posteriormente, se adiciona (A) a (B) y el producto resultante (C) se dispersa a 8000 rpm durante 1 h. Este slurry es después añejado a 80 °C durante 6 h con una velocidad de agitación de 400 rpm. Finalmente, el sólido se filtra y se seca a 100 °C. Las dispersiones de los óxidos metálicos se llevaron a cabo en un ultra-turrax T-50 de IKA con capacidades de dispersión de 4000 a 10000 rpm.¹

Figura 2.1. Representación esquemática del proceso de síntesis de LDHs por el método de óxidos.

2.3 Síntesis sol-gel

El procedimiento de síntesis de los LDHs de MgAl consiste en la disolución del alcóxido de aluminio (aluminum tri-*sec*-butoxide, ATB) en etanol, a reflujo y con agitación magnética constante durante 1 hora. Posteriormente, se adiciona una solución de HNO_3 3N, con agitación constante por 1 h. El sistema se enfría a temperatura ambiente, y a continuación se agrega ácido acético glacial (AA) gota a gota, manteniendo la agitación por 1 h. A continuación, es necesario bajar la temperatura a 0 °C, para

adicionar lentamente el alcóxido de magnesio (magnesium methoxide, MgM). La solución permanece en agitación 18 h a temperatura ambiente. Finalmente, se añade agua desionizada, y se deja el sistema en agitación 1 h. El sol obtenido es secado a 70 °C durante 24 horas. Las relaciones molares de los reactivos son: EtOH/ATB = 60, HNO₃/ATB = 0.03, AA/ATB = 1, MgM/ATB = 3, H₂O/ATB = 1.¹

El procedimiento general para las síntesis de LDHs MgZnAl y MgGaAl es idéntico al procedimiento previamente descrito, hasta el momento en que se adiciona el metóxido de magnesio. Después de este paso, el sistema se mantiene a 0 °C, y posteriormente se agrega gota a gota, una solución 0.3 M de la sal metálica (nitrato de zinc o nitrato de galio) en etanol. A continuación, el sistema se lleva nuevamente a temperatura ambiente y se deja en agitación durante 18 h. El sol obtenido es secado a 70 °C durante 24 horas. Las relaciones molares de los reactivos son: EtOH/ATB = 60, HNO₃/ATB = 0.03, AA/ATB = 3, M²⁺/M³⁺ = 3. Los cationes Zn²⁺ y Ga³⁺, por su parte, se encuentran en un 10% en peso.¹

Por otra parte, para la síntesis de LDHs MgZnGa por sol-gel, el procedimiento es ligeramente distinto. Inicialmente se disuelve el metóxido de magnesio en etanol, el sistema se lleva a reflujo y se mantiene en agitación constante durante 1 h. Manteniendo la temperatura constante, se agrega la solución 3 N de HNO₃ y se permite una hora de agitación. A continuación, se lleva el sistema a temperatura ambiente y se añade el ácido acético glacial. Se agita el sistema durante 1 h, para después reducir la temperatura a 0 °C y añadir las soluciones alcohólicas, primero de nitrato de galio y una hora después de nitrato de zinc, siempre con agitación magnética. A continuación, el sistema se lleva nuevamente a temperatura ambiente y se deja en agitación durante 18 h. El sol obtenido es secado a 70 °C durante 24 horas. Las relaciones molares de los reactivos son: EtOH/Mg = 30, HNO₃/Mg = 0.03, AA/Mg = 1, M²⁺/M³⁺ = 3. En este caso, el zinc conforma el 10% en peso del sólido.¹

2.4. Preparación de los catalizadores

2.4.1. Fotocatalizadores CeO₂/MgAl

En la Sección 3.3 del Capítulo III, se presenta el estudio de dos sólidos CeO₂/MgAl preparados a partir de LDHs MgAl sintetizados por óxidos. Se siguieron dos procedimientos distintos de incorporación de cerio

- ♦ **Sólido MACe1:** Se tomaron 19 g de LDH MgAl y se calcinaron a 500 °C durante 18 horas. El sólido calcinado fue suspendido en 113 mL de agua bidestilada durante 18 h a 80 °C, hasta recuperar por completo la estructura laminar inicial. Después, el sólido seco fue dispersado en una solución de nitrato de cerio a 4000 rpm. La solución de nitrato de cerio se preparó disolviendo 3.13 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 113 mL de agua bidestilada. Finalmente, se secó el sólido a 90 °C.
- ♦ **Sólido MACe2:** Nuevamente se calcinaron 19 g de LDH MgAl a 500°C durante 18 h; en este caso se retiró la muestra de la mufla a esta temperatura y se colocó inmediatamente en el reactor donde se encontraba previamente la solución de nitrato de cerio (3.13 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 113 mL de agua bidestilada). La suspensión se mantuvo en agitación vigorosa durante 18 h a 80 °C, posteriormente se recuperó el sólido por filtración y se secó a 90 °C.

En ambos casos, los sólidos fueron calcinados a 450 °C para ser probados en las reacciones de degradación fotocatalítica de contaminantes acuosos.

2.4.2. Catalizadores Básicos MgAl-OH

En el Capítulo IV se estudia la basicidad de Brönsted de LDHs MgAl-OH (tipo meixnerita) sintetizados por coprecipitación, los cuales fueron probados en la reacción de cianoetilación de metanol y de 2-propanol. La activación de los LDHs para formar sitios básicos Brönsted procede en dos pasos. Primero, el LDH MgAl fue tratado térmicamente a 500 °C durante 5 h, en atmósfera de N_2 con flujo de 100 mL min^{-1} , con una rampa de calentamiento de $10^\circ \text{ min}^{-1}$. Posteriormente, se reduce la temperatura a 80 °C y se hace pasar por la muestra un flujo de 60 mL min^{-1} de N_2 saturado de humedad, durante 0.5, 1 o 3 h. Previamente se colocó en el saturador agua desionizada y decarbonatada, y ésta fue precalentada también a 80 °C para mantener una presión parcial de agua de 47.4 kPa en el flujo de N_2 /vapor de agua. Una vez concluido el tiempo de rehidratación, se hizo pasar un flujo de N_2 puro (100 mL min^{-1}) durante 0.5 h para secar la muestra.

2.5. Pruebas de adsorción, catalísis y fotocatalísis

2.5.1. Adsorción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético

La capacidad de adsorción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) sobre LDHs MgAl y MgZnAl, presentada en el Capítulo III, se determinó midiendo la concentración en el equilibrio de 6 soluciones con concentración inicial variable entre 100 y 350 ppm (0.45 a 1.58 mmol L^{-1}), a las cuales se adicionó el LDH calcinado a 450°C por 6 h. Se utilizó una relación de 0.5 g de adsorbente por litro de solución.

La cantidad de 2,4-D restante en la solución se determinó por espectroscopia de ultravioleta-visible, aplicando la ley de Beer-Lambert ($A = \epsilon bC$) para determinar la concentración, siguiendo la absorbancia a 282 nm. Previamente se construyó una curva de calibración de 0.045 a 1.8 mmol L^{-1} ($10 - 400 \text{ ppm}$), obteniendo una pendiente $\epsilon b = 1669.82$ y un coeficiente de linearización $R^2 = 0.9992$.

2.5.2. Degradación fotocatalítica de 2,4-D, fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol

Para las pruebas de degradación de 2,4-D, la concentración inicial fue de 300 ppm (1.36 mmol L^{-1}); se siguió la absorbancia a 282 nm durante el transcurso de la reacción para determinar la concentración en solución mediante la ley de Beer-Lambert. En el caso del fenol, se realizaron pruebas con 40 y 80 ppm iniciales de fenol (0.42 y 0.84 mmol L^{-1}). Para el 4-clorofenol (4-CP) y el 2,4,6-triclorofenol la concentración inicial fue de 100 ppm (0.78 mmol L^{-1} para el 4-CP y 0.51 mmol L^{-1} para el 2,4,6-TCP). La longitud de onda característica del fenol es de 269 nm; del 4-CP 279 nm y del 2,4,6-TCP es de 243 nm.

En todos los casos, se utilizó 1 g de LDH calcinado por litro de solución y se construyó una curva de calibración para cada contaminante. Al inicio de las pruebas, la suspensión contaminante-catalizador fue agitada en la oscuridad durante 1 h para permitir la adsorción del contaminante. Posteriormente, se irradiaron las soluciones con luz UV utilizando una lámpara Pen Ray Power Supply de 115 V, intensidad = $4400 \mu\text{W cm}^{-2}$, $\lambda = 254 \text{ nm}$, tomando alícuotas de 4 mL para el análisis por UV-Vis.

2.5.3. Cianoetilación de metanol y 2-propanol

El sistema de reacción consistió en un matraz redondo de 50 mL con un condensador, un termómetro, un baño de aceite y una parrilla de agitación magnética. Se colocan en el reactor 80 mmol de acrilonitrilo y 20 mL de alcohol (metanol o 2-propanol), se agita la solución a 50 °C y se añade rápidamente el catalizador activado siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2.4.2. Una vez iniciada la reacción, se toman alícuotas periódicamente y éstas se analizan en un cromatógrafo HP-6890 GC, equipado con una columna de 60 m de HP-5 (5%-fenil-metilpolisiloxano). La conversión fue calculada siguiendo el decrecimiento de la concentración de acrilonitrilo.

2.6. Técnicas de Caracterización

Microscopia electrónica de transmisión

Las muestras fueron analizadas por microscopia electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) en un Jeol JEM-2200FS operando a 200 kV. El microscopio está equipado con un pistola de emisión de campo tipo Schottky. Ésta fue configurada en ultra-alta-resolución (UHR) ($C_s = 0.5$ mm; $C_c = 1.1$ mm; resolución punto-a-punto 0.19 nm) para obtener las imágenes TEM de alta resolución (HRTEM). Las muestras fueron dispersadas en etanol antes de ser puestas en la rejilla de cobre con soporte Formvar.

Microscopia electrónica de barrido

El análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) se llevó a cabo en los equipos ESEM XL30 de Philips utilizando un voltaje de aceleración de 25 keV (filamento de tungsteno) y NOVA 200 Nanolab (filamento de emisión de campo) utilizando un voltaje de aceleración de 30 keV. La composición química se determinó por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*). Previo a los análisis, las muestras se montaron en una cinta de carbón; para el análisis a altas magnificaciones ($> 6000\times$) las muestras se recubrieron con oro.

El análisis SEM se empleó también para la caracterización de películas delgadas y membranas catalíticas. La composición química y la distribución espacial de la película y el sustrato fue examinada por mapeo de rayos X usando un espectrómetro de energía dispersiva (energy-dispersive X-ray

Capítulo II. Experimental

spectrometer, EDS) acoplado al microscopio. Las muestras fueron preparadas cortando las láminas de vidrio en secciones rectangulares de $5 \times 8 \text{ mm}^2$, utilizando una cuchilla cerámica. Las muestras fueron fijadas a un portamuestras de 90° usando plata coloidal.

Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X de las muestras fue medido en un difractómetro θ - θ Bruker D-8 Advance con radiación $\text{Cu K}\alpha$, un haz secundario monocromador de grafito y un detector de centelleo. La intensidad de la difracción fue medida entre 4° y 80° ; con un paso 2θ de 0.02° y un tiempo de conteo de 9 s/punto.

Análisis químico

La composición química de las muestras fue determinada en un equipo Perkin-Elmer modelo Optima 3200 Dual Vision, por espectrometría de emisión de plasma (*inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, ICP-AES).

Análisis textural

La textura de las muestras calcinadas (a $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ en aire) fue analizada por isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C en un aparato Autosorb-1C. Previo al análisis, las muestras fueron sometidas a vacío (10^{-5} Torr) a 400°C durante 5 horas para evacuar gases. Las áreas específicas fueron calculadas por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), y la distribución de tamaño de poro y el volumen total de poro fueron determinados por el método Brunauer-Joyner-Hallenda (BJH).

Perfiles de descomposición térmica

Los análisis termogravimétricos fueron llevados a cabo en un instrumento Netzch STA-409EP operado bajo flujo de helio y con una rampa de calentamiento de $10^\circ \text{ min}^{-1}$ desde 25 hasta 1000°C . En todas las determinaciones, se utilizaron 100 mg de muestra seca y finamente pulverizada.

Espectroscopia de Ultravioleta-Visible

Para la determinación de las energías de banda prohibida de los sólidos con propiedades semiconductoras, así como para la determinación de la concentración de contaminantes en solución

acuosa, se utilizó un espectrofotómetro Cary 100 de Varian, con esfera integradora, midiendo la absorbancia en la región de 190 a 900 nm.

Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de transformada de Fourier de Reflectancia Difusa de las muestras en polvo fueron analizados en un espectrómetro Brucker Equinox 55 equipado con un anexo de reflexión difusa Harrick H-DRP-BR-3 y una cámara de reacción Harrick HVC-DR2. Los espectros se obtuvieron con un detector de alta sensibilidad DLATGS (deuterated L-alanine triglycine sulfate) en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} recolectándose 300 barridos. En los casos donde así se indique, las muestras fueron diluidas al 5% peso con bromuro de potasio. Para el seguimiento de la descomposición térmica, las muestras fueron calentadas *in situ* de temperatura ambiente a 500 °C, bajo una corriente de helio de 5 mL min^{-1} . Los espectros fueron medidos en intervalos de temperatura de 50°, concediendo una hora a cada temperatura para la estabilización de la muestra.

Adicionalmente, en ciertos casos se utilizó CDCl_3 como molécula sonda, para determinar la basicidad de los sólidos. En estos casos, la muestra fue activada siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2.4.2 y transferida a la cámara de análisis, donde se mantuvo una atmósfera inerte utilizando un flujo de N_2 de 3 mL/min . Posteriormente, se registraron los espectros de la muestra antes y después de la inyección de 5 μL de CDCl_3 . La muestra fue a continuación tratada térmicamente hasta 450 °C con intervalos de 50°, midiendo el espectro de infrarrojo en cada temperatura, para seguir la descomposición térmica.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido

Los espectros de resonancia magnética nuclear con espín de ángulo mágico de ^{27}Al de estado sólido fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker Avance 300, a una frecuencia de resonancia de 78.15 MHz. Las muestras fueron rotadas a una frecuencia 10 kHz. Se emplearon pulsos cortos simples ($\pi/12$) con un tiempo de repetición de 0.5 s. Los desplazamientos químicos se midieron con referencia a una solución acuosa 1 N de AlCl_3 .

Los espectros de resonancia magnética nuclear de cros-polarización con espín de ángulo mágico de ^{13}C fueron registrados a 75.422 MHz utilizando una sonda de cros-polarización con una frecuencia de 5 kHz. Las condiciones típicas emplearon un tiempo de contacto de 4 ms y un tiempo de repetición de 12 s

para la acumulación de 3000-5000 *scans*. Los desplazamientos químicos se midieron con referencia al pico de adamantina sólido a 38.2 ppm relativo al TMS.

Difracción de rayos X en películas delgadas

Las mediciones de los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas fueron realizadas en un equipo D8 Discover de Bruker AXS equipado con un sistema General Area Diffraction Detection System (GADDS). La configuración consistió en radiación Cu $K\alpha_{1,2}$, tamaño del haz de rayos X de 500 μm , un espejo monocromador Göbel y un detector de área HI-STAR. Se seleccionó una configuración de alta resolución y el detector fue fijado a 30 cm para detectar $17.5^\circ 2\theta$. Los patrones de difracción fueron obtenidos por la técnica de ángulo rasante (grazing incident beam technique, GIBT) para medir la película de LDH depositada en la superficie del sustrato de vidrio.

Referencias

¹ J. Prince, Tesis de Maestría “Síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares por el método sol-gel y estudio de sus propiedades fisicoquímicas” UAM-Azcapotzalco, Septiembre 2010.

Resultados y Discusión

Caracterizaciones y Aplicaciones de LDHs y sus Derivados

Capítulo III.

Sólidos con Propiedades Semiconductoras

3.1. Introducción

Un material semiconductor es aquel que tiene una conductividad intermedia entre la de los metales y la de los materiales aislantes. Se caracterizan por poseer una banda de valencia y una banda de conducción separadas por una región en la que no puede haber electrones, conocida como banda prohibida (*band gap*). Para que un material sea considerado semiconductor, su energía de banda prohibida debe ser mayor a cero y menor a 4 eV.

Un material semiconductor es capaz de absorber fotones de luz con una energía igual o superior a la energía de banda prohibida. La absorción del fotón promueve la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un hueco en la banda de valencia. Este par electrón-hueco reacciona con moléculas de la solución, ya sean moléculas de agua o del sustrato, generando radicales libres y promoviendo la eventual mineralización de contaminantes acuosos.¹ Este proceso, conocido como degradación fotocatalítica, representa una alternativa viable para el tratamiento de aguas contaminadas con moléculas recalcitrantes tales como los pesticidas, el fenol y sus derivados clorofenólicos. Para tal efecto, se han estudiado diversos materiales, principalmente el dióxido de titanio (TiO_2) en sus distintas fases (anatasa, rutilo, o la mezcla de ambas conocida como Degussa P25). Se han estudiado también diversas maneras de modificar la estructura de la titania para aumentar su eficiencia fotocatalítica y disminuir su energía de banda prohibida, tales como variar el proceso de síntesis e introducir elementos dopantes. Una de las principales metas en el campo de la fotocatalisis es disminuir la energía de banda prohibida para absorber la luz visible y lograr que los sólidos funcionen con energía solar.

Los sólidos derivados de LDHs presentan ciertas ventajas para aplicaciones fotocatalíticas. Por ejemplo, estos materiales presentan propiedades básicas, lo cual representa una ventaja significativa, ya

que trabajan al pH natural de la suspensión catalizador-sólido (~ 9), y no es necesario acidificar la suspensión, como ocurre con otros semiconductores tales como el TiO_2 . Asimismo, los LDHs tienen la capacidad de adsorber moléculas ácidas en su forma aniónica, lo cual ayuda a acelerar su proceso de fotodegradación. Por otro lado, una de las desventajas de los semiconductores dopados es la baja reproducibilidad de los resultados, ya que la posición de los dopantes depende en gran medida del proceso de síntesis. Además, los métodos dopantes no resultan adecuados para la preparación de fotocatalizadores en cantidades importantes. En cambio, los materiales obtenidos por calcinación de un LDH son soluciones sólidas con una alta dispersión de los metales, donde la única fase observable por rayos X es el óxido del metal presente en mayor cantidad. Esta estructura podría ser considerada como un óxido dopado, donde los dopantes adoptan posiciones fijas durante la síntesis; por tanto, los resultados deben ser fácilmente reproducibles.² Cabe destacar la posibilidad de introducir una gran variedad de metales en las láminas, como podrían ser Zn, Cr, Ga, Ni y Ti, por mencionar algunos. Asimismo, los LDHs pueden ser preparados en cantidades importantes por coprecipitación e incluso por toneladas si se sigue el método de dispersión de óxidos mencionado previamente (Capítulos I y II). Por tanto, el estudio de sólidos derivados de LDHs para aplicaciones fotocatalíticas presenta posibilidades muy atractivas. Sin embargo, hasta el momento son pocas las composiciones químicas que se han explorado, principalmente óxidos mixtos de ZnCr ,^{2,3} ZnTi ,^{2,4} ZnCe ,² ZnAl ,^{5,6,7} ZnFeAl ,⁸ NiTi y CuTi ⁹

3.2 Óxidos Mixtos Semiconductores Derivados de LDHs MgZnAl y su Aplicación en la Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Acuosos

A continuación se presentan experimentos sobre la remoción de dos contaminantes acuosos importantes: *i*) el ácido 2,4-diclorofenoxiacético, el herbicida más ampliamente utilizado en el mundo, y *ii*) el fenol, un compuesto que se descarga en aguas residuales de diversas industrias como la petroquímica y la textil. Se sintetizaron y probaron LDHs MgAl y MgZnAl con relación molar igual a dos y un 5, 10 o 15% en peso de zinc. Previo a las pruebas de degradación fotocatalítica, los sólidos fueron caracterizados para determinar sus propiedades fisicoquímicas, siendo de especial interés la energía de banda prohibida de los materiales calcinados, un parámetro fundamental para determinar su posible aplicación como semiconductores.

3.2.1. Caracterización de LDHs Mg(Zn)Al

La composición química de los sólidos fue determinada por emisión de plasma, encontrando que ésta es muy cercana a la composición química nominal tanto en los porcentajes en peso de zinc como en la relación molar de cationes divalentes a trivalente M^{2+}/M^{3+} (Tabla 3.1). Únicamente la muestra MgZnAl-15 muestra una desviación significativa de la composición nominal, dado que tanto el porcentaje en peso de zinc como la relación molar divalente/trivalente es menor a la deseada. Esto puede atribuirse a una incorporación incompleta de los metales durante la precipitación.

Los patrones de difracción de rayos X de esta serie de LDHs se muestran en la Figura 3.1, donde se pueden apreciar los picos de difracción típicos de una estructura tipo LDH; no se observan impurezas ni fases segregadas. En los ángulos $2\theta \approx 11^\circ$ y 60° aparecen los picos (003) y (110), característicos de la estructura LDH, a partir de los cuales se pueden calcular los parámetros de celda unitaria c y a , respectivamente, mostrados en la Tabla 3.1. El parámetro $c = 3d_{003}$ corresponde al espaciamiento de tres láminas con sus respectivas regiones interlaminares, mientras que el parámetro $a = 2d_{110}$ indica la distancia promedio catión-catión.

Figura 3.1 Patrones de difracción de rayos X de los LDHs con diferentes cantidades de Zn

Tabla 3.1. Parámetros de celda unitaria y tamaños de cristal.

Muestra	% peso de zinc	Relación molar M^{2+}/M^{3+}	Parámetros de celda unitaria (Å)		Tamaños de cristal (Å)	
			c	a	L_{003}	L_{110}
MgAl	-	1.98	23.005	3.045	85	281
MgZnAl-5	5.25	2.03	22.911	3.046	88	283
MgZnAl-10	10.37	2.03	22.795	3.047	112	317
MgZnAl-15	12.16	1.63	22.711	3.044	125	398

El parámetro de celda unitaria c , determinado a partir de los patrones de difracción, es indicativo de la intercalación de un anión pequeño, y concuerda bien con lo reportado para LDHs con carbonato como anión interlamilar.¹⁰ Este anión se incorpora con gran facilidad a la región interlamilar de LDHs y se intercala preferencialmente,¹¹ por encima de otros aniones en competencia, por ejemplo el nitrato de las sales metálicas precursoras (Capítulo II). Se observa una ligera disminución en la distancia interlamilar conforme aumenta el contenido de zinc, lo cual indica un aumento de la atracción electrostática entre las láminas, que podría atribuirse a la mayor electronegatividad del zinc respecto al magnesio.

Por otro lado, el parámetro de celda unitaria a en un material tipo LDH debe seguir la ley de Vegard para soluciones sólidas, por lo que la introducción de un catión de mayor tamaño, como el zinc, debe provocar un aumento del parámetro a , mientras que una mayor presencia de un catión pequeño provocaría una disminución. En concordancia con esto, el parámetro de celda unitaria a muestra un ligero aumento conforme aumenta la cantidad nominal de zinc, dado que el radio iónico del zinc (0.74 Å) es un poco mayor al del magnesio (0.72 Å).¹² La muestra MgZnAl-15 no sigue esta tendencia, debido a que la relación molar M^{2+}/M^{3+} es menor a la deseada. Por lo tanto, en este sólido existe una mayor proporción de aluminio, el más pequeño de los tres cationes introducidos, con un radio iónico de 0.535 Å.¹² Las tendencias observadas en los parámetros de celda unitaria a indican que todos los metales forman parte de las láminas de LDH con una distribución uniforme.

Al ser calcinados, los LDHs pierden la estructura laminar para transformarse en soluciones sólidas del tipo óxido mixto, donde los cationes de Al^{3+} , y en su caso de Zn^{2+} , se encuentran altamente dispersos. Estos óxidos mixtos son activos para catalizar diversas reacciones químicas, además de ser capaces de adsorber especies aniónicas de una solución acuosa; en este caso serán probados para la adsorción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y la degradación fotocatalítica de 2,4-D y de fenol. Las propiedades texturales de los sólidos calcinados fueron determinadas por adsorción-desorción de N_2 .

Figura 3.2. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los óxidos mixtos derivados de LDHs Mg(Zn)Al

Las isothermas mostradas en la Figura 3.2 fueron graficadas en unidades arbitrarias, para mostrar únicamente la forma de la isoterma. Éstas son del tipo IV acorde a la clasificación de la IUPAC, misma que corresponde a sólidos mesoporosos. A presiones relativas altas ($P/P_o > 0.8$) aparece un lazo de histéresis del tipo H3, que indica la presencia de poros con forma de rendija. Este tipo de poros se forman por el colapso desordenado durante la calcinación de las partículas tipo plaqueta u hojuela típicas de LDHs sintetizados por coprecipitación. Las propiedades texturales se presentan en la Tabla 3.2; la mayor área específica corresponde a la muestra MgAl ($276 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La adición de zinc provoca una disminución del área específica, pero en cambio el volumen de poro aumenta, siendo la muestra MgZnAl-5 la que presenta el mayor volumen de poro ($1.05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Tabla 3.2. Propiedades texturales y energías de banda prohibida de los sólidos calcinados

Muestra	Área específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diámetro promedio de poro (nm)	Energía de banda prohibida (eV)
MgAl	276	0.624	18	5.45
MgZnAl-5	255	1.048	18	5.43
MgZnAl-10	182	0.840	18	4.47
MgZnAl-15	211	0.897	32	3.85

Las energías de banda prohibida de los sólidos calcinados fueron determinadas por espectroscopia de reflectancia difusa de ultravioleta-visible (DR-UV-Vis) y se muestran también en la Tabla 3.2. Se observa que la energía de banda prohibida disminuye gradualmente conforme aumenta el contenido de zinc, desde 5.45 eV para MgAl hasta 3.85 eV para MgZnAl-15. Sin embargo, los valores obtenidos son relativamente altos cuando se les compara con otros semiconductores como la titania, cuya energía de banda prohibida es de aproximadamente 3.0 – 3.2 eV.

3.2.2. Adsorción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es el herbicida más ampliamente utilizado en el mundo. Tan sólo en Estados Unidos se utilizan anualmente más de 20,000 toneladas. Su toxicidad depende del grado de exposición, y puede variar desde la irritación ocular hasta la toxicidad neurológica y reproductiva. Su uso se ha relacionado con una mayor incidencia de cáncer de piel, Parkinson y enfermedades respiratorias. A pesar de ser considerado un herbicida poco persistente, ha sido detectado

en bajas concentraciones en ríos y aguas subterráneas, tanto en ambientes rurales como urbanos. Es por esto que se considera importante investigar alternativas para su remoción en medio acuoso.

Se llevaron a cabo varios experimentos para determinar la capacidad de adsorción de 2,4-D en los sólidos calcinados. En todos los casos se utilizaron 0.1 g de muestra ($0.5 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{L}$) y se varió la concentración de 2,4-D desde 0.45 hasta 1.58 mmol L^{-1} (100 a 350 ppm). El pH no se ajustó en ningún punto, obteniendo inicialmente soluciones ácidas, con un pH aproximado de 3. En cuanto se añade el material calcinado y se inicia la adsorción del 2,4-D, el pH aumenta hasta ~ 9 , que corresponde a una dispersión típica de LDH.

La disminución de la concentración de 2,4-D en solución fue seguida por espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis) y calculada siguiendo la ley de Beer-Lambert. La Figura 3.3 muestra los espectros de UV-Vis en la región de 250 a 300 nm, registrados a diferentes tiempos de adsorción de 1.36 mmol L^{-1} de ácido 2,4-D en el sólido MgZnAl-5. Cabe hacer notar que el espectro a 0 h está graficado con el eje y de la derecha (absorbancia de 0 a 2.5), mientras que los espectros medidos a partir de 0.5 h de adsorción fueron graficados con el eje y de la izquierda, en escala de 0 a 0.5, debido a la gran

diferencia en absorbancias. Es claro entonces que la absorbancia disminuye considerablemente desde la primera media hora de adsorción y continúa disminuyendo durante las primeras dos horas. Posteriormente la concentración aumenta gradualmente, un fenómeno que muy probablemente se deba a una competencia por los sitios de adsorción entre el 2,4-D y el CO_2 del ambiente, ya que los LDHs son conocidos por su gran afinidad hacia este anión. Si se quisiera evitar este fenómeno sería necesario usar una atmósfera inerte y agua decarbonatada. Sin embargo, el objetivo en este caso es mantener las condiciones experimentales tan cercanas a un ambiente natural como sea posible. La competencia entre ambos aniones continúa hasta las 9 h de adsorción, después de este tiempo se establece un equilibrio y la concentración de 2,4-D no cambia. Por tanto, las concentraciones fueron medidas después de 9 h en todos los casos.

Figura 3.3. Espectros UV-Vis de la adsorción de 1.36 mmol L^{-1} de 2,4-D sobre MgZnAl-5, en función del tiempo.

Las curvas de adsorción se muestran en la Figura 3.4, donde C_e es la concentración en el equilibrio de 2,4-D en la solución (en mmol L^{-1}) y Q es la cantidad adsorbida de 2,4-D por gramo de sólido. La isoterma de adsorción de 2,4-D sobre MgAl semeja una isoterma tipo S, según la clasificación propuesta por Giles et al.¹³ En cambio, la adsorción de 2,4-D en los sólidos calcinados derivados de LDHs MgZnAl puede ser descrita como una isoterma tipo L, es decir una isoterma de Langmuir.

Figura 3.4. Isothermas de adsorción de 2,4-D en sólidos Mg(Zn)Al calcinados

Las isothermas tipo S son mucho menos comunes que las isothermas tipo Langmuir. Una de las posibles explicaciones para la aparición de una isoterma de este tipo es que el soluto (2,4-D) encuentra una competencia fuerte por los sitios de adsorción del sustrato.¹³ En este caso, la competencia se establece con el carbonato y ocurre en todos los sólidos, pero es más fuerte en MgAl debido a la mayor fuerza básica de este sólido;¹⁴ los sitios básicos más fuertes tienen una mayor afinidad hacia el carbonato. Los defectos de carga introducidos por el zinc disminuyen la fuerza básica y seguramente también la competencia por los sitios de adsorción.

El modelo de Langmuir se basa en las siguientes suposiciones: *i*) los sitios de adsorción son todos equivalentes, es decir, la superficie del adsorbente es energéticamente uniforme; *ii*) la adsorción ocurre por un único mecanismo; *iii*) las moléculas adsorbidas no interactúan entre ellas; y *iv*) sólo se forma una monocapa al alcanzar la adsorción máxima. La expresión para las isothermas de Langmuir en su forma linealizada, (*i.e.* después de aplicar la regresión lineal de Langmuir), es:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K}$$

Donde C_e es la concentración en el equilibrio (mmol L^{-1}), Q es la cantidad de 2,4-D adsorbida (mmol g^{-1}), Q_m es la cantidad máxima de 2,4-D adsorbido en la monocapa por unidad de masa de sólido (mmol g^{-1}) y K es la constante de afinidad. Al graficar la concentración en el equilibrio C_e contra C_e/Q se obtiene una línea recta, a partir de la cual se pueden calcular los parámetros de Langmuir Q_m y K , presentados en la Tabla 3.3. Los coeficientes de correlación lineal r^2 se muestran también en la Tabla

3.3, indicando un excelente ajuste para todos los sólidos MgZnAl. En el caso de MgAl, el coeficiente es más bajo (0.97), pero aún permite una comparación de los parámetros Q_m .

Tabla 3.3. Parámetros de Langmuir obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Muestra	Q_m (mmol g _{cat} ⁻¹)	K (L mmol ⁻¹)	r^2
MgAl	1.787	8.719	0.971
MgZnAl-5	2.827	69.541	0.999
MgZnAl-10	2.479	61.614	1
MgZnAl-15	1.322	30.562	1

La capacidad de adsorción mayor es la del sólido con el menor contenido de zinc, MgZnAl-5, 2.827 mmol g_{cat}⁻¹. Conforme aumenta la cantidad de zinc, la capacidad de adsorción disminuye. La capacidad de adsorción de MgAl es ligeramente mayor a la MgZnAl-15. La mayor capacidad de adsorción de MgZnAl-5 puede ser explicada por su mayor volumen de poro y área específica. La MgZnAl-15 tiene la capacidad de adsorción más pobre, a pesar de tener una mayor área específica que MgZnAl-10. Estos resultados indican que la capacidad de adsorción está directamente relacionada con las propiedades texturales así como con la adición de una cantidad óptima de zinc dado que las constantes de afinidad de los sólidos con 5 y 10% en peso de zinc son considerablemente mayores a la de MgAl y MgZnAl-15.

3.2.3. Degradación fotocatalítica de ácido 2,4-D

Previo a los experimentos de degradación fotocatalítica, el ácido 2,4-D fue sometido a radiación ultravioleta ($\lambda = 254$ nm) bajo las condiciones experimentales descritas en el Capítulo II, para determinar si esta molécula puede ser degradada por fotólisis. Se encontró que de hecho la molécula sufre alguna modificación electrónica que aumenta su absorbancia a 282 nm. Al calcular la concentración por la ley de Beer-Lambert, el resultado obtenido representa un aumento ficticio de la concentración; es razonable entonces suponer que la molécula no sufre fotólisis por la luz UV de 254 nm empleada en estos experimentos. Por tanto, la disminución observada en presencia de los sólidos es un proceso fotocatalítico.

Al probar los sólidos MgZnAl (utilizando 1 g_{cat}/L), se determinó que todos son capaces de degradar los 1.36 mmol L⁻¹ (300 ppm) iniciales de 2,4-D en un cierto porcentaje. Las curvas de degradación se presentan en la Figura 3.5, donde se observa que el mayor porcentaje de degradación se obtuvo con el sólido MgZnAl-5, con una degradación del 99%, seguido por el sólido con la menor energía de banda prohibida: MgZnAl-15.

Comparativamente, se ha reportado la degradación total de una concentración menor de 2,4-D (0.9 mmol L⁻¹) en 5 horas, utilizando TiO₂ soportado en zeolita HY y utilizando 2 gramos de catalizador por litro de solución.¹⁵ Se han empleado también sistemas fotocatalíticos más complejos, por ejemplo una silica mesoporosa hexagonal modificada con ftalocianinas de cobre, degradando 90% de 0.05 mmol L⁻¹ iniciales de 2,4-D en 60 min, adicionando 1.2% peso de H₂O₂ y 0.5 g_{cat}/L.¹⁶

Es sorprendente que el sólido con menor contenido de zinc y mayor energía de banda prohibida sea el más activo fotocatalíticamente. Se realizaron varias pruebas para determinar si el proceso es realmente una fotocatalisis o es un fenómeno de adsorción. La Figura 3.6 muestra la comparación entre las curvas de adsorción y de fotocatalisis de 2,4-D sobre MgZnAl-5, con una concentración inicial de 1.36 mmol L⁻¹ de 2,4-D y 0.1 o 0.2 g de sólido para adsorción o fotocatalisis, respectivamente. Se observa que la adsorción inicialmente es más rápida que la fotocatalisis, de manera que al cabo de 1 h el porcentaje restante de 2,4-D es menor en el caso de la adsorción. Sin embargo, conforme transcurre el tiempo, la concentración del 2,4-D aumenta ligeramente en la curva de adsorción, probablemente debido a la competencia por los sitios de adsorción

Figura 3.5. Degradación fotocatalítica de 2,4-D en sólidos MgZnAl: A) Espectros UV-Vis medidos durante la degradación sobre MgZnAl-5. B) Concentraciones calculadas mediante la ley Beer-Lambert.

entre el 2,4-D y el carbonato, como se discutió anteriormente. Por el contrario, en el caso de la degradación fotocatalítica, el proceso es inicialmente más lento, pero la concentración disminuye progresivamente con el tiempo. Esta disminución progresiva debe ser originada por la degradación fotocatalítica de la molécula. Para tener una mayor certeza de este hecho, los sólidos fueron recuperados después de la adsorción y de la fotocatalisis para su caracterización.

Figura 3.6. Comparación de los perfiles de adsorción y degradación fotocatalítica de 2,4-D sobre MgZnAl-5

3.2.4. Caracterización de los sólidos posterior a la adsorción y la degradación fotocatalítica de ácido 2,4-D

3.2.4.1. Difracción de rayos X

La Figura 3.7 presenta los patrones de difracción de rayos X del LDH MgZnAl-5 recién sintetizado, y del mismo sólido después de la calcinación y degradación fotocatalítica durante 1, 6 y 9 h. Es un hecho conocido que la estructura de un LDH se colapsa durante la calcinación, formando un óxido mixto. Si la calcinación se lleva a cabo a $T > 750\text{ }^{\circ}\text{C}$, la estructura LDH se recupera cuando el sólido entra en contacto con agua o una solución acuosa. Esta propiedad de los LDHs se conoce como efecto memoria.¹⁷ Los resultados presentados en la Figura 3.7 demuestran que la estructura LDH se recupera después de tan sólo 1 h de actividad fotocatalítica. Sin embargo, se observa una pequeña cantidad de la fase ZnO formada durante la calcinación, según evidencia

Figura 3.7. Patrones de DRX de: (a) MgZnAl-5 fresco y del mismo sólido calcinado después de (b) 1 h, (c) 6 h, y (d) 9 h de degradación fotocatalítica de 2,4-D

un pequeño pico de difracción situado alrededor de los $31.7^\circ 2\theta$ en los espectros (b) y (c) de la Figura 3.7, es decir, aquellos medidos después de 1 y 6 horas de degradación fotocatalítica. Después de 9 horas de degradación, espectro (d), este pico ya no aparece y el patrón de difracción corresponde al de un LDH puro, indicando que el zinc se ha reincorporado completamente a la estructura tipo LDH. Este comportamiento fue muy similar para los demás sólidos, así como para las pruebas de adsorción.

Al pH de 9 de la suspensión de 2,4-D/LDH, la molécula de 2,4-D se encuentra en su forma aniónica (2,4-diclorofenoxiacetato), el cual podría ser intercalado en la región interlaminar de los LDHs como anión de compensación de carga. Sin embargo, no se observó ningún aumento en la distancia interlaminar, como se puede observar en la posición del pico principal (003), que se sitúa en el mismo ángulo en los sólidos antes y después de las pruebas de degradación.

3.2.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 3.8 se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras MgZnAl recién sintetizadas y las recuperadas después de las pruebas de adsorción y fotocátalisis. Se muestra la región en la que aparecen las bandas de vibración características del pesticida 2,4-D, entre 1800 y 600 cm^{-1} . En los sólidos recién sintetizados, espectros (a) en la Figura 3.8 A, B y C, se observa una banda asignada a la vibración de

Figura 3.8. Espectros de infrarrojo de los sólidos: (A) MgZnAl-5, (B) MgZnAl-10, (C) MgZnAl-15; medidos en los sólidos: (a) recién sintetizados, (b) después de adsorción; y después de degradación fotocatalítica durante (c) 1 hora, (d) 3 horas, (e) 6 horas y (f) 9 horas

torsión (*bending*) del agua, $\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$, a 1650 cm^{-1} ; un modo de vibración de los enlaces M-O en la lámina de LDH a 995 cm^{-1} ; ¹⁸ y la vibración característica del carbonato a 1425 cm^{-1} . Todas estas bandas de vibración son características de una estructura LDH.

En los espectros medidos en los sólidos recuperados después de la adsorción de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, espectros (b) en la Figura 3.8 A, B y C, se observan las bandas de vibración características de esta molécula, además de las bandas ya descritas que corresponden a la estructura LDH. Centrada en 1485 cm^{-1} se observa la vibración de alargamiento del enlace C=C del grupo aromático del 2,4-D; en 1255 cm^{-1} se ubica la vibración de deformación del enlace C-H aromático; ¹⁹ y a 1290 y 1070 cm^{-1} se encuentran las vibraciones antisimétrica y simétrica del enlace C-O-C, respectivamente. Aparecen también otras bandas sin asignación a 1396 y 1107 cm^{-1} .

En los espectros medidos a diferentes tiempos de degradación fotocatalítica, espectros (c) al (e) en la Figura 3.8 A, B y C, se observan también las bandas de vibración características del ácido 2,4-D, sobre todo en aquellos registrados durante las primeras horas de radiación UV. Este hecho indica que la molécula es inicialmente adsorbida por el catalizador para después ser fotodegradada, ya que después de 9 horas de radiación UV [espectro (f)] las bandas de vibración del 2,4-D han desaparecido prácticamente por completo, indicando la degradación del pesticida.

3.2.3. Degradación fotocatalítica de fenol

Para la degradación de fenol se utilizó una concentración inicial de 0.42 mmol L^{-1} (40 ppm) de fenol y $1\text{ g}_{\text{cat}}/\text{L}$. Se permitió una hora de agitación en ausencia de luz UV para determinar si el contaminante es adsorbido por los LDHs calcinados, encontrando que la concentración en solución no cambia después de 1 h de agitación y por tanto la molécula no es adsorbida. Después de 1 h de radiación UV, se observa una disminución de la concentración debida a la acción fotocatalítica de los sólidos, logrando una degradación de ~70% después de 6 h sobre el fotocatalizador MgZnAl-5 (Figura 3.9). Se realizaron también pruebas en ausencia de catalizador para determinar si el fenol puede ser degradado por fotólisis a estas condiciones experimentales, encontrando un fenómeno similar al descrito para el 2,4-D: una modificación de la estructura que aumenta la absorbancia a 269 nm y aparece como un aumento (ficticio) de la concentración al aplicar la ley de Beer-Lambert. Después de 6 h de radiación UV, la absorbancia vuelve a ser la inicial; por ende, el fenol no es fotolizado bajo esta radiación UV (Figura 3.9).

Sorprendentemente, la actividad fotocatalítica es menor conforme se aumenta el contenido de zinc (Figura 3.9), a pesar de que la energía de banda prohibida disminuye en ese orden (Tabla 3.2). Como hipótesis para explicar este hecho, se propone que el tamaño de las partículas de óxido de zinc en los materiales calcinados es menor a un menor contenido de zinc. Se ha determinado que en una estructura LDH MgAl la distribución del Al en las láminas no es aleatoria; estos se encuentran uniformemente dispersos. En particular, para una relación Mg/Al = 2 se forma una estructura ordenada con forma descrita como un panal de abejas.²⁰ Es razonable entonces suponer que el zinc se encuentra también altamente disperso a lo largo de las láminas y que, al momento de la calcinación, se forman agrupaciones o racimos (*clusters*) de ZnO que son más pequeños cuando el contenido de zinc es menor. En una partícula de menor tamaño, la reactividad es distinta dado que la química es dominada por los átomos de superficie, ya que hay una mayor proporción de ellos respecto a los átomos del bulto o *bulk* que en una partícula más grande.²¹ Por tanto, la actividad catalítica de las partículas pequeñas de cualquier óxido metálico es superior a la de partículas de mayor tamaño del mismo compuesto. La introducción de una mayor cantidad de zinc en las láminas de LDH propicia que se formen partículas más grandes de ZnO durante la calcinación, mismas que tienen una mayor cantidad de átomos inactivos en la masa o *bulk*. Además, se debe tomar en cuenta que el sólido MgZnAl-5 calcinado es el que posee las mejores propiedades texturales de la serie MgZnAl, sobre todo un mayor volumen de poro (Tabla 3.2).

Figura 3.9. Curvas de degradación fotocatalítica de fenol con LDHs calcinados

La cinética de degradación fotocatalítica frecuentemente puede ser descrita por el modelo Langmuir-Hinshelwood expresado como sigue:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C}$$

Donde k_r es la constante de reacción intrínseca y K_{ad} es la constante de adsorción en el equilibrio. Si la adsorción es débil y la concentración del compuesto orgánico es baja, el factor $K_{ad}C$ puede ser

despreciado de manera que la ecuación se simplifica a una cinética de pseudo-primer orden con una constante de reacción aparente $K_{app} = k_r K_{ad}$. Después de integrar en el intervalo $[C, C_0]$ se obtiene:

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_{app} t$$

Así, al graficar el tiempo contra $\ln(C_0/C)$ se obtiene una recta, donde la pendiente será la constante de reacción aparente, y a partir de la cual se puede también determinar fácilmente el tiempo de vida media de la molécula. La Tabla 3.4 presenta las constantes de reacción aparentes, los tiempos de vida media y los coeficientes de linearización r^2 de la degradación de fenol sobre los LDHs calcinados MgAl y MgZnAl. El tiempo de vida media más corto es el obtenido sobre MgZnAl-5, de tan sólo 3.47 h.

Tabla 3.4. Constantes de reacción aparentes, tiempos de vida media y coeficientes de linearización del modelo Langmuir-Hinshelwood

Muestra	K_{app}	$t_{1/2}$ (h)	r^2
MgAl	0.085	7.90	0.987
MgZnAl-5	0.199	3.47	0.972
MgZnAl-10	0.108	6.44	0.978
MgZnAl-15	0.030	23.41	0.849

3.3. Óxidos Mixtos Semiconductores Derivados de LDHs Sintetizados a partir de Óxidos y su Aplicación en la Degradación Fotocatalítica de Derivados Fenólicos

En esta sección se presenta la caracterización de óxidos mixtos $CeO_2/Mg(Al)O$, y su aplicación en la degradación fotocatalítica de fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol. El óxido de cerio es un material con gran capacidad de absorción de radiación en la región ultravioleta, y transparente a la región visible e infrarroja del espectro.²² Por esto, ha sido probado como bloqueador de UV.²³ Por otro lado, su energía de banda prohibida es de alrededor de 3.2 eV, cercana a la del TiO_2 , el semiconductor más estudiado. Asimismo, las nanopartículas de ceria han mostrado tener respuesta fotovoltaica, con un espectro de absorción desplazado 80 nm hacia la región visible del espectro comparado con el TiO_2 . Los pares

electrón-hueco fotogenerados, se reporta, tienen una vida promedio mucho más larga que los generados en la titania.²⁴

A pesar de esto, la capacidad de degradación fotocatalítica del óxido de cerio no ha sido suficientemente estudiada. Ji *et al.* reportaron la degradación fotocatalítica del colorante azo anaranjado ácido 7 bajo radiación de luz visible.²⁵ La eficiencia de degradación aparentemente se debe a un efecto de auto-sensitización que ocurre durante la adsorción del colorante en la superficie del CeO₂.²⁶ Por otro lado, el CeO₂ soportado en Al-MCM-41 presenta una menor actividad fotocatalítica para la degradación de fenol que el fotocatalizador de referencia Degussa P25.²⁷ El óxido de cerio también ha sido empleado en mezclas CeO₂-TiO₂, para aumentar la actividad fotocatalítica de este último.²⁸

Por los motivos anteriormente expuestos, se decidió estudiar la actividad fotocatalítica del óxido de cerio en un soporte básico, tal como son los derivados de hidróxidos dobles laminares (LDHs). Los sistemas de CeO₂/MgAl²⁹ y CeO₂/MgFeAl³⁰ han sido probados como potenciales catalizadores de remoción de SO_x, dada su combinación de propiedades básicas y redox. Las propiedades semiconductoras y fotocatalíticas de este sistema no habían sido estudiadas hasta ahora.³¹ Para tal efecto, se preparó como soporte un material LDH MgAl por el método de óxidos insolubles, para posteriormente impregnar el óxido de cerio por dos procedimientos distintos, descritos en el Capítulo II.

Tal como se mencionó previamente, la síntesis de LDHs a partir de óxidos insolubles presenta diversas ventajas, al ser un método amigable al ambiente y fácilmente escalable para la producción industrial de LDHs.^{32,33,34} Es importante resaltar que los materiales preparados por este método no requieren de lavados al final del proceso, ya que todos los reactantes pasan a ser parte del producto final. Por tanto, no se generan desechos ni se desperdicia agua durante la preparación de los catalizadores. Esto representa una mejora significativa respecto a la gran mayoría de los fotocatalizadores que se han reportado en la literatura, ya que los procesos de síntesis presentados generalmente son factibles únicamente a escala laboratorio, lo cual limitaría su aplicabilidad práctica. Una ventaja adicional del sistema de degradación fotocatalítica basado en derivados de LDHs como semiconductores es el hecho que trabajan al pH libre, ligeramente básico (~9) de la suspensión catalizador-contaminante, en contraste con una gran variedad de trabajos que requieren acidificar la solución para obtener un rendimiento óptimo.^{35,36}

3.3.1. Caracterización de los catalizadores

Al momento de ser calcinados, los LDHs pierden progresivamente moléculas de agua fisisorbidas y agua de hidratación, luego los aniones de compensación de carga y los grupos hidroxilo de las láminas, lo que ocasiona el colapso de la estructura laminar. Alrededor de los 450 °C, los metales conforman una solución sólida del tipo óxido mixto. En el caso de LDHs MgAl, el óxido mixto correspondiente generalmente se denota como Mg(Al)O, el cual presenta la estructura cúbica del óxido de magnesio, con los átomos de Al dispersos uniformemente a lo largo del sólido. Estas soluciones sólidas provenientes de LDHs son conocidas por su capacidad de regenerar la estructura laminar original, una propiedad conocida como efecto memoria.^{10, 37, 38}

Para la preparación del sólido denotado como MACe1, el LDH MgAl sintetizado por el método de óxidos fue calcinado y posteriormente inmerso en agua bidestilada. Por tanto, al momento de reconstruir la estructura se incorporan principalmente grupos OH⁻ como aniones de compensación de carga. Posteriormente, el sólido es añadido a una solución de nitrato de cerio, y dispersado a alta velocidad (Capítulo II).

Por otro lado, para la preparación del catalizador MACe2, se calcinó el LDH MgAl y posteriormente se colocó en una solución de nitrato de cerio con agitación mecánica, para llevar a cabo la reconstrucción de la estructura laminar simultáneamente con la impregnación del cerio (Capítulo II). Dados los distintos procedimientos de síntesis, se esperaría que el catalizador MACe1 tuviera partículas de CeO₂ depositadas sobre la superficie, mientras que MACe2, se prevé, tendrá partículas de CeO₂ altamente dispersas a lo largo de todo el bulto o *bulk* del LDH. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras MACe frescas y calcinadas se presentan en la Figura 3.10. En el caso de las muestras frescas, ambos sólidos muestran una fase LDH altamente cristalina, lo cual demuestra la recuperación total de la estructura laminar durante el procedimiento de impregnación de cerio. Los parámetros de celda unitaria c y a , relacionados con la distancia interlaminar y la distancia promedio catión-catión, respectivamente, fueron determinados por las posiciones del pico (003) en $2\theta \approx 11^\circ$ y el pico (110) en $2\theta \approx 60^\circ$, respectivamente. En ambos casos, la distancia interlaminar concuerda con la intercalación de un anión pequeño, tal como NO₃⁻ u OH⁻, como anión de compensación de carga. Por otro lado, los parámetros de celda unitaria a son muy similares a los reportados para LDHs con relación molar Mg/Al = 3.¹⁰ Esto implica que todos los cationes Mg²⁺ y Al³⁺ son parte de la estructura laminar. Por otro lado,

implica también que el cerio está presente como una fase segregada y no como parte de la fase LDH, ya que el mayor radio iónico del Ce^{4+} se vería reflejado en una mayor distancia promedio entre cationes, de acuerdo con la ley de Vegard para soluciones sólidas.

Adicionalmente, se aprecia un pequeño pico ubicado en $2\theta \approx 28^\circ$, que corresponde a la reflexión en el plano (111) del óxido de cerio en estructura cúbica tipo fluorita.²¹ Este pico es ligeramente más intenso en la muestra MACe2 que en la muestra MACe1. Los tamaños de cristal para las fases de LDH en las direcciones 003 y 110, para el óxido de cerio en la dirección 111 y para el MgO (de los sólidos calcinados) en la dirección 200, calculados a partir de la ecuación de Scherrer, se muestran en la Tabla 3.6. Estos muestran que en el caso del sólido MACe1 se obtiene una fase LDH altamente cristalina. Por otro lado, los cristales de CeO_2 son de menor tamaño en MACe1 que en MACe2.

Figura 3.10. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos frescos a) MACe1, b) MACe2 y de los sólidos calcinados c) MACe1 y d) MACe2

Tabla 3.6. Tamaños de cristal en los sólidos frescos y calcinados

Muestra	LDH		CeO_2		MgO
	L_{003} (Å)	L_{110} (Å)	L_{111} (Å) ^a	L_{111} (Å) ^b	L_{200} (Å) ^b
MACe1	185	404	52	45	66
MACe2	141	320	63	50	63

a Sólido fresco. b Sólido calcinado

Al momento de la calcinación, la fase LDH se transforma nuevamente en la fase $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ de la solución sólida del óxido mixto (Figura 3.10), tal como cabía esperar. En cuanto al cerio, no se observa ningún cambio de fase, pero aparecen nuevos picos en $2\theta \approx 33, 48$ y 56° , que corresponden a los planos (200), (220) y (311) del óxido de cerio, respectivamente. También, el pico correspondiente al plano (111) aparece más claramente definido que en los sólidos frescos.

Durante la calcinación, ocurre una pequeña pérdida de cristalinidad en el óxido de cerio (Tabla 3.6); sin embargo, se mantienen las mismas tendencias observadas en los sólidos frescos. Los cristales de

MgO son de mayor tamaño en la muestra MACe1. Por otro lado, los cristales de CeO_2 de los sólidos calcinados, medidos en la dirección 111 , son de 45 y 50 Å en las muestras MACe1 y MACe2, respectivamente (Tabla 3.6).

Tabla 3.7. Composición química de los sólidos, determinada por emisión de plasma (ICP-AES) y por análisis EDS.

Muestra	Relación molar Mg/Al	% wt. CeO_2 (ICP-AES)	% wt. CeO_2 (EDS)
MACe1	2.93	7.00	12.71
MACe2	2.98	5.53	8.81

La composición química de las muestras se presenta en la Tabla 3.7. Ambas muestras presentan una relación molar Mg/Al cercana al valor nominal de 3, dentro del margen del error experimental. En cuanto al contenido de CeO_2 , el contenido determinado por emisión de plasma (ICP-AES, *inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*) es ligeramente menor que el valor nominal de 7.40% peso. Los valores obtenidos son de 7.00 y 5.53% wt. para los sólidos MACe1 y MACe2, respectivamente. Las diferencias pueden ser atribuidas al hecho de que cierta cantidad de nitrato de cerio podría permanecer en la solución y se perdería al momento del filtrado, sobretodo en el caso del sólido MACe2. En este sentido, el primer método de impregnación es más efectivo en términos de costo, ya que la pérdida de la sal de cerio es mínima.

Las microscopías electrónicas de barrido (SEM, *scanning electron microscopy*) de las muestras calcinadas, tomadas a diferentes magnificaciones, revelan diferencias significativas en los tamaños de partícula, lo cual se origina por las diferencias en los métodos de impregnación de CeO_2 . La dispersión mecánica más vigorosa empleada en el método 1 (muestra MACe1, Figura 3.11) probablemente rompe las partículas de LDH, originando partículas pequeñas y de distribución uniforme, encima de las cuales se deposita el óxido de cerio. La Figura 3.11

Figura 3.11. Microscopías electrónicas de barrido de la muestra MACe1

en sus secciones (a) hasta (d) muestra una misma región del sólido, analizada a ampliificaciones crecientes. Los puntos blancos brillantes corresponden a partículas ricas en óxido de cerio, según se determinó por análisis de espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS, *energy dispersive X-ray spectroscopy*). Estas zonas aparecen distribuidas a lo largo del sólido, con un tamaño de partícula muy variable, que va desde unos cientos de nanómetros hasta varios micrómetros.

En la muestra MACe2 (Figura 3.12), las partículas de LDH son en general de mayor tamaño que en MACe1, y alcanzan hasta 100 μm de diámetro. A pesar de que se observan también zonas brillantes, en este caso casi no se detectaron agrupaciones (*clusters*) de óxido de cerio, según el análisis de EDS. En lugar de ello, se encontró que el cerio se encuentra uniformemente distribuido a lo largo del sólido. Las Figuras 3.12a y 3.12b muestran una misma región del sólido analizada a distintas ampliificaciones, mientras que la Figura 3.12c se tomó a la misma ampliificación que la

Figura 3.12. Microscopías electrónicas de barrido de la muestra MACe2.

Figura 3.12b pero en diferente región, para asegurar que las imágenes mostradas sean representativas del sólido. En estas zonas, el contenido de cerio determinado por EDS es aproximadamente el mismo que el medido por ICP-AES. No se detectó enriquecimiento de cerio en ninguna zona en particular. Sin embargo, en la imagen mostrada en la Figura 3.12d aparecen dos pequeñas partículas ($< 1 \mu\text{m}$) ricas en CeO_2 . Por tanto, de estas imágenes se puede concluir que el cerio se encuentra distribuido a través del sólido con un cierto grado de uniformidad y formando sólo una pequeña cantidad de racimos (*clusters*) de óxido de cerio. Esto concuerda bien con los resultados que se esperaban de acuerdo al procedimiento de síntesis para MACe2.

Asimismo, es interesante notar las diferencias en el contenido de óxido de cerio determinada por ICP-AES, en comparación con el contenido de CeO_2 medido por el análisis EDS (Tabla 3.7). La primera técnica analiza el contenido de cerio en todo el sólido, esto es, incluye el contenido de cerio en toda la masa o el bulto del sólido (*bulk*) y en la superficie, mientras que la segunda técnica mide sólo la superficie, con unos cuantos nanómetros de profundidad. Esto es, la técnica ICP-AES es una técnica

cuantitativa, mientras que el análisis EDS es semi-cuantitativo. En el caso de la técnica EDS, se hicieron análisis puntuales en diferentes regiones de la muestra y se tomó el valor promediado. Se puede apreciar que en ambas muestras, el contenido de óxido de cerio medido por EDS es mayor que el determinado por ICP-AES (Tabla 3.7). Esto indica que hay un enriquecimiento de óxido de cerio en la superficie. El valor diferencial (%EDS - %ICP-AES) es de 5.71 y de 3.53% para las muestras MACe1 y MACe2, respectivamente. La mayor diferencia en el caso de la muestra MACe1 corrobora la hipótesis de que en esta muestra el CeO_2 se encuentra depositado principalmente en la superficie del sólido, mientras que en MACe2 el óxido de cerio está disperso a lo largo de todo el sólido.

Las diferencias en morfología y distribución del tamaño de partícula observadas por SEM se pueden también distinguir claramente a través del análisis textural. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y las distribuciones de diámetro de poro se muestran en la Figura 3.13. Ambas isothermas son del tipo IV, la cual caracteriza a los sólidos mesoporosos, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.³⁹

El punto B no se alcanza a apreciar, lo cual indica que se forman multicapas desde presiones relativas bajas, probablemente antes de la formación de una monocapa, debido a la interacción débil entre el adsorbato y el adsorbente. Los lazos de histéresis son del tipo H3 en ambos casos, los cuales son generalmente atribuidos a poros en forma de rendija generados por el colapso desordenado de las partículas con forma de hojuela durante la calcinación. Por otra parte, las distribuciones de tamaño de poro son muy diferentes entre sí. En la muestra MgAl-Ce1, los tamaños de poro están bien definidos, con tres máximos en 34, 50 y 600 Å, donde los mesoporos (< 500 Å) conforman una parte significativa del volumen de poro. Por el contrario, en la muestra MgAl-Ce2 existe una distribución amplia y poco definida, centrada en los mesoporos, y con una contribución importante de macroporos al volumen total de poros.

Figura 3.13. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribuciones de tamaño de poro (recuadro).

Tabla 3.8. Propiedades texturales de los sólidos calcinados

Muestra	Área Específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamaños promedio de poro (Å)
MACe1	182	0.406	34, 50, 600
MACe2	181	0.788	45, 600

En los LDHs calcinados, los poros más pequeños generalmente se consideran poros intrapartícula, generados por un proceso de craterización que ocurre durante la calcinación.⁴⁰ Los meso y macroporos son poros interpartícula, atribuidos al apilamiento desordenado de las partículas en forma de hojuela o de plato que colapsan al momento de calcinación. Por lo tanto, la porosidad interpartícula depende de la cristalinidad y el tamaño de partícula de los LDHs de los cuales se parte. Así, cuando las partículas más pequeñas del MACe1 colapsan, el apilamiento resultante es más ordenado y los poros resultantes son más pequeños, como se puede apreciar en la distribución de tamaño de poro de la Figura 3.13. Por otro lado, la distribución de tamaño de partícula de la muestra MACe2 es más amplia, y el acomodo de las partículas al colapsar es más desordenado, con lo que se obtienen poros de mayor tamaño y con una distribución de tamaños de poro también más amplia (Figura 3.13). Como consecuencia, el volumen de poro de la muestra MACe2 es más grande, mientras que las áreas específicas son casi iguales (Tabla 3.8). Sin embargo, en ambos casos se presenta una disminución del volumen de poro y del área específica, comparado con la muestra MgAl madre, la cual tenía un área específica de $227 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ y un volumen de poro de $0.987 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$.

Para determinar la energía de banda prohibida o *band gap* de los materiales se empleó la técnica de ultra violeta visible de reflectancia difusa (UV-Vis, Figura 3.14). Ambas muestras calcinadas presentan una energía de banda prohibida (E_g) de aproximadamente 3.2 eV (Figura 3.14). Este valor es muy cercano al presentado por la titania, uno de los fotocatalizadores más estudiados, la cual tiene una E_g de 3.0-3.2 eV.⁴¹

Figura 3.14 Espectros de DR-UV-Vis para la determinación de la energía de banda prohibida

3.3.2. Pruebas de degradación fotocatalítica

Las capacidades de degradación fotocatalítica de los sólidos MACe1 y MACe2 fueron probadas con tres contaminantes acuosos de uso común: fenol, 4-clorofenol y 2,4,6-triclorofenol. La concentración del contaminante fue seguida por espectroscopia de ultravioleta-visible, aplicando la ley de Beer-Lambert. Vale la pena remarcar el hecho de que las pruebas fueron repetidas por triplicado, para asegurar la reproducibilidad de los resultados, dentro del margen de error experimental.

3.3.2.1. Fotodegradación de Fenol

Los espectros de absorbancia de UV-Vis y las concentraciones calculadas, correspondientes a la degradación fotocatalítica de fenol por los sólidos MACe1 y MACe2 aparecen en las Figuras 3.15 y 3.16, respectivamente. Inicialmente, la dispersión de 0.85 mmol L^{-1} (80 ppm) de fenol con el catalizador fue agitada sin luz UV durante una hora, para permitir la adsorción de fenol al catalizador. Durante este periodo de tiempo, la molécula sufrió modificaciones electrónicas que provocaron un desplazamiento batocrómico (hacia el azul) e hiperocrómico del espectro UV (Figura 3.15). El desplazamiento hiperocrómico se refleja como un aumento ficticio en la concentración en la Figura 3.16. Más aún, en cuanto el contaminante entra en contacto con el catalizador, aparecen nuevas bandas de absorción, en aproximadamente 230 y 285 nm, indicando la formación de intermediarios con un grupo cromóforo diferente, por ejemplo catecol, como se discutirá más adelante (Sección 3.3.2.4). Las posiciones de las bandas son las mismas en ambos casos, pero son más intensas en el sólido MACe2.

Después de iniciada la radiación UV, el incremento en la absorbancia se vuelve más notorio durante un cierto tiempo; posteriormente, inicia la degradación.

Figura 3.15. Espectros de UV-Vis medidos durante la degradación fotocatalítica de fenol.

El tiempo durante el cual la concentración es aparentemente $> 100\%$ se llama periodo de fotoinducción, y ha sido observado previamente en reacciones que involucran radicales libres.⁴² Es interesante notar que este periodo de fotoinducción es más largo para el catalizador MACe1 (2 h) que para el fotocatalizador MACe2 (1 h).

El fotocatalizador MACe2 es por mucho el más efectivo, degradando alrededor de 50% del fenol en un periodo de 7 h, incluyendo el tiempo de adsorción y de fotoinducción (Figura 3.16). Como comparación, la degradación por el fotocatalizador Degussa P25,

utilizado comúnmente como referencia, se muestra también en la Figura 3.16. En este caso, se observa también un periodo de inducción durante la adsorción, y la degradación inicia concomitantemente con el inicio de la radiación UV. La titania es un poco más eficiente que el fotocatalizador MACe1, degradando alrededor de 25%. El resultado obtenido con la titania es el esperado, ya que se sabe que el fenol es quizá la molécula más recalcitrante y difícil de degradar de entre los contaminantes acuosos. Bajo las condiciones estudiadas, el fotocatalizador MACe2 es notablemente eficiente, ya que degrada casi el doble de fenol que el TiO_2 en el mismo intervalo de tiempo. Este resultado es inesperado, ya que el sólido MACe2 posee un menor contenido de cerio que MACe1. Una posible explicación a este comportamiento se presentará más adelante (Sección 3.3.2.4).

Figura 3.16. Concentración de fenol respecto al tiempo, calculada aplicando la ley de Beer-Lambert.

3.3.2.2. Fotodegradación de 4-Clorofenol

Durante la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol, se observaron en los espectros de UV-Vis (Figura 3.17) fenómenos similares a los observados con el fenol, discutidos previamente. Cuando el contaminante es agitado con el catalizador, sin radiación UV, el espectro de absorción presenta un desplazamiento batocrómico. Este desplazamiento provoca un falso decremento en la concentración calculada siguiendo la ley de Beer-Lambert, tomando la absorbancia a 279 nm; los resultados de dichos cálculos se presentan en la Figura 3.18. El comportamiento inicial es casi idéntico para ambos catalizadores.

Cuando las suspensiones son sometidas a radiación UV, se observan notables diferencias. El sólido MACe1 presenta un fenómeno de fotoinducción, similar al observado durante la degradación fotocatalítica de fenol, el cual dura 1 h. Por otro lado, en el sólido MACe2 se observa aparentemente un incremento en la concentración con respecto a la adsorción durante la primera media hora (Figura 3.18). Esto, sin embargo, no corresponde a un efecto de fotoinducción, ya que la concentración en este punto es de hecho del 90%, debido a la degradación fotocatalítica del contaminante. Asimismo, es importante notar que en este caso también aparecen nuevas bandas de absorción, al igual que en el caso del fenol. Aquí, las nuevas bandas aparecen en ~ 240 y 300 nm, debido a la formación de intermediarios con grupos cromóforos.

Adicionalmente, en el espectro UV-Vis de 4-clorofenol sobre el catalizador MACe2, mostrado en la Figura 3.17, se observa que la banda ancha situada en los 270-325 nm, asignada a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del enlace C-Cl decrece con mayor velocidad, dado que este enlace es el más reactivo. Esto concuerda con reportes previos, los cuales han observado que en los fenoles clorinados, la declorinación es más rápida que la mineralización.⁴³ Después de 1.5 h de radiación UV, las bandas de mayor energía, localizadas alrededor de los 190-230 nm, asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático, han sufrido un decremento importante. Sin embargo, a las 2 h la absorbancia en la región de alta energía aumenta, probablemente debido a la formación de intermediarios con un grupo cromóforo. Éste, probablemente, es un grupo C=C, en concordancia con análisis previos del mecanismo de degradación, los cuales han encontrado hidroquinonas, benzoquinonas y clorocatecoles como intermediarios.⁴⁴ Finalmente, después

Figura 3.17. Espectros de UV-Vis medidos durante la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol.

de 3 h de radiación UV, el grupo aromático y todos los intermediarios aparentemente se han transformado por completo, y prácticamente no hay cambios en el espectro medido a 4 h sobre MACe2.

La muestra MACe1 muestra un comportamiento similar; sin embargo, el grupo aromático requiere más tiempo para ser degradado, y a 4 h de radiación UV la absorbancia no ha llegado a su nivel base. Similarmente a lo que se observó con la degradación de fenol, el catalizador MACe2 es el fotocatalizador más efectivo. Sin embargo, en este caso las diferencias no son tan significativas. El sólido MACe2 degrada ~96% de las 100 ppm iniciales de 4-clorofenol en 5 h (incluyendo 1 h de adsorción), mientras que el catalizador MACe1 degrada ~85% en el mismo intervalo de tiempo (Figura 3.18). También se observó que el 4-clorofenol no sufre fotólisis directa (datos no mostrados).

Figura 3.18. Concentración de 4-clorofenol respecto al tiempo, calculada aplicando la ley de Beer-Lambert.

3.3.2.3. Fotodegradación de 2,4,6-Triclorofenol

La Figura 3.19 muestra los espectros de UV-Vis del 2,4,6-triclorofenol, medidos durante la degradación fotocatalítica por ambas muestras MACe1 y MACe2. Similarmente a lo descrito anteriormente, la molécula inicialmente pasa por un proceso de activación o de fotoinducción, lo cual origina modificaciones en el ambiente electrónico. Estas modificaciones se aprecian al observar el desplazamiento hipercrómico de las bandas a 310 nm (transición $n \rightarrow \pi^*$) y a 243 nm (transición $\pi \rightarrow \pi^*$) que aparece durante la primera hora (adsorción). Sin embargo, no se observa desplazamiento batocrómico (hacia el azul) ni la aparición de nuevas bandas con ninguno de los dos fotocatalizadores, en contraste con lo observado para la degradación de fenol y 4-clorofenol.

Después de un cierto tiempo, la intensidad de estas bandas disminuye, conforme avanza la degradación fotocatalítica. Ambas muestras presentan el mismo mecanismo de degradación al observado en el 4-clorofenol, esto es, la banda a mayor longitud de onda (centrada en 310 nm) decrece primero, indicando la ruptura de los enlaces C-Cl. Las bandas a 243 y 210 nm, asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo aromático, desaparecen con más lentitud. Esta tendencia se aprecia con mayor claridad en el

sólido MACe2. De hecho, con este catalizador el grupo aromático permanece casi intacto, como se puede apreciar por la persistencia de la banda a 210 nm. En este caso, el catalizador MACe1 es el más efectivo, ya que es capaz de degradar toda la molécula.

El porcentaje restante de 2,4,6-triclorofenol, calculado por la ley de Beer-Lambert siguiendo la absorbancia a 243 nm, se presenta en la Figura 3.20. Después de tan sólo 2 h de radiación UV con el sólido MACe1, permanece solamente el 10% del contaminante. En este punto, las bandas de absorción a 310 nm han desaparecido completamente, pero sigue habiendo absorbancia a altas energías ($\lambda < 250$ nm). Por tanto, este porcentaje restante probablemente no sea 2,4,6-triclorofenol, sino un intermediario con uno o más enlaces π . Por el otro lado, con el catalizador MACe2, después de 2 h de radiación UV sigue habiendo un 39% del contaminante. Cabe hacer mención que se encontró que el 2,4,6-triclorofenol sufre fotólisis a un nivel muy bajo, eliminando por este medio 14% de las 100 ppm iniciales en 2 h.

Los resultados obtenidos con MACe1 para la degradación de 2,4,6-triclorofenol son considerablemente mejores a lo que se ha reportado en la literatura. Por ejemplo, en un estudio que compara diferentes procesos de oxidación avanzada (UV, UV/H₂O₂, Fenton, UV/Fenton y UV/TiO₂), los mejores resultados se obtuvieron empleando UV/Fenton, degradando 89% de 100 ppm de 2,4,6-triclorofenol después de 5 h, ajustando el pH a 3 con ácido sulfúrico.⁴⁵ Por tanto, se puede concluir que la degradación con MACe1 no sólo es más

Figura 3.19. Espectros de UV-Vis medidos durante la degradación fotocatalítica de 2,4,6-triclorofenol.

Figura 3.20. Concentración de 2,4,6-triclorofenol determinada aplicando la ley de Beer-Lambert.

rápida, sino que además tiene la ventaja de que no requiere de un medio ácido ni ajustes de pH.

3.3.2.4. Cinética y mecanismo de degradación

La cinética de las reacciones fotocatalíticas de compuestos orgánicos generalmente pueden ser descritas adecuadamente por el modelo de Langmuir-Hinshelwood mencionado previamente, expresado como sigue:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C}$$

Suponiendo que la adsorción es débil, y tomando en cuenta que la concentración es baja, es posible simplificar esta ecuación a una cinética de pseudo-primer orden, explicada con anterioridad. A partir de dicha ecuación se calcularon el tiempo de vida media y la constante de reacción aparente, presentadas en la Tabla 3.9, así como los coeficientes de linearización para todas las moléculas estudiadas. Estos parámetros se calcularon considerando sólo los datos después de la fotoinducción. Dado que el tiempo de fotoinducción (TFI) es diferente en cada caso, este parámetro también se muestra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Parámetros de la cinética Langmuir-Hinshelwood de pseudo primer orden y tiempos de fotoinducción

Muestra	Fenol				4-clorofenol				2,4,6-triclorofenol			
	K_{app} (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h) ^a	r^2	TFI (h) ^b	K_{app} (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h) ^a	r^2	TFI (h) ^b	K_{app} (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h) ^a	r^2	TFI (h) ^b
MACe1	0.051	13.57	0.952	2	0.644	1.08	0.996	1	1.143	0.61	0.979	0.25
MACe2	0.117	5.95	0.975	1	0.867	0.80	0.984	0	0.744	0.93	0.991	0.75

^a Después de la adsorción y el tiempo de fotoinducción. ^b Tiempo de fotoinducción.

Vale la pena notar que, para la degradación del fenol y del 4-clorofenol, el sólido MACe2 presenta tiempos de fotoinducción más cortos y menores tiempos de vida media del contaminante; mientras que para el 2,4,6-triclorofenol se presenta la tendencia opuesta y el sólido MACe1 tiene el menor tiempo de fotoinducción y menor tiempo de vida media, siendo en general más eficiente para la fotocatalisis. Por lo tanto, parece posible que sean en realidad dos mecanismos distintos los que controlan la fotocatalisis: un mecanismo de transferencia de carga ligando-metal en un caso y el conocido mecanismo de pares electrón-hueco fotogenerados en el otro. El factor determinante para que un contaminante se degrade por uno u otro mecanismo, se propone, sería el pKa de los contaminantes. El pH de la suspensión catalizador-contaminante es de aproximadamente 9, mientras que los valores de pKa son de 9.9, 9.2 y

6.1 para el fenol, el 4-clorofenol y el 2,4,6-triclorofenol, respectivamente.⁴⁶ Por tanto, en la suspensión, el fenol y el 4-clorofenol tienen un protón ácido, mientras que el 2,4,6-triclorofenol ha perdido dicho protón y se encuentra en forma aniónica.

Se propone un mecanismo de transferencia de carga ligando-metal (TCLM) esquematizado en la Figura 3.21, que está iniciando la degradación del fenol y del 4-clorofenol. La existencia de este fenómeno se ha observado y estudiado previamente en la interacción de fenol, clorofenoles y otros contaminantes aromáticos con un heteropolitungstato tipo Keggin,⁴⁷ el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,⁴⁸ y la titanía.^{49,50,51,52,53,54}

Figura 3.21. Representación esquemática del mecanismo de transferencia de carga ligando-metal para la degradación de fenol y 4-clorofenol

Como se mencionó anteriormente, el pH de la suspensión catalizador-contaminante es de ~ 9 y los valores de pK_a son de 9.9 y 9.2 para el fenol y el 4-clorofenol, respectivamente. Entonces, es probable que el protón ácido de estas moléculas interactúe con un sitio básico de la superficie. Tanto sitios

Brönsted como Lewis pueden participar en este mecanismo. En un sitio Brönsted, la molécula sufriría una reacción de condensación fenólica y quedaría adsorbida en una esfera de complejación interna. En un sitio Lewis la molécula quedaría fisisorbida vía un puente de hidrógeno en una esfera de complejación externa (Figura 3.21).

Estas especies adsorbidas son capaces de absorber un fotón incidente de luz UV o luz visible. De hecho, una indicación de la existencia del mecanismo de transferencia de carga ligando-metal fue el color café claro que apareció al poner en contacto los catalizadores con los contaminantes (fenol o 4-clorofenol). Observaciones similares fueron reportadas para la formación de complejos de transferencia de carga entre hidrocarburos aromáticos y el TiO_2 .⁵¹ En nuestros estudios, el color desapareció gradualmente con el tiempo de irradiación, presumiblemente debido a la degradación de la molécula. Ni el contaminante ni el catalizador por sí solos mostraron color alguno.

Debido a la excitación sufrida por la absorción de un fotón, un electrón podría ser transferido directamente del orbital molecular más alto ocupado (HOMO, *highest occupied molecular orbital*) del ligando (fenol o 4-clorofenol) al catalizador, muy probablemente a la banda 4f del CeO_2 .²⁴ Si este electrón logra ser transferido a un aceptor de electrones tal como el O_2 , se formará un radical libre, el cual a su vez reaccionará con el contaminante para iniciar su degradación (Figura 3.21).

El radical fenoxi se desorbe entonces de la superficie, y es parcialmente estabilizado por resonancia, ya que el electrón libre se deslocaliza en el sistema de enlaces π conjugados del anillo bencénico (Figura 3.21). Estas estructuras de resonancia, así como los intermediarios de reacción formados a partir de este punto, serían las responsables de los desplazamientos hipercrómicos y batocrómicos observados en los espectros de UV-Vis medidos durante la fotodegradación de los contaminantes (Figuras 3.15 y 3.17); esto es, el fenómeno de fotoinducción mencionado anteriormente. Asimismo, la deslocalización del electrón resulta en la formación de un enlace $\text{C}=\text{O}$, un grupo cromóforo que podría ser responsable de la aparición de las nuevas bandas de absorción mencionadas previamente. Las bandas a 230 y 285 nm para el fenol y a 240 y 300 nm para el 4-clorofenol podrían corresponder a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ del grupo carbonilo, respectivamente, con una menor energía de transición por efecto de la conjugación.

Hurum *et al.* han propuesto que los sitios con defectos de distorsión, tales como los que ocurren en la interface entre las partículas de anatasa y de rutilo en la Degussa P25, podrían ser favorables para la formación de complejos de transferencia de carga.⁴⁸ En concordancia con esto, es posible que en el caso

del catalizador MACe2, el complejo de transferencia de carga se forme en sitios de defectos cercanos a la interface LDH-CeO₂. Las reacciones entre el contaminante y la superficie del catalizador ocurrirían en un sitio básico del LDH, mientras que el óxido de cerio sería el responsable de aceptar el electrón y transferirlo a una molécula de O₂ (Figura 3.21). Entonces, las fases intermezcladas de CeO₂ y LDH que se originan por el segundo método de incorporación de cerio (muestra MACe2) serían esenciales para que este mecanismo se lleve a cabo de manera eficiente.

Este mecanismo de transferencia de carga ligando-metal también explica los diferentes tiempos de fotoinducción observados con cada molécula en los catalizadores (Tabla 3.9) Así, los tiempos de fotoinducción más prolongados que se observan en MACe1 podrían indicar que, aunque el mecanismo TCLM podría también llevarse a cabo, el electrón no es capaz de llegar a una molécula aceptora de electrones y éste se recombina, formando un ciclo nulo. La formación de un radical fenoxi por sí solo podría no ser suficiente para la degradación del contaminante. Probablemente se establezca un equilibrio de transferencia – recombinación de carga, el cual dura hasta 2 h bajo radiación UV. Si este fuera el caso, se rompería dicho equilibrio sólo cuando hubiera suficientes pares electrón-hueco fotogenerados disponibles para producir los radicales oxidantes necesarios para la degradación eventual del contaminante, la cual ocurre a menor velocidad en MACe1 que en MACe2.

Por otro lado, el 2,4,6-triclorofenol, con un pKa de 6.1, se encuentra deprotonado al pH de ~9 de la suspensión. Por tanto, las interacciones con los sitios básicos de la superficie no se dan debido a la repulsión electrostática, y el mecanismo TCLM no ocurre. En este caso, la fotocatálisis se lleva a cabo por el mecanismo mejor conocido de excitación de electrones por acción de un fotón de luz UV de la banda de valencia a la banda de conducción del óxido de cerio, seguida por la conversión del par electrón-hueco en radicales oxidantes (principalmente O₂^{•-} y [•]OH) que a su vez degradan el contaminante.⁵⁵ Los racimos (*clusters*) de óxido de cerio que se observaron en la superficie del catalizador MACe1 lo hacen más eficiente en la degradación de moléculas orgánicas por este mecanismo.

3.4. Óxidos Mixtos Semiconductores Derivados de LDHs Zn(Ga)Al y su Aplicación en la Degradación Fotocatalítica de Fenol

El estudio de LDHs ZnAl y ZnGaAl para aplicaciones fotocatalíticas es interesante por varios motivos. Por ejemplo, tanto el óxido de zinc como el óxido de galio son semiconductores tipo n, con energías de banda prohibida alrededor de 3.4 y 4.9 eV, respectivamente. Asimismo, se han estudiado ampliamente soluciones sólidas de GaN-ZnO como fotocatalizadores para celdas de combustible, añadiendo diversos metales dopantes.⁵⁶ Se ha encontrado que la solución sólida GaN-ZnO tiene una energía de banda prohibida menor a la del GaN o el ZnO puros.⁵⁷ Se han estudiado también óxidos mixtos de indio, galio y zinc en forma de películas delgadas para ser aplicados como transistores en aparatos electrónicos.⁵⁸ Además, se ha reportado que las nanofibras de ZnO dopadas con galio presentan una mayor movilidad electrónica y mayor concentración de portadores de carga que las nanofibras de ZnO puro.⁵⁹ Asimismo, recientemente se encontró que las películas delgadas de LDHs que contienen galio como metal trivalente, en lugar de aluminio, presentan una mayor densidad de donadores electrónicos.⁶⁰

A pesar de esto, hasta el momento no se habían estudiado LDHs ZnGaAl como fotocatalizadores, e inclusive son pocos los estudios que versan sobre la combinación de óxidos de zinc y galio como semiconductores. Por estas razones, se decidió estudiar la síntesis y caracterización de óxidos mixtos derivados de LDHs ZnAl con diferentes relaciones molares. Asimismo, se estudió el efecto de la introducción de distintos porcentajes de galio (5 y 10% peso) en LDHs con relación divalente/trivalente de 3. Los sólidos fueron probados en la degradación fotocatalítica de fenol a diferentes concentraciones.

3.4.1. Caracterización de los sólidos

Se sintetizaron LDHs ZnAl con relación Zn/Al = 2 y 3, así como LDHs ZnGaAl con relación Zn/(Ga+Al) = 3 y 5 o 10% peso de galio (Capítulo II). Las composiciones químicas de los sólidos, determinadas por espectrometría de emisión de plasma (ICP-AES, *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*), se resumen en la Tabla 3.10. Se observa una disminución de la relación molar M^{2+}/M^{3+} respecto a la relación nominal, sobre todo para la muestra 3ZnAl. Esto es debido a una

incorporación incompleta de los cationes metálicos, un fenómeno reportado con anterioridad.⁶¹ El pH de precipitación se establece en base a los diagramas de fases de cada metal; en este caso se fijó el pH en 8 para obtener una fase LDH. La incorporación incompleta del zinc a las láminas tipo brucita puede ser explicada por la menor región de precipitación del zinc, comparada con la del aluminio. Por otro lado, el galio y el zinc tienen intervalos de precipitación muy similares.⁶² Esto permite una mejor incorporación del zinc conforme aumenta la cantidad de galio, explicando así la tendencia observada en la relación molar M^{2+}/M^{3+} , al notar que ésta es más cercana a la nominal en ambas muestras ZnGaAl que en 3ZnAl.

Tabla 3.10. Composiciones químicas parámetros de celda unitaria de los LDHs multimetálicos y sus productos de calcinación

Muestra	Fórmula general	Relación M^{2+}/M^{3+}	Parámetros de celda unitaria (Å)			
			c^a	a^a	c^b	a^b
2ZnAl	$[Zn_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2](CO_3)^{2-}_{0.17} \cdot H_2O$	1.93	22.80	3.076	5.205	3.221
3ZnAl	$[Zn_{0.72}Al_{0.28}(OH)_2](CO_3)^{2-}_{0.14} \cdot H_2O$	2.57	22.80	3.074	5.205	3.227
ZnGaAl-5	$[Zn_{0.74}Ga_{0.12}Al_{0.14}(OH)_2](CO_3)^{2-}_{0.13} \cdot H_2O$	2.87	22.90	3.092	5.205	3.239
ZnGaAl-10	$[Zn_{0.75}Ga_{0.21}Al_{0.04}(OH)_2](CO_3)^{2-}_{0.12} \cdot H_2O$	3.06	22.90	3.101	5.198	3.248

^a Sólidos frescos

^b Sólidos calcinados

Los patrones de difracción de rayos X de los LDHs Zn(Ga)Al se presentan en la Figura 3.22. Los picos de difracción corresponden a una fase LDH con politipo 3R (PDF 00-014-0191). Los primeros dos picos, intensos y afilados, corresponden a los planos de difracción (003) y (006), a partir de los cuales se calcula el parámetro de celda unitaria c , que indica la distancia interlaminar. El valor obtenido en todos los casos concuerda bien con la intercalación de carbonatos como aniones interlaminares (Tabla 3.10).¹⁰ Asimismo, alrededor de los 60° en 2θ aparece el pico de difracción del plano (110), de donde se puede determinar el parámetro de celda unitaria a , indicativo de la distancia promedio catión-catión. Los parámetros de celda unitaria se reportan en la Tabla

Figura 3.22. Patrones de difracción de LDHs: a) 2ZnAl, b) 3ZnAl, c) ZnGaAl-5, d) ZnGaAl-10

3.10. La inclusión del galio en la lámina de LDH se puede comprobar al examinar la tendencia en el parámetro a , mismo que sigue la tendencia esperada para soluciones sólidas conocida como ley de Vegard, dado que el Ga^{3+} tiene un radio iónico mayor que el Al^{3+} (0.62 vs. 0.53 Å).¹² Por otra parte, los parámetros a de las muestras 2ZnAl y 3ZnAl no siguen la tendencia esperada, dado que el radio iónico del zinc (0.74 Å) es mayor al del aluminio, y por ende el sólido 3ZnAl, con mayor contenido de zinc, debería tener un parámetro a mayor al de 2ZnAl. Los parámetros a calculados indican una incorporación incompleta del zinc a las láminas tipo brucita de la fase LDH, y la formación de nanocristales de ZnO en la muestra 3ZnAl, como se discutirá más adelante.

Figura 3.23. Estructura del óxido de zinc.

Al ser calcinados, los LDHs se transforman en óxidos mixtos, los cuales presentan una estructura tipo wurtzita del óxido de zinc (Figura 3.23), en la cual se encuentran altamente dispersos los cationes trivalentes de Al^{3+} y en su caso de Ga^{3+} . Los patrones de difracción de los óxidos mixtos se muestran en la Figura 3.24, donde se muestran también los planos de difracción asignados al ZnO con número de identificación PDF 00-036-1451. La obtención de una solución sólida de $\text{Zn}(\text{Ga},\text{Al})\text{O}$ se verifica por el ligero desplazamiento de los parámetros a de las celdas unitarias de cada sólido, en concordancia con la ley de Vegard para soluciones sólidas. Tomando como referencia $a = 3.25$ Å para el ZnO, se observa un decremento en el parámetro a con la adición de mayores cantidades de aluminio (relación molar Zn/Al decreciente). La introducción del galio, por otra parte, provoca un ligero aumento en el parámetro a , mismo que es proporcional a la cantidad de Ga^{3+} (Tabla 3.10)

Figura 3.24. Patrones de difracción de los sólidos calcinados.

Es un hecho conocido que los LDHs calcinados son capaces de recuperar su estructura laminar

original gracias a su efecto memoria, como se ha mencionado con anterioridad. Para determinar si este fenómeno ocurre durante las pruebas de degradación fotocatalítica, se registraron los patrones de DRX de las muestras 3ZnAl-c y ZnGaAl-5c después de la reacción (Figura 3.25). En el sólido 3ZnAl-c, recuperado después de la reacción de fotocátalisis que se discutirá más adelante, se observa una mezcla de fases de LDH y ZnO. Esto indica que durante el transcurso de la reacción se llevó a cabo una reconstrucción parcial de la estructura laminar. Asimismo, el pico (110) aparece ligeramente desplazado hacia un mayor ángulo, comparado con la muestra 3ZnAl recién sintetizada. El parámetro a , calculado a partir de la posición del pico (110) en este espectro después de reacción, es de 3.055 Å, un valor significativamente menor a los 3.074 Å de la muestra recién sintetizada (Tabla 3.10). Esto indica que la relación molar Zn/Al en la fase LDH de la muestra después de reacción es menor a la relación existente en 3ZnAl, dado que una fracción del zinc se encuentra en la fase ZnO.

Por otro lado, la muestra ZnGaAl-5c retiene prácticamente la estructura de óxido de zinc; únicamente se logra distinguir claramente el pico (110) de la fase LDH en la muestra después de reacción. Esto se debe a que la velocidad y alcance del proceso de reconstrucción de la fase LDH está íntimamente relacionado con la composición química de la muestra precursora.

La energía de banda prohibida (E_g) de los sólidos calcinados fue calculada a partir de los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa (Figura 3.26). Todos

Figura 3.25. Patrones de DRX de los sólidos después de reacción: a) 3ZnAl-c, b) ZnGaAl-5c

Figura 3.26. Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de los óxidos mixtos semiconductores.

los materiales presentan una E_g de entre 3.15 y 3.70 eV (Tabla 3.11), cercana a la energía de banda prohibida de la titania Degussa P25 (3.0~3.2 eV), el semiconductor más estudiado. La E_g más baja es la del sólido ZnGaAl-5c (3.15 eV), que corresponde a una longitud de onda de 390 nm, muy cercana a la región visible del espectro electromagnético.

Las energías de banda prohibidas de los sólidos aquí mostrados son cercanas a la del óxido de zinc, 3.37 eV,⁶³ como era de esperarse acorde a la fase cristalina que presentan los sólidos calcinados. Únicamente en el sólido 2ZnAl-c, la energía de banda prohibida determinada (3.70 eV) es mayor a la del ZnO, probablemente debido a la adición de mayores cantidades de aluminio. Cabe mencionar que la alúmina presenta una energía de banda prohibida de 8.8 eV. Sin embargo, para el sólido 3ZnAl-c, la energía de banda prohibida es ligeramente menor a la del ZnO, indicando que la formación de una solución sólida obtenida por la calcinación de un LDH, mejora las propiedades semiconductoras. Para las soluciones sólidas de Zn(Ga,Al)O, la tendencia en energías de banda prohibida es interesante si se toma en cuenta que el Ga₂O₃ es un semiconductor con energía de banda prohibida relativamente alta; alrededor de 5 eV.⁶⁴ A pesar de esto, los sólidos ZnGaAl-5c y ZnGaAl-10c presentan energías de banda prohibidas aún menores que 3ZnAl-c, de 3.15 y 3.18 eV, respectivamente. Esto indica que los cationes de aluminio y galio introducen nuevos niveles energéticos donadores de electrones hacia la banda de conducción, provocando una disminución de la energía de banda prohibida. Aún así, el hecho de que el sólido con menor contenido de galio sea también el de menor energía de banda prohibida de la serie es notable. En contraste, Robbins *et al.* reportaron películas delgadas de ZnO dopadas con galio, preparadas por deposición química de vapores mejorada por plasma (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*), donde la adición de galio aumenta sistemáticamente la energía de banda prohibida de 3.3 eV para el ZnO puro hasta 3.7 eV para películas con una fracción de galio de 0.4.⁶⁵

Tabla 3.11. Energías de banda prohibida y propiedades texturales de los sólidos calcinados.

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)	Área específica BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro promedio de poro (nm)	
				meso	macro
2ZnAl-c	3.70	112	0.241	3.4	71.1
3ZnAl-c	3.30	96	0.224	2.5	77.8
ZnGaAl-5c	3.15	70	0.263	2.6	110.7
ZnGaAl-10c	3.18	101	0.704	2.4	95.7

A continuación, se realizaron estudios por microscopías electrónicas de transmisión y de barrido (*Transmission Electron Microscopy*, TEM y *Scanning Electron Microscopy*, SEM). La Figura 3.27 presenta imágenes TEM de las muestras ZnGaAl-5 y ZnGaAl-10 a diferentes magnificaciones. Se pueden apreciar partículas de varios micrómetros de largo. Ambos sólidos están formados por partículas con forma de platos u hojuelas, la morfología típica de LDHs sintetizados por coprecipitación. Un mayor acercamiento permite apreciar las láminas apiladas de las que se componen las hojuelas.

Figura 3.27. Microscopías electrónicas de transmisión de las muestras: a), b) ZnGaAl-10 y c), d) ZnGaAl-5.

La estructura cristalina de la muestra 3ZnAl se analizó detalladamente por difracción de electrones sobre las microscopías TEM de alta resolución (HRTEM, *high resolution transmission electron microscopy*), presentadas en la Figura 3.28. La fase cristalina principal es la de LDH; la imagen presenta una región amplia de láminas apiladas uniformemente, con una distancia interlaminar que coincide bien con lo observado por DRX. Sin embargo, se observa también un nanocrystal bien definido de ZnO, menor a los 10 nm de largo. Probablemente hay muy pocas de estas nanopartículas de ZnO diseminadas a lo largo del sólido, de

Figura 3.28. Microscopías electrónicas de transmisión con difracción de electrones sobre la muestra a) 3ZnAl y b) 3ZnAl-c.

manera tal que la fase permanece indistinguible por DRX. Se han realizado observaciones similares anteriormente; por ejemplo, en un LDH MgAl calcinado, sintetizado por sol-gel, se encontró un poco de γ - Al_2O_3 nanocristalina por difracción de electrones, una fase no detectada por DRX.⁶⁶ La muestra calcinada 3ZnAl-c (Figura 3.28b), muestra únicamente una fase de ZnO bien definida.

En la muestra recuperada después de reacción (Figura 3.29) se observan claramente las dos fases que componen la muestra, LDH y ZnO, en concordancia con lo determinado por DRX. Las imágenes muestran claramente la superposición de las dos estructuras cristalinas. Dado que la reconstrucción procede concurrentemente con la reacción fotocatalítica, y que la velocidad de reconstrucción está directamente relacionada con la composición química y relación molar del LDH precursor, la distribución de las fases durante el transcurso de la reacción es difícil de determinar. Tanto la fase LDH como la solución sólida $\text{Zn}(\text{Al})\text{O}$ podrían tener un rol en la actividad fotocatalítica. En el caso de la fase LDH se debe mencionar que, durante la calcinación, se pierde el anión carbonato presente originalmente en la región interlamilar, y al reconstruirse la fase LDH muy probablemente se incorporen aniones hidroxilo a partir del agua. Dicho anión, es sabido, puede jugar un rol importante en las reacciones catalíticas.^{67,68}

Figura 3.29. Microscopías electrónicas de transmisión de la muestra 3ZnAl-c después de reacción.

Las imágenes de la Figura 3.30 corresponden a microscopías electrónicas de barrido del sólido ZnGaAl-5c antes y después de la reacción fotocatalítica. La morfología y los tamaños de partícula son similares entre sí. Asimismo, el mapeo químico realizado por el análisis de energía dispersiva de rayos X (Figura 3.31) muestra la distribución de los metales Zn, Ga y Al en el sólido ZnGaAl-5c

Figura 3.30. Microscopías electrónicas de barrido del sólido: a) ZnGaAl-5c y b) el mismo sólido después de la reacción.

recuperado después de la reacción, mostrando una distribución uniforme de todos los componentes. No se observa sinterización ni aglomeraciones de ninguno de los constituyentes químicos.

La composición química de la superficie antes y después de la reacción es similar y concuerda con lo determinado por emisión de plasma, indicando que los metales no se lixivian al medio de reacción y por tanto la reacción de fotocatalisis procede por un mecanismo estrictamente heterogéneo. La información proporcionada por los análisis de microscopia es un indicativo de que los sólidos podrían ser reutilizados.

Figura 3.31. Imagen SEM y el correspondiente mapeo químico del sólido ZnGaAl-5c después de la reacción.

Figura 3.32. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, y las correspondientes distribuciones de tamaño de poro, de los sólidos calcinados.

En lo concerniente a los análisis texturales realizados mediante la adsorción-desorción de nitrógeno, los sólidos calcinados presentan isothermas del tipo II acorde a la clasificación de la IUPAC (Figura 3.32), indicando una adsorción monocapa-multicapa en sólidos macroporosos.⁶⁹ Dicho tipo de isoterma se asocia con la heterogeneidad energética en las interacciones adsorbato-adsorbente. Además, un pequeño lazo de histéresis del tipo H3 aparece a presiones relativas mayores, por lo que este tipo de isoterma se ha clasificado como Tipo IIb.⁶⁷ El lazo de histéresis indica la presencia de mesoporos con forma de rendija, un comportamiento típico de los LDHs, en los que la calcinación produce un colapso desordenado de las hojuelas, donde los espacios interpartícula son los principales responsables de la meso-macroporosidad de estos sólidos. Por otro lado, un proceso de craterización que ocurre en los LDHs durante la calcinación³⁸ es posiblemente la causa de la aparición de mesoporos.

En concordancia con lo anterior, las distribuciones de tamaño de poro mostradas también en la Figura 3.32 confirman que la mayor parte del volumen de poro corresponde a macroporos. Se observa una distribución bimodal de tamaños de poro, donde los mesoporos tienen un diámetro promedio entre 2 y 4 nm, mientras los macroporos están centrados en un rango aproximado entre 70 y 115 nm. Los diámetros de meso y macroporos, así como las áreas específicas BET y los volúmenes de poro de los sólidos calcinados se resumen en la Tabla 3.11.

3.4.2. Pruebas fotocatalíticas

Los óxidos mixtos semiconductores, obtenidos mediante la calcinación de los precursores LDH, fueron probados en la degradación fotocatalítica de fenol en dos concentraciones, 0.425 y 0.85 mmol L⁻¹ (40 y 80 ppm), las cuales son cercanas a las concentraciones que se pueden encontrar en efluentes de aguas de deshecho de la industria petroquímica.⁷⁰ Cabe remarcar que el fenol es una de las moléculas más recalcitrantes que se encuentran en la naturaleza, ya que esta molécula no es biodegradable, no sufre fotólisis directamente por la acción de la luz solar, y no es fácilmente removida por métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales. Es por esto que la degradación fotocatalítica constituye una alternativa viable y digna de ser explorada para la remediación ambiental.

Con la primera concentración, 40 ppm fenol, el sólido 3ZnAl-c demostró ser el más eficiente, degradando cerca de un 80% del contaminante en 6 h (Figura 3.33). La actividad fotocatalítica de las muestras ZnGaAl-5c, ZnGaAl-10c y 2ZnAl-c es ligeramente inferior a la de 3ZnAl-c; estas muestras logran degradar alrededor del 75% del contaminante. Por tanto, a pesar de que la introducción de galio

disminuye la energía de banda prohibida de los sólidos ZnGaAl-5c y ZnGaAl-10c, su actividad fotocatalítica es de hecho ligeramente menor a la de 3ZnAl-c. Una posible explicación a este hecho podría ser que el galio aumenta la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco, dado que su electronegatividad es mayor a la del aluminio. Esta hipótesis es sustentada por el hecho de que la muestra con 5% de galio es ligeramente más activa que su contraparte con 10% de galio, particularmente durante las primeras horas de reacción (Figura 3.33). En este sentido, vale también la pena notar que las propiedades texturales, particularmente el área BET, no parecen tener una influencia directa en la actividad fotocatalítica de estos sólidos, ya que las muestras con mayor área específica (2ZnAl-c y ZnGaAl-10c, Tabla 3.11) presentan la menor actividad.

Figura 3.33. Curvas de degradación fotocatalítica de 40 ppm de fenol.

Otro factor importante que podría explicar las diferencias observadas en actividad fotocatalítica es el grado de reconstrucción de la estructura laminar por el efecto memoria. Las muestras que contienen galio retienen la estructura del óxido de zinc, con muy poca formación de LDH, mientras que para 3ZnAl-c existe una mezcla de ambas fases al momento de concluir la reacción. La fase LDH reconstruida incorpora aniones OH⁻ para compensar la carga de las láminas; las propiedades fotocatalíticas de esta fase tipo meixnerita podrían ser diferentes a las del LDH recién sintetizado. Además, el hecho de que la muestra 3ZnAl-c sea el más activo, con una actividad relativamente estable en el tiempo, podría indicar que tanto la solución sólida del óxido mixto como la fase LDH podrían ser fotocatalíticamente activos, aunque sigue siendo un tema abierto a discusión el determinar el rol preciso de cada fase cristalina.

Similarmente, se ha reportado que los sólidos derivados de LDHs ZnAl y ZnCuAl son más fotocatalíticamente activos que LDHs ZnGa y ZnCuGa para la conversión de dióxido de carbono en metanol, a pesar de que el LDH ZnCuGa tiene una energía de banda prohibida (*band gap*) de 3.5 eV, mientras que el ZnCuAl tiene una energía de banda prohibida mayor, 4.1 eV. Sin embargo, la mayor actividad fue relacionada con diferencias en basicidad y afinidad por el CO₂.⁷¹

Vale la pena remarcar que la actividad fotocatalítica de los sólidos derivados de LDHs Zn(Ga)Al es considerablemente superior a la de la titania Degussa P25, un semiconductor frecuentemente tomado como referencia. Además, todos los sólidos de esta nueva serie son más activos que los discutidos en la Sección 3.2 (derivados de LDHs MgZnAl), donde la máxima degradación fue del 70%, probando también 40 ppm de fenol. El uso de LDHs ZnAl para la degradación de fenol ha sido reportada con anterioridad; sin embargo, en dicho estudio se obtuvo una mayor actividad con el fotocatalizador de referencia Degussa P25 TiO₂,⁷² degradando 71% de los 0.05 mmol L⁻¹ de fenol con un LDH 4ZnAl calcinado a 300°C y 95% con la titania Degussa.⁷² Cabe resaltar que en ese caso no se obtuvo inicialmente una fase LDH pura, sino una mezcla de LDH y ZnO. Las ventajas de la fase LDH pura se discutirán más adelante.

Como se mencionó anteriormente, los parámetros cinéticos de degradación fotocatalítica frecuentemente se pueden determinar a partir del modelo Langmuir-Hinshelwood, mencionado anteriormente:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C}$$

Donde k_r es la constante de reacción intrínseca y K_{ad} es la constante del equilibrio de adsorción. Cuando la adsorción es débil, como es el caso del fenol sobre derivados de LDH, y además la concentración es baja, el factor $K_{ad}C$ puede ser despreciado y la ecuación se simplifica a un modelo cinético de pseudo-primer orden, con una constante de reacción aparente $K_{app} = k_r K_{ad}$. Al integrar la ecuación resultante en el intervalo $[C_0, C]$ se obtiene:

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_{app} t$$

Los parámetros K_{app} y la vida media del contaminante, $t_{1/2}$, se calculan fácilmente al graficar $\ln(C_0/C)$ vs. tiempo de reacción, t . Dichos parámetros, así como las constantes de linearización R^2 , se reportan en la Tabla 3.12. Todos los sólidos se ajustan bien a este modelo, excepto por la titania Degussa P25. El tiempo de vida media más breve para el fenol es sobre el fotocatalizador 3ZnAl-c, de 2.6 horas. Si tomamos como válidos los parámetros obtenidos sobre TiO₂ P25 para fines de comparación, el tiempo de vida media en este caso es de 10.5 horas, más de 4 veces superior al obtenido sobre 3ZnAl-c.

Tabla 3.12. Parámetros cinéticos determinados por el modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación fotocatalítica de fenol

Muestra	40 ppm			80 ppm		
	$K_{app} (h^{-1})$	$t_{1/2} (h)$	R^2	$K_{app} (h^{-1})$	$t_{1/2} (h)$	R^2
2ZnAl-c	0.231	3.0	0.993	0.097	7.1	0.973
3ZnAl-c	0.264	2.6	0.999	0.141	4.9	0.996
ZnGaAl-5c	0.235	2.9	0.997	0.143	4.9	0.998
ZnGaAl-10c	0.217	3.2	0.992	0.120	5.8	0.999
TiO ₂	0.066	10.5	0.581	0.054	12.8	0.956

Para la degradación de 80 ppm de fenol (Figura 3.34), se observa una tendencia similar. El sólido con mayor fotoactividad en este caso es ZnGaAl-5c, seguido muy de cerca por 3ZnAl-c. La vida media del contaminante aumenta en el orden: ZnGaAl-5c < 3ZnAl-c < ZnGaAl-10c < 2ZnAl-c < TiO₂ (Tabla 3.12). En los mejores casos, se degradan cerca del 60% de las 80 ppm de fenol iniciales, en un tiempo de reacción de 6 h.

Los resultados obtenidos en la degradación de 80 ppm de fenol pueden ser comparados con los presentados en la Sección 3.3, donde se emplearon LDHs MgAl-CeO₂ como fotocatalizadores, también para la degradación de 80 ppm de fenol. En ese caso, la degradación máxima fue cercana al 50%, alrededor de un 10% menos que en ZnGaAl-5c y 3ZnAl-c.

Las ventajas de la fase LDH inicial de estos sólidos queda clara cuando se comparan con dos muestras adicionales, 4ZnAl y ZnGaAl-3, las cuales fueron probadas únicamente con fines de comparación, dado que no se obtuvo una fase pura de LDH en estos sólidos. Como se puede apreciar en los patrones de difracción de rayos X en la Figura 3.35, estos sólidos presentan una mezcla de fases de LDH y ZnO en las muestras frescas. Después de la calcinación, únicamente aparecen los picos de difracción correspondientes al óxido de zinc, aunque probablemente exista una mezcla de fases de óxido

Figura 3.34. Curvas de degradación fotocatalítica de 80 ppm de fenol.

Figura 3.35. Patrones de DRX de los sólidos: a) 4ZnAl y b) ZnGaAl-3. Izquierda: muestras frescas; derecha: muestras calcinadas

mixto Zn(Ga, Al)O con estructura de ZnO puro. La agudeza de los picos de difracción de los sólidos calcinados son indicativos de sólidos más cristalinos que los mostrados anteriormente.

Las energías de banda prohibida de estos sólidos fueron de 3.23 eV para 4ZnAl-c y 3.20 eV para ZnGaAl-3c, ambas menores que la energía de banda prohibida de 3ZnAl-c (3.30 eV). Es interesante notar que la muestra ZnGaAl-3c no sigue la misma tendencia que las demás muestras con galio, en las que una menor cantidad de galio provocaba una disminución ligera en las energías de banda prohibida. Esta diferencia de comportamiento puede ser atribuida a la fase ZnO adicional.

Asimismo, resulta sumamente interesante el hecho de que estos sólidos, 4ZnAl-c y ZnGaAl-3c, mostraron la menor actividad fotocatalítica de toda la serie de sólidos Zn(Ga)Al, degradando cerca del 50 y 62% de las 40 ppm iniciales de fenol, respectivamente. A la mayor concentración de 80 ppm, la muestra 4ZnAl-c fue únicamente un poco más activa que 2ZnAl-c, degradando alrededor de un 45%. La muestra ZnGaAl-3c degradó solamente 39%. Este comportamiento indica claramente que una solución sólida derivada de una fase LDH es más activa fotocatalíticamente que una fase de óxido de zinc.

Podemos concluir que la degradación de contaminantes acuosos por fotocátalisis utilizando como catalizadores óxidos mixtos derivados de una estructura tipo LDH es un área que presenta aún grandes oportunidades, ya que la composición química de los LDHs puede ser variada en un intervalo muy amplio que no ha sido explorado por completo, y ofrece la posibilidad de obtener soluciones sólidas de

manera sencilla y reproducible. La introducción de diferentes metales, como se ha demostrado aquí, permite modular la energía de banda prohibida de los materiales calcinados y aumentar así la actividad fotocatalítica. Sin embargo, no se aprecia una relación directa entre la actividad fotocatalítica y la energía de banda prohibida de los sólidos, indicando que existen otros factores que pueden influenciar la actividad, como pueden ser la fuerza básica, la estructura (laminar o colapsada) y la velocidad de reconstrucción, la presencia de defectos, entre otros. Cabe destacar, asimismo, que todos los sólidos aquí presentados son activos sin necesidad de ajustes de pH, adición de agentes oxidantes ni moléculas sacrificiales, siendo notablemente más activos que el fotocatalizador de referencia Degussa P25 TiO₂. Sin embargo, permanece aún la tarea de estudiar otras composiciones químicas con la intención de abarcar una mayor porción de la radiación solar incidente, la cual contiene únicamente un 8.3% de radiación ultravioleta.

3.5. Referencias

- ¹ M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahneman, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- ² C. Gomes Silva, Y. Bouizi, V. Fornés, H. García, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 13833.
- ³ L. Mohapatra, K. M. Parida, Separ. Purif. Tech. 91 (2012) 73.
- ⁴ M. Shao, J. Han, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, Chem. Eng. J. 168, 2 (2011) 519.
- ⁵ E. M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. V. Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant, Microporous Mesoporous Mater. 113 (2008) 296.
- ⁶ A. Patzko, R. Kun, V. Hornok, I. Dekany, T. Engelhardt, N. Schall, Colloid Surf. A 265 (2005) 64.
- ⁷ Y. Zhao, M. Wei, J. Lu, Z. L. Wang, X. Duan, ACS Nano 3 (2009) 4009.
- ⁸ A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernandez, J. A. I. Diaz Gongora, R. Gomez, Catal. Today 150 (2010) 353.
- ⁹ Y. Lee, J. H. Choi, H. J. Jeon, K. M. Choi, J. W. Lee, J. K. Kang, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 914.
- ¹⁰ F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catal. Today 11 (1991) 173.
- ¹¹ S. Miyata, Clays Clay Miner. 31 (1983) 305.
- ¹² R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751.

- ¹³ C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.* (1960) 3973.
- ¹⁴ F. Tzompantzi, J.S. Valente, M.S. Cantu, R. Gomez, in: S.R. Schmidt (Ed.), “Catalysis of Organic Reactions”, CRC Press Taylor and Francis Group, Florida, 2007, pp. 55–59.
- ¹⁵ M.V. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, V. Murugesan, *Chemosphere* 63 (2006) 1014.
- ¹⁶ E. DeOliveira, C.R. Neri, A.O. Ribeiro, V.S. Garcia, L.L. Costa, A.O. Moura, A.G.S. Prado, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *J. Colloid Interf. Sci.* 323 (2008) 98.
- ¹⁷ D.G. Evans, X. Duan, “Layered Double Hydroxides” *Struc. Bond.*, vol. 119, Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, 2006.
- ¹⁸ M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse; *J. Mat. Chem.*, 10 (2000) 1007.
- ¹⁹ a) J. I Pérez-Martínez, J. M. Ginés, E. Morillo, M.L.G. Rodríguez, J. R. Moyano, *Environ. Technol.* 200, 21, 209; b) K. W. Goyne, J. Chorover, A. R. Zimmerman, S. Komarneni, S. L. Brantley, *J. Colloid Interf. Sci.*, 272 (2004) 10.
- ²⁰ P.J. Sideris, U.G. Nielsen, Z. Gan, C.P. Grey, *Science* 321 (2008) 113.
- ²¹ J.A. Gursky, S.D. Blough, C. Luna, C. Gomez, A.N. Luevano, E.A. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8376.
- ²² N. Özer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 68 (2001) 391.
- ²³ Y.-W. Zhang, R. Si, C.-S. Liao, C.-H. Yan, C.-X. Xiao, Y. Kou, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10159.
- ²⁴ A. Corma, P. Atienzar, H. García, J.-Y. Chane-Ching, *Nat. Mater.* 3 (2004) 394.
- ²⁵ P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17809.
- ²⁶ P. Ji, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, *Appl. Catal. B* 85 (2009) 148.
- ²⁷ J. K. Reddy, V. D. Kumari, M. Subrahmanyam, *Catal. Lett.* 123 (2008) 301.
- ²⁸ Y. Zhang, A. H. Yuwono, J. Wang, J. Li, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21406.
- ²⁹ C. M. S. Polato, C. A. Henriques, A. A. Neto, J. L. F. Monteiro, *J. Mol. Catal. A* 241 (2005) 184.
- ³⁰ M. Cantú, E. López-Salinas, J. S. Valente, R. Montiel, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9715.
- ³¹ J. S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, *App. Catal. B*, 102 (2011) 276.
- ³² J. Sanchez-Valente, E. Lopez-Salinas, M. Sanchez-Cantu, U. S. Patent 2008/027034 A1, 2008.
- ³³ J. S. Valente, M. S. Cantu, F. Figueras, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1230.
- ³⁴ J. S. Valente, M. Sanchez-Cantu, E. Lima, F. Figueras, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5809.

- ³⁵ S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud, Chem. Eng. Comm. 194 (2007) 787.
- ³⁶ P. Saritha, D. S. S. Raj, C. Aparna, P. N. V. Laxmi, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Water, Air, Soil Pollut. 200 (2009) 169.
- ³⁷ J. S. Valente, E. Lima, J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortes-Jacome, L. Lartundo-Rojas, R. Montiel, J. Prince J. Phys. Chem. C 114 (2010) 2089.
- ³⁸ V. Rives, "Layered Double Hydroxides: Present and Future", Nova Science Publishers: New York, 2001.
- ³⁹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- ⁴⁰ W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, J. Catal. 101 (1986) 352.
- ⁴¹ B. Sun, E. P. Reddy, P. G. Smirniotis, J. Catal. 237 (2006) 314.
- ⁴² G. Sivalingam, M.H. Priya, G. Madras, Appl. Catal. B 51 (2004) 67.
- ⁴³ S. Rengaraj, X. Z. Li, J. Mol. Catal. A 243 (2006) 60.
- ⁴⁴ U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Z. Zainal, M. Z. Hussein, J. Hazardous Mater. 168 (2009) 57.
- ⁴⁵ P. Saritha, D. S. S. Raj, C. Aparna, P. N. V. Laxmi, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Water, Air, Soil Pollut. 200 (2009) 169.
- ⁴⁶ N. Graham, C.-C. Jiang, X.-Z. Li, J.-Q. Jiang, J. Ma, Chemosphere 56 (2004) 949.
- ⁴⁷ H. Einaga, M. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 70 (1997) 1551.
- ⁴⁸ J. Bandara, J. A. Mielczarski, J. Kiwi, Langmuir 15 (1999) 7680.
- ⁴⁹ A. G. Agrios, K. A. Gray, E. Weitz, Langmuir 19 (2003) 1402.
- ⁵⁰ D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 16483.
- ⁵¹ A. G. Agrios, K. A. Gray, E. Weitz, Langmuir 20 (2004) 5911.
- ⁵² S. Kim, W. Choi, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 5143.
- ⁵³ Y. S. Seo, C. Lee, K. H. Lee, K. B. Yoon, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 910.
- ⁵⁴ N. Wang, L. Zhu, Y. Huang, Y. She, Y. Yu, H. Tang, J. Catal. 266 (2009) 199.
- ⁵⁵ H. D. Burrows, L. S. Ernestova, T. J. Kemp, Y. I. Skurlatov, A. P. Purmal, A. N. Yermakov, Progr. React. Kinetics, 23 (1998) 145.
- ⁵⁶ K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, Nature 440 (2006) 295.

- ⁵⁷ K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8286.
- ⁵⁸ S. Jeong, Y.-G. Ha, J. Moon, A. Facchetti, T. J. Marks, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1346.
- ⁵⁹ C.X. Xu, X. W. Sun, B. J. Chen, *App. Phys. Letters* 84(9) (2004) 1540.
- ⁶⁰ J. S. Valente, E. López-Salinas, J. Prince, I. González, P. Acevedo-Peña, P. del Ángel, *Mat. Chem. Phys.* 147 (2014) 339.
- ⁶¹ M. Sanchez-Cantu, L. M. Perez-Diaz, A. M. Maubert, J. S. Valente, *Catal. Today* 150 (2010) 332.
- ⁶² G. K. Schweitzer, L. L. Pesterfield, "The Aqueous Chemistry of the Elements" Oxford University Press, New York, 2010.
- ⁶³ N. Morales-Flores, U. Pal, E. Sánchez-Mora, *App. Catal. A* 394 (2011) 269.
- ⁶⁴ L. Yuliaty, H. Itoh, H. Yoshida, *Chem. Phys. Letters* 452 (2008) 178.
- ⁶⁵ J.J. Robbins, C. Fry, C.A. Wolden, *J. Crystal Growth* 263 (2004) 283.
- ⁶⁶ J. S. Valente, E. Lima, J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortes-Jacome, L. Lartundo-Rojas, R. Montiel, J. Prince, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2089.
- ⁶⁷ J. S. Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, J. Prince, J. Flores, *J. Catal.* 279 (2011) 196.
- ⁶⁸ M. G. Álvarez, R. J. Chimentão, N. Barrabés, K. Föttinger, F. Gispert-Guirado, E. Kleymenov, D. Tichit, F. Medina, *Appl. Clay Sc.* 83-84 (2013) 1.
- ⁶⁹ F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- ⁷⁰ S. S. Priya, M. Premalatha, N. Anantharaman *ARPN-JEAS* 3,6 (2008) 36.
- ⁷¹ N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, Y. Izumi, *J. Catal.* 279 (2011) 123.
- ⁷² A. Patzko, R. Kun, V. Hornok, I. Dekany, T. Engelhardt, N. Schall, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 265 (2005) 64.

Capítulo IV.

Propiedades Ácido-Base de LDHs MgAl

4.1. Introducción

Los compuestos tipo hidrotalcita o hidróxidos dobles laminares (LDHs) de Mg y Al han sido estudiados por sus propiedades básicas desde hace ya varias décadas.¹ Por un lado, el producto de calcinación es un sólido básico de Lewis, el cual tiene la estructura cúbica centrada en las caras del óxido de magnesio, siendo ésta la única fase detectable por difracción de rayos X. El aluminio se localiza altamente disperso en la red, formando un óxido mixto denotado como Mg(Al)O. Este sólido presenta propiedades ácido-básicas, generadas por los pares iónicos $\text{Mg}^{2+}\text{--O}^{2-}$, así como por una cierta cantidad (~20%) de aluminio tetraédrico.²

Los productos de calcinación de los LDHs han encontrado aplicación en reacciones de: hidrogenación, reducción de compuestos nitrados, deshidrogenación de alcanos, alquilación, acilación, cianoetilación, apertura de anillos epóxicos, adición de Michael, oxidación de azufre, síntesis de metilamina, reducción Meerwein-Ponndorf-Verley, etc.^{3, 4, 5, 6}

Los LDHs tienen además la habilidad de recuperar su estructura laminar original al entrar en contacto con un anión en solución acuosa, con agua, o inclusive con humedad del ambiente. Esta propiedad se conoce como efecto memoria, y se ha aprovechado para otorgarles a los LDHs distintas propiedades, generalmente mediante la intercalación de aniones diferentes de los originales.³ La reconstrucción de un LDH MgAl, ya sea en medio acuoso o en una corriente gaseosa saturada de humedad, en ausencia de carbonatos y otros aniones, origina la incorporación de grupos OH^- como aniones de compensación de carga.⁷ Éstos actúan como sitios básicos de Brönsted, y son capaces de catalizar efectivamente reacciones orgánicas para la síntesis de compuestos de interés farmacéutico y de química fina, como son las reacciones de condensación aldólica,^{7,8,9} condensación Claisen-Schmidt,¹⁰ reacción de Knoevenagel¹¹ y cianoetilación de alcoholes.^{12, 13, 14, 15}

Las reacciones de cianoetilación consisten en la adición de compuestos nucleofílicos que contienen un hidrógeno activo, como un alcohol o una amina, al doble enlace del acrilonitrilo (Esquema 4.1). En particular, los alcoholes reaccionan con el acrilonitrilo para producir alcoxipropionitrilos, los cuales pueden ser convertidos a ácidos carboxílicos o aminas por una subsecuente reacción de hidrólisis o de reducción, respectivamente. De esta manera, se obtienen compuestos orgánicos industrialmente importantes e intermediarios farmacéuticos.^{12,16,17}

Esquema 4.1. Reacción de cianoetilación de alcoholes.

Esta reacción es catalizada por bases, y típicamente se utilizan catalizadores homogéneos, tales como soluciones de hidróxidos alcalinos, o resinas de intercambio aniónico.¹⁶ Dado que los catalizadores heterogéneos son amigables al ambiente, se han probado varios sólidos básicos para esta reacción, entre ellos óxidos e hidróxidos de metales alcalinotérreos,¹⁷ así como LDHs activados y/o modificados por tierras raras.^{13,18}

Cabe resaltar que, dada la importancia catalítica e industrial de los LDHs activados, también conocidos como meixnerita o tipo meixnerita $\{[\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x(\text{OH})_2]\text{OH}^-_x \cdot m\text{H}_2\text{O}\}$, se han dedicado una gran cantidad de esfuerzos a investigar el proceso de calcinación y reconstrucción de un LDH.^{2,9,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30} Es comúnmente aceptado que durante el proceso ocurren cambios microestructurales; es decir, que el proceso no es totalmente reversible. Sin embargo, la naturaleza precisa y la extensión de dichos cambios, la influencia de las condiciones y el método de reconstrucción en la estructura, y el efecto de estos parámetros en la actividad catalítica, no han sido aun cabalmente entendidos. Aun así, es sabido que las propiedades y la actividad catalítica de los sólidos tipo meixnerita dependen en gran medida del procedimiento y las condiciones experimentales.^{9,25,26} Usualmente, la rehidratación se lleva a cabo utilizando un flujo de N_2 saturado de humedad, a temperatura ambiente y durante intervalos de tiempo variables. Alternativamente, se pueden activar los LDHs al introducir el sólido calcinado en un medio acuoso, o por intercambio aniónico directo.

En este sentido, recientemente se reportó que variar la humedad relativa y en especial la temperatura del flujo de $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ tiene una influencia significativa en la velocidad de reconstrucción y la energía de activación del proceso.³¹ Se observó que la reconstrucción ocurre más rápidamente a mayores temperaturas. Es de esperarse, pues, que se requieran tiempos de rehidratación más cortos para alcanzar la máxima actividad catalítica cuando se lleva a cabo la rehidratación a temperaturas más altas. Asimismo, se observó que la velocidad de reconstrucción depende también de la relación molar Mg/Al.³²

Por otra parte, a pesar de que se ha reportado la obtención de buenas actividades catalíticas sobre LDHs activados en un buen número de reacciones químicas industrialmente relevantes, la aplicación real de LDHs activados aún no está tan extendida como cabría esperar. Esto se debe a varios obstáculos, tales como la rápida desactivación al ser expuestos al CO_2 del ambiente, y lo tardado del procedimiento de reactivación del catalizador.³³ En este sentido, cabe mencionar que, en las reacciones de cianoetilación, se ha observado que los catalizadores permanecen activos aún después de un contacto prolongado con la atmósfera.¹² Asimismo, el trabajo de investigación aquí presentado demuestra la factibilidad de reducir considerablemente el tiempo de (re)activación del catalizador, al llevar a cabo la rehidratación a 80 °C en lugar de a temperatura ambiente.¹⁵ De esta manera, se pretende acercar los LDHs activados a la aplicación industrial.

En el presente capítulo, se presenta la caracterización de LDHs MgAl con diferentes relaciones molares, los cuales fueron calcinados y reconstruidos a 80 °C por diferentes intervalos de tiempo (0.5 a 3 h, ver Capítulo II). Los sólidos fueron probados como catalizadores básicos heterogéneos en la reacción de cianoetilación de dos alcoholes distintos: metanol y 2-propanol. Asimismo, se establece una correlación entre la actividad catalítica y la fuerza de los sitios básicos.

4.2. Caracterización de LDHs MgAl

4.2.1. LDHs MgAl frescos

La composición química de los sólidos, determinada por emisión de plasma (ICP-AES *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*), y la relación molar Mg/Al se presentan en la Tabla 4.1. Se puede apreciar que los valores obtenidos son cercanos a la composición química nominal, dentro del

margen de error experimental. Las ligeras desviaciones observadas pueden ser debidas a una incompleta incorporación de los cationes durante la precipitación.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los LDHs frescos, presentados en la Figura 4.1, corresponden a una fase LDH pura. Los espectros de DRX de los LDHs se caracterizan por picos intensos y estrechos a valores de 2θ bajos, los cuales corresponden a las reflexiones 00l de los planos basales, y picos de menor intensidad a ángulos mayores, asignados a reflexiones en el plano. Los

parámetros de red de la celda unitaria triple hexagonal fueron calculados asumiendo un orden de apilamiento del politipo $3R_1$, aplicando la ley de Bragg a las reflexiones correspondientes, y se presentan también en la Tabla 4.1. El parámetro $c = 3d_{003}$ es indicativo de la distancia interlaminar, mientras que el parámetro $a = 2d_{110}$ se relaciona con la distancia promedio entre cationes en las láminas de tipo brucita.

Figura 4.1. Patrones de DRX de LDHs MgAl frescos, con diferentes relaciones molares.

Tabla 4.1. Composición química y parámetros de red de LDHs MgAl frescos

Muestra	Parámetros de celda unitaria (Å)		Fórmula General	Relación molar Mg/Al
	c	a		
2MgAl	22.804	3.046	$[\text{Mg}_{0.675}\text{Al}_{0.324}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{2-}_{0.162} \cdot 0.77\text{H}_2\text{O}$	2.08
2.5MgAl	23.173	3.054	$[\text{Mg}_{0.733}\text{Al}_{0.267}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{2-}_{0.133} \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$	2.75
3MgAl	23.367	3.059	$[\text{Mg}_{0.745}\text{Al}_{0.255}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{2-}_{0.127} \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$	2.93
3.5MgAl	23.707	3.070	$[\text{Mg}_{0.773}\text{Al}_{0.227}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{2-}_{0.114} \cdot 0.98\text{H}_2\text{O}$	3.40
4MgAl	23.802	3.072	$[\text{Mg}_{0.790}\text{Al}_{0.210}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{2-}_{0.105} \cdot 1.05\text{H}_2\text{O}$	3.78

Como se puede apreciar en la Tabla 4.1, ambos parámetros claramente son directamente proporcionales a la relación molar Mg/Al. La tendencia de distancias interlaminares se debe al incremento en la densidad de carga en las láminas al aumentar el grado de sustitución de cationes Al^{3+} (parámetro x en la fórmula general). En sólidos con una relación molar Mg/Al menor, *i. e.*, mayor valor de x , hay una mayor atracción electrostática entre las láminas positivamente cargadas y los aniones

interlaminares. Por lo tanto, las láminas se encuentran más cercanas unas de otras. Conforme aumenta la relación molar Mg/Al, disminuye la atracción electrostática y la distancia interlaminar aumenta. Por otro lado, cabe resaltar, los parámetros c calculados concuerdan con los reportados para la intercalación de aniones CO_3^{2-} en todos los casos.³

Correspondientemente, el parámetro de celda unitaria a debe obedecer la ley de Vegard para soluciones sólidas. La distancia promedio catión-catión disminuye conforme aumenta el grado de sustitución isomórfica de Mg^{2+} por Al^{3+} (menor relación molar Mg/Al), dado que sus respectivos radios iónicos de Shannon en coordinación octaédrica son 0.72 y 0.535 Å.³⁴ Por lo tanto, el incremento observado en el valor de a conforme aumenta la cantidad de magnesio (mayor relación molar Mg/Al) corrobora la variación de la composición química de las láminas tipo brucita, conforme se esperaba. Adicionalmente, los valores de a coinciden con los reportados para LDHs MgAl con composiciones químicas similares,³⁵ confirmando la completa incorporación de los cationes metálicos a las láminas.

4.2.2. Descomposición térmica de LDHs MgAl

El proceso de descomposición de un LDH MgAl- CO_3 ha sido ampliamente estudiado.^{3,4,5,36} Inicialmente, en el intervalo de temperatura ambiente a 250 °C, se pierden las moléculas de agua fisisorbida, seguidas por moléculas de agua interlaminar, posiblemente junto con una pequeña cantidad de grupos OH débilmente enlazados y moléculas de CO_2 fisisorbidas. Entre los 250 °C y hasta los 450 °C, son liberados el carbonato interlaminar en forma de CO_2 , así como agua y grupos OH por la deshidroxilación de las láminas tipo brucita. Los porcentajes de pérdida de peso, medidos por análisis termogravimétrico (TGA), corresponden aproximadamente a 19 y 22% peso para la primera y segunda etapa, respectivamente.

Se detectaron únicamente pequeñas desviaciones en los porcentajes de pérdida de peso de las muestras aquí estudiadas (Figura 4.2). Los sólidos con relación molar Mg/Al mayor, *i. e.*, 3.5MgAl y 4MgAl, contienen mayor cantidad de moléculas de agua de hidratación, lo cual es evidenciado por una pérdida de peso ligeramente mayor en el primer evento térmico (25 – 250 °C). Este fenómeno podría deberse a la menor cantidad de aniones de compensación de carga presentes en la región interlaminar de las muestras con relación Mg/Al mayor, lo cual deja más espacio disponible para la intercalación de moléculas de agua de hidratación.

Por otro lado, en el segundo evento térmico, se encontró que la cantidad de peso perdida aumenta conforme disminuye la relación molar Mg/Al, debido a la mayor cantidad de aniones requerida para mantener la electroneutralidad del sólido al aumentar la cantidad de aluminio.

Asimismo, al analizar los perfiles de la primera derivada de pérdida de peso (Figura 4.2), se encontró que la temperatura a la cual ocurre el primer evento térmico depende de la relación molar Mg/Al. Este pico se vuelve más amplio y se desplaza hacia menores temperaturas conforme aumenta la relación molar Mg/Al. Esto se debe, en parte, a la mayor cantidad de agua presente, como se discutió anteriormente. Más aún, cabe resaltar que la región interlamina de un LDH se compone de un complejo sistema de puentes de hidrógeno que se establecen entre los grupos OH de la lámina, los aniones interlaminares y las moléculas de agua. Entonces, el desplazamiento a menores temperaturas podría deberse a la menor densidad de carga de las láminas en los sólidos con mayor relación molar Mg/Al, así como a la menor cantidad de aniones presentes, ya que esto reduciría la fuerza de la red de puentes de hidrógeno y facilitaría la salida de moléculas de agua. Además, la mayor distancia interlamina en muestras con mayor relación molar Mg/Al (Tabla 4.1) implica que existen menos barreras difusionales para las moléculas que salen. Por el contrario, la temperatura a la que ocurre el segundo evento térmico, durante el cual se pierden los aniones interlaminares, no muestra dependencia alguna con la relación molar Mg/Al.

Figura 4.2. Termogramas de análisis térmico y análisis térmico diferencial de los LDHs MgAl con diferentes relaciones molares.

4.2.3. LDHs MgAl activados

4.2.3.1. *Análisis estructurales*

Como se ha mencionado antes, es un hecho conocido que los LDHs MgAl, al ser calcinados, pierden su estructura laminar para cristalizar en la estructura cúbica del óxido de magnesio, con átomos de aluminio sustituidos a lo largo de la red, formando una solución sólida del tipo óxido mixto. Esta fase comúnmente se denota como $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$. El patrón de DRX correspondiente muestra únicamente picos asignados al MgO (datos no mostrados). Cuando los sólidos calcinados son expuestos a un flujo de gas inerte saturado de humedad recuperan su estructura laminar original. Los aniones de compensación de carga en este caso serán grupos OH^- , provisto que no haya otros aniones en el medio que puedan competir por los sitios de intercalación. Se debe tener especial cuidado de remover el CO_2 del ambiente, ya que los LDHs muestran gran afinidad por dicha molécula. Mediante este proceso de rehidratación, los sólidos se convierten en catalizadores básicos de Brönsted, donde los grupos OH^- son los sitios activos. El proceso de activación del sólido calcinado generalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente y tiene una duración promedio de 12 h. Sin embargo, se ha reportado que las condiciones de operación a lo largo del proceso de rehidratación, tales como la humedad relativa y la temperatura, tienen una influencia muy significativa en la energía de activación del proceso y en la velocidad de reconstrucción de la estructura LDH.^{31,32}

Por este motivo, en este caso se eligieron como condiciones del proceso una humedad relativa de 100%, temperatura de 80 °C y tiempo de rehidratación variable de 0.5, 1 y 3 h. Los sólidos activados se denominan $x\text{MgAl-R}_y$, donde x representa la relación molar Mg/Al mientras que y indica el tiempo de rehidratación del sólido en horas. Tal como demuestran los análisis de DRX mostrados en la Figura 4.3, en tan solo 0.5 h la estructura laminar es reconstruida casi por completo en la mayoría de los casos. Se observa que la velocidad de reconstrucción de la estructura laminar es función de la relación molar Mg/Al , en concordancia con reportes previos.³² La muestra con la menor velocidad de reconstrucción es la 4MgAl-R0.5 . Aquí, el pico más prominente se ubica en $2\theta \approx 43^\circ$, y se asigna al MgO .

Por otro lado, es interesante notar cómo, para una composición química dada, no hay cambios significativos en el patrón de difracción de rayos X cuando se incrementa el tiempo de rehidratación de 0.5 a 1 h, si se comparan por ejemplo los espectros a y b de la Figura 4.3 (catalizadores 2MgAl-R0.5 y 2MgAl-R1).

Los parámetros de celda unitaria de los sólidos activados se presentan en la Tabla 4.2. Al comparar estos parámetros con los obtenidos en los sólidos frescos (Tabla 4.1), para una relación molar Mg/Al dada, se observa un pequeño decremento en el parámetro c . Las distancias interlaminares de los sólidos tipo meixnerita reconstruidos coinciden con las distancias reportadas para la intercalación de grupos OH^- en LDHs.³ El decremento en la distancia interlaminar se atribuye a la similitud entre los radios iónicos del grupo OH^- con los de la molécula de agua, y a los fuertes puentes de hidrógeno que se establecen entre el agua y el OH^- , lo cual conduce a un ordenamiento lo más próximo posible.

Figura 4.3. Patrones de DRX de los sólidos activados: a) 2MgAl-R0.5, b) 2MgAl-R1, c) 2.5MgAl-R0.5, d) 3MgAl-R0.5, e) 3MgAl-R1, f) 3.5MgAl-R0.5, g) 4MgAl-R0.5, h) 4MgAl-R1.

Tabla 4.2. Parámetros de celda unitaria de los sólidos activados

Muestra	Parámetros de celda unitaria (Å)	
	c	a
2MgAl-R0.5	22.278	3.035
2MgAl-R1	22.528	3.042
2.5MgAl-R0.5	22.751	3.049
3MgAl-R0.5	22.703	3.047
3MgAl-R1	22.788	3.052
3.5MgAl-R0.5	22.534	3.052
4MgAl-R0.5	22.703	3.051
4MgAl-R1	22.541	3.053

Por otro lado, al comparar el parámetro de celda unitaria a de los sólidos activados con el de los sólidos frescos, para una relación molar dada, se observa una pequeña disminución en todos los casos. Como se mencionó anteriormente, el parámetro de red a indica la distancia promedio entre dos cationes, y se relaciona con la relación molar Mg/Al existente dentro de las láminas. En consecuencia, esta disminución del parámetro a se asocia con una mayor proporción relativa de aluminio en la lámina. Esto se puede interpretar como una incorporación incompleta del Mg^{2+} a la fase LDH. De hecho, se detectó también una fase MgO en los patrones de DRX de casi todos los sólidos (Figura 4.3), aunque en distintas cantidades según la relación molar Mg/Al y el tiempo de rehidratación. Más aún, es muy probable que esta fase esté presente aún sin ser ya detectable por DRX, como en el caso por ejemplo del catalizador 3MgAl-R1. Es interesante notar como, aparentemente, el aluminio regresa a la fase LDH con más facilidad que el magnesio. Asimismo, es claro que el magnesio continúa incorporándose a la fase LDH al aumentar el tiempo de rehidratación, dado que se observa un aumento en el parámetro de celda unitaria a (e. g. 2MgAl-R0.5 y 2MgAl-R1, ver Tabla 4.2).

4.2.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al

Se sabe que, por lo general, un LDH MgAl fresco presenta únicamente especies de aluminio en coordinación octaédrica (Al^{VI}). Durante el tratamiento térmico, una fracción (aproximadamente el 20%) del aluminio migra a posiciones tetraédricas (Al^{IV}). Posteriormente, durante la rehidratación, todos los átomos de aluminio recuperan su coordinación octaédrica original, siempre y cuando se dé suficiente tiempo de rehidratación.⁹ Por lo tanto, el grado de reconstrucción puede ser estimado por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{27}Al . Los espectros medidos las muestras con 0.5 horas de rehidratación se presentan en la Figura 4.4. Se observa una señal muy intensa cerca de 0 ppm, indicando que la mayoría de las especies de Al están en coordinación octaédrica, muy probablemente dentro de las láminas tipo brucita. Una segunda señal se puede apreciar cerca de 70 ppm, indicando una pequeña fracción de aluminio en coordinación tetraédrica.

Figura 4.4. Espectros de RMN ^{27}Al MAS de los sólidos activados

Todos los LDHs MgAl siguen presentando Al^{IV} , después de 0.5 y de 1 h de reconstrucción, lo que indica que la estructura LDH no se ha recuperado totalmente. Los porcentajes relativos de Al^{IV} y Al^{VI} se presentan en la Tabla 4.3.

Como se puede apreciar en dicha Tabla, la población de aluminio tetraédrico disminuye cuando se aumenta el tiempo de rehidratación, para dos sólidos con una misma relación molar. Además, si se comparan los sólidos con el mismo tiempo de rehidratación (0.5 h), se observa una clara dependencia de la velocidad de reconstrucción con la relación molar Mg/Al. La rapidez con la cual el aluminio recupera su coordinación octaédrica es: $3\text{MgAl-R0.5} > 3.5\text{MgAl-R0.5} > 2\text{MgAl-R0.5} \approx 2.5\text{-MgAl-R0.5} \gg 4\text{MgAl-R0.5}$.

Tabla 4.3. Poblaciones relativas de aluminio en coordinación tetraédrica (Al^{IV}) y octaédrica (Al^{VI}) en los sólidos reconstruidos, determinada por RMN ^{27}Al .

Muestra	Población relativa (%)	
	Al^{IV}	Al^{VI}
2MgAl-R0.5	9	91
2MgAl-R1	4	96
2.5MgAl-R0.5	9	91
3MgAl-R0.5	5	95
3MgAl-R1	4	96
3.5MgAl-R0.5	6	94
4MgAl-R0.5	17	83
4MgAl-R1	13	87

4.2.3.3. Determinación de basicidad a partir de la adsorción de CDCl_3 seguida por DRIFTS.

La cuantificación de la fuerza básica de los sitios Brønsted en LDHs activados puede ser llevada a cabo mediante la adsorción de moléculas sonda seguidas por espectroscopia de infrarrojo (*diffuse reflectance infrared spectroscopy by Fourier transform*, DRIFTS).^{37,38} El cloroformo deuterado puede ser utilizado como molécula sonda para los sitios básicos de la superficie, ya que es un ácido débil que no sufre modificaciones químicas importantes a las condiciones probadas, fuera de las interacciones asociativas ácido-base que se utilizan como parámetro para determinar la fuerza básica.^{39,40} Es una molécula relativamente pequeña, capaz de acceder a los sitios básicos que pueden participar en la

reacción de cianoetilación. La principal banda de vibración a observar es el estiramiento ν_{CD} , la cual aparece a 2264 cm^{-1} en fase gas; ésta no se traslapa con las bandas de vibración de los grupos OH de la superficie, lo cual facilita la identificación de la banda. El CDCl_3 tiene la capacidad de establecer distintas interacciones del tipo puente de hidrógeno con los sitios básicos (Figura 4.5), lo cual se manifiesta por un corrimiento hacia el rojo de la banda de vibración ν_{CD} . La magnitud del desplazamiento se relaciona con la fuerza de los sitios básicos.

Figura 4.5. Interacciones tipo puente de hidrógeno que establece el cloroformo con sitios básicos de superficie.

La Figura 4.6 muestra los espectros de adsorción de CDCl_3 en la muestra 2.5MgAl-R0.5, la cual se muestra como ejemplo para ilustrar el comportamiento observado en los demás sólidos. Primero, se mide el espectro de la muestra como referencia (en negro). Posteriormente, se inyectan $2\text{ }\mu\text{L}$ CDCl_3 y se mide el espectro de adsorción (línea azul).

Como se puede apreciar en la Figura 4.6, hay dos diferencias importantes en el espectro de adsorción de cloroformo deuterado con respecto al espectro de referencia. Por un lado, aparece una banda de vibración pequeña y amplia, con dos componentes centrados en 2173 y 2119 cm^{-1} . Estos dos picos se deben a la banda de vibración ν_{CD} , desplazada hacia números de onda menores por efecto de las interacciones de tipo puente de hidrógeno con los sitios básicos. Por lo tanto, los dos máximos deben corresponder a dos tipos de sitios básicos de distinta fuerza. De acuerdo con las correlaciones establecidas por Paukshtis *et al.*, los corrimientos $\Delta\nu_{CD}$ de 91 y 145 cm^{-1} corresponden a afinidades protónicas de 965 y 1000 kJ mol^{-1} , y los valores de pK_a estimados corresponden a $+15$ y $+19$, respectivamente.^{39,40}

Figura 4.6. Espectro de adsorción de CDCl_3 por el sólido 2.5MgAl-R0.5, y seguimiento de la descomposición térmica.

La otra modificación espectral aparece en la región de los OH. Entre los 2600 y 2400 cm^{-1} se observa un pequeño hombro en el espectro de adsorción de CDCl_3 que no se aprecia en el sólido puro. Esta banda se atribuye a una vibración de estiramiento del enlace O-D. En el hielo deuterado, HDO sólido, donde todas las moléculas se enlazan tetraédricamente por puentes de hidrógeno, la frecuencia de vibración del O-D es de 2416 cm^{-1} .⁴¹ En este caso, dado el mayor grado de relajación de la molécula, la banda de vibración se desplaza hacia el azul por aproximadamente 100 cm^{-1} . La aparición de una vibración O-D implica que ha tenido lugar una reacción de intercambio de protones entre el sitio básico OH^- y el deuterio del CDCl_3 . Este hecho confirma que ocurre una fuerte interacción entre el cloroformo y los sitios Brönsted. Un fenómeno similar fue observado previamente con óxidos mixtos derivados de LDHs MgGa con fuerza básica similar.⁴²

Una vez que se hubo registrado el espectro de adsorción, la muestra fue colocada en un flujo de helio (5 mL min^{-1}) y fue tratada térmicamente in situ, para investigar el comportamiento térmico. En cuanto se inicia el flujo de He, las bandas de vibración ν_{CD} cercanas a los 2200 cm^{-1} desaparecen, en concordancia con observaciones anteriores.⁴²

En los LDHs, la amplia banda de vibración situada en la región comprendida entre los 3800 y los 2400 cm^{-1} es en realidad el resultado del traslape de dos o incluso tres bandas de vibración de tipo estiramiento O-H más una vibración debida al agua de la región interlaminar.⁴ Al ser calentados, se pierden progresivamente las moléculas de agua fisisorbida, el agua interlaminar, los hidroxilos de las láminas tipo brucita y los aniones OH^- de compensación de carga, por lo que la intensidad de estas bandas de vibración disminuye progresivamente. Vale la pena notar como la vibración O-D, centrada en 2550 cm^{-1} persiste hasta temperaturas tan altas como los 250 $^{\circ}\text{C}$. Por tanto, resulta válido suponer que la reacción de intercambio protónico ocurre entre los aniones OH^- interlaminares y el cloroformo deuterado, ya que los aniones de compensación de carga se pierden aproximadamente a esta temperatura. Estos aniones son, muy probablemente, los sitios básicos Brönsted más fuertes del catalizador.

Las interacciones entre los catalizadores y el CDCl_3 se pueden observar de manera más directa al restar los espectros adquiridos antes y después de la adsorción de CDCl_3 . La Figura 4.7 presenta espectros diferenciales de CDCl_3 adsorbido sobre distintos catalizadores.

Las observaciones anteriormente discutidas respecto a la adsorción de CDCl_3 en el sólido 2.5MgAl-R0.5 se pueden observar con mayor claridad en el espectro diferencial, es decir, la vibración ν_{OD} a 2551 cm^{-1} y las vibraciones ν_{CD} desplazadas a 2173 y 2119 cm^{-1} (recuadro inferior izquierdo de la Figura 4.7). Los otros catalizadores presentan comportamientos similares. En el caso del sólido 2MgAl-R0.5, aparece una única banda de vibración en el espectro diferencial, centrada en 2530 cm^{-1} , asignada a la vibración O-D de estiramiento. No se observan otras bandas que pudieran ser atribuidas a una banda C-D desplazada. Este comportamiento puede ser entendido como una interacción muy fuerte del CDCl_3 con los sitios básicos de este sólido, por lo que el intercambio de protones se lleva a cabo en todos los sitios básicos presentes en el catalizador. Esto implica que el sólido 2MgAl-R0.5 presenta los sitios Brönsted más fuertes de la serie. Asimismo, cabe mencionar que el comportamiento térmico de esta banda O-D es muy similar al descrito previamente para el sólido 2.5MgAl-R0.5 (Figura 4.6).

Figura 4.7. Espectros diferenciales de la adsorción de CDCl_3 en los diferentes LDHs activados.

En la muestra 3MgAl-R0.5 (Figura 4.7), aparecen dos picos centrados en 2171 y 2114 cm^{-1} , asignados a la banda ν_{CD} desplazada. Estos corresponden a sitios básicos con valores de pK_a aproximadamente de +15 y +19, respectivamente (Tabla 4.4). Asimismo, aparece una banda O-D de poca intensidad, atribuida a una reacción de intercambio protónico que ocurre en un número limitado de sitios básicos. Esto indica que el catalizador 3MgAl-R0.5 presenta menos sitios básicos de gran fuerza que los catalizadores con menor relación molar Mg/Al. Alternativamente, podría significar que en este caso dichos sitios no son accesibles al CDCl_3 .

Tabla 4.4. pKa de los sitios básicos de los LDHs activados, estimado a partir de los espectros DRIFTS de adsorción de CDCl_3 .

Muestra	pKa estimado de los sitios básicos ^a
2MgAl-R0.5	-
2MgAl-R1	+14.6
2.5MgAl-R0.5	+15.3, +19.2
3MgAl-R0.5	+15.5, +19.5
3MgAl-R1	+10.6, +15.5, +19.5
3.5MgAl-R0.5	+11.6
4MgAl-R0.5	-
4MgAl-R1	-

^a Estimado por el corrimiento $\Delta\nu$ de la banda de vibración C–D del CDCl_3 adsorbido.^{39,40}

Para la muestra 3.5MgAl-R0.5, la interacción con el cloroformo deuterado es muy débil. Aparece una pequeña banda de vibración, atribuida a la vibración C-D, en 2205 cm^{-1} . Basado en la magnitud del corrimiento, $\Delta\nu_{\text{CD}}$, se determinó que el pKa estimado de estos sitios básicos es de +11.6 (Tabla 4.4). Por otro lado, las muestras 4MgAl-R0.5 y 4MgAl-R1 no mostraron ninguna interacción con el CDCl_3 , ya que no se detectaron modificaciones entre los espectros tomados antes y después de la adsorción de cloroformo deuterado. Esto se atribuye a una menor basicidad de estas muestras. En concordancia con lo anterior, se ha reportado que una mayor relación molar Mg/Al induce un mayor grado de acidez y una menor basicidad, tanto en sólidos calcinados⁴³ como reconstruidos.⁴⁴

En los LDHs activados, los sólidos con mayor relación molar Mg/Al tienen menor densidad de carga y por tanto menor cantidad de grupos aniónicos OH^- de compensación de carga, resultando en una menor cantidad de sitios básicos de Brönsted. Asimismo, las fuerzas que mantienen unidas a las láminas tipo brucita con carga positiva a las moléculas interlaminares son, como se mencionó anteriormente, una combinación de fuerzas electrostáticas y puentes de hidrógeno. Los grupos hidroxilo unidos a los cationes trivalentes están fuertemente polarizados e interactúan con los aniones interlaminares.⁵ Así, los grupos OH de las láminas en los sólidos con menor densidad de carga están menos polarizados, y por tanto la carga negativa de los aniones interlaminares también se reduce. De esta manera, la fuerza básica de los sitios Brönsted conformados por grupos OH^- interlaminares disminuye conforme aumenta la relación molar Mg/Al. Esta tendencia se observa claramente al analizar los valores estimados de pKa de los sitios básicos, mostrados en la Tabla 4.4. Cabe notar que en el sólido 2MgAl-R0.5 no fue posible

determinar el pKa debido a la fuerte interacción con los grupos OH^- que provoca la reacción de intercambio protónico. De esta manera, es válido suponer que este sólido presenta los sitios básicos más fuertes de toda la serie. Por otro lado, en el otro extremo de la serie, los sólidos con relación $\text{Mg/Al} = 4$, no presentan interacción alguna con el CDCl_3 , siendo estos los sólidos con sitios básicos más débiles de entre los materiales analizados.

El efecto de incrementar el tiempo de rehidratación en la fuerza básica se observa cuando se comparan los espectros diferenciales de las muestras 2MgAl-R0.5 y 2MgAl-R1 (Figura 4.7). En el segundo caso, la banda de vibración del enlace O-D es más ancha, y se detecta un pequeño pico en 2178 cm^{-1} , que corresponde a sitios básicos con un pKa aproximado de +14.6. Asimismo, para el sólido con relación molar de 3, a distintos tiempos de rehidratación de 0.5 y 1 h, se observan las mismas bandas de vibración a 2171 y 2114 cm^{-1} . Sin embargo, en el caso de la muestra rehidratada a 1 h se observa además la aparición de una pequeña banda de vibración a 2213 cm^{-1} , la cual corresponde a sitios básicos de menor fuerza, con un valor de pKa estimado de +10.6 (Tabla 4.4).

Por los datos anteriores, es posible concluir que el prolongar el tiempo de rehidratación genera nuevos sitios básicos de menor fuerza. Los sitios que primero son hidratados son los más reactivos, y por tanto aquellos con mayor fuerza básica. Al incrementar la cantidad de agua disponible, se generan progresivamente más sitios básicos, hasta que todos los sitios disponibles han sido rehidratados. De este punto en adelante, aumentar el tiempo de rehidratación muy probablemente tendrá un efecto negativo, ya que el exceso de agua puede actuar como un veneno que desactive los sitios básicos.

4.3. Cianoetilación de metanol y 2-propanol

4.3.1. Mecanismo de reacción

La reacción de cianoetilación de alcoholes, generalmente se asume, se lleva a cabo en un proceso de 3 pasos. El mecanismo presentado en la Figura 4.8 fue derivado para un sistema homogéneo y adaptado por analogía a un sistema heterogéneo.⁴⁵ En el paso 1, el sitio básico de Brönsted abstrae un protón del grupo hidroxilo del alcohol, produciendo un anión alcóxido adsorbido. Este anión es estabilizado por un sitio ácido de la superficie. Dado que en este tipo de catalizadores se encuentran tanto sitios ácidos de Brönsted como de Lewis, y considerando que es difícil discernir cuál de estos dos tipos de sitios es el que juega un papel predominante, el sitio ácido se representa simplemente por la letra A.

En el paso 2, el anión alcóxido adsorbido reacciona con el doble enlace de una molécula de acrilonitrilo, para formar un anión 3-alcoxipropionitrilo adsorbido. Este anión toma un protón del sitio básico en el paso 3, para formar el producto 3-alcoxipropanonitrilo y concluir el ciclo catalítico.

Tanto el paso 1 como el paso 2 pueden ser los pasos limitantes en este mecanismo. Si el catalizador presenta sitios básicos relativamente débiles, el paso más lento será la abstracción del protón en el paso 1. En este caso, la velocidad de reacción será determinada por la acidez del alcohol, ya que ésta a su vez determina la facilidad con la cual se puede abstraer el protón H^+ . Por otro lado, en los catalizadores con sitios básicos fuertes, la abstracción del protón no debería suponer un obstáculo y el paso 1 se llevará a cabo con relativa rapidez. La velocidad de reacción será determinada por la estabilidad del anión alcóxido adsorbido y su tendencia a reaccionar con una molécula de acrilonitrilo entrante; es decir, el paso limitante será el paso 2.

Figura 4.8. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de cianoetilación sobre catalizadores básicos heterogéneos.

4.3.2. Influencia de la relación molar Mg/Al

Se llevó a cabo la cianoetilación de metanol y de 2-propanol para determinar la actividad catalítica de los LDHs activados con relación molar Mg/Al variable. En todos los casos, se obtuvo una selectividad de 100% hacia el alcoxipropionitrilo correspondiente a cada alcohol. La Tabla 4.5 presenta las velocidades iniciales de reacción, así como los rendimientos al alcoxipropionitrilo correspondiente. En todos los casos se obtienen mayores rendimientos con metanol que con 2-propanol, dado que el metanol tiene un mayor grado de acidez y presenta menos impedimento estérico que el 2-propanol.

Tabla 4.5. Velocidades de reacción iniciales y rendimientos obtenidos en la cianoetilación de metanol y 2-propanol con distintos catalizadores.

Catalizador	Velocidad de reacción inicial (mol g ⁻¹ min ⁻¹ x 10 ³)		Rendimiento al alcoxipropionitrilo (%) ^a	
	Metanol	2-Propanol	Metanol	2-Propanol
2MgAl-R0.5	13	12	91	65
2MgAl-R1	n. d.	13	n. d.	69
2MgAl-R3	n. d.	8	n. d.	50
2.5MgAl-R0.5	23	6	100	58
3MgAl-R0.5	26	6	97	48
3MgAl-R1	33	7	100	63
3MgAl-R3	24	n. d.	100	n. d.
3.5MgAl-R0.5	2	2	75	41
3.5MgAl-R3	7	n. d.	95	n. d.
4MgAl-R0.5	0	2	0	5
4MgAl-R3	0	n. d.	5	n. d.

^a Calculado a 60 min de reacción

La Figura 4.9 presenta los resultados de las pruebas de cianoetilación de metanol por distintos LDHs activados, todos con 0.5 h de rehidratación. Tal como se puede observar, la mayor actividad catalítica es presentada por el catalizador 3MgAl-R0.5, seguido por el catalizador 2.5MgAl-R0.5, y después por 2MgAl-R0.5. El sólido 3.5MgAl-R0.5 muestra considerablemente menos actividad catalítica, y finalmente el sólido 4MgAl-R0.5 fue inactivo (datos no mostrados). De acuerdo al mecanismo de reacción, para el metanol, siendo el alcohol alifático más ácido, la abstracción del protón muy probablemente no representa un obstáculo. El paso 2, relacionado con la estabilidad del anión metoxi (Figura 4.8), debe ser el paso limitante. En concordancia con lo anterior, se observa que en este caso la actividad catalítica muestra una tendencia inversamente proporcional a la fuerza básica, si se considera únicamente a los sólidos más activos, *i.e.*, aquellos con relación molar 3, 2.5 y 2. Las velocidades de reacción iniciales son 26, 23, 13 y 2 x10⁻³ mol g⁻¹ min⁻¹ para los catalizadores 3MgAl-

Figura 4.9. Cianoetilación de metanol por LDHs activados con distinta relación molar Mg/Al.

R0.5, 2.5MgAl-R0.5, 2MgAl-R0.5 y 3.5MgAl-R0.5, respectivamente (Tabla 4.5). Asimismo, es interesante notar como la conversión continúa aumentando con el paso del tiempo, particularmente para los sólidos menos activos. A 60 minutos de reacción, los rendimientos se encuentran por encima de 90% para los tres catalizadores más activos (Tabla 4.5), mientras que el catalizador 3.5MgAl-R0.5 alcanza un 92% de conversión a los 85 min de reacción (Figura 4.9).

Por otro lado, cuando los mismos catalizadores fueron probados para la reacción de cianoetilación de 2-propanol, se observó una tendencia casi inversa a la anteriormente descrita (Figura 4.10). El catalizador más activo fue el 2MgAl-R0.5, seguido por 2.5MgAl-R0.5, luego 3MgAl-R0.5, 3.5MgAl-R0.5 y 4MgAl-R0.5. La tendencia observada concuerda bien con la fuerza básica determinada por la adsorción de cloroformo deuterado y con el mecanismo de reacción descrito en la sección anterior. En el caso del 2-propanol, el paso limitante es probablemente la abstracción del protón (paso 1 del mecanismo de reacción), al ser éste un alcohol menos ácido que el metanol. Por lo tanto, se requieren sitios básicos más fuertes; la reacción procede con mayor rapidez en el sólido más básico, 2MgAl-R0.5, y la velocidad de reacción disminuye con la fuerza básica decreciente, es decir, conforme aumenta la relación Mg/Al.

Figura 4.10. Cianoetilación de 2-propanol por LDHs activados con distinta relación molar Mg/Al.

Vale la pena notar que los sólidos 3.5MgAl-R0.5 y 4MgAl-R0.5 son los catalizadores menos activos en la cianoetilación de ambos alcoholes. Esto está en concordancia con lo observado en la adsorción de CDCl_3 seguida por FTIR, que indican que los sólidos con mayor relación molar Mg/Al tienen los sitios básicos más débiles. Además, estos sólidos requieren menor cantidad de aniones de compensación de carga y por tanto presentan menos sitios básicos de Brönsted.

4.3.3. Influencia del tiempo de rehidratación

El efecto del tiempo de rehidratación fue evaluado en varios catalizadores. La cianoetilación de metanol fue efectuada sobre los catalizadores con relación molar de 3 y tiempo de rehidratación variable en 0.5, 1 y 3 h (Figura 4.11). Se observa que el aumento del tiempo de rehidratación de 0.5 a 1 h tiene un efecto benéfico en la actividad catalítica. La velocidad de reacción inicial aumenta de 26 a $33 \times 10^3 \text{ mol g}^{-1}$.

$^1 \text{ min}^{-1}$ (Tabla 4.5) Por otro lado, si la rehidratación se prolonga durante 3 h, se observa que hay un efecto negativo en la velocidad de reacción inicial (Tabla 4.5). En todos los casos, se obtienen conversiones por encima del 95% en menos de una hora (Tabla 4.5). Dado que no hay diferencias significativas en las conversiones obtenidas, como se puede apreciar en la Figura 4.11, la rehidratación durante 0.5 h se considera como la óptima.

En el caso de la cianoetilación de 2-propanol sobre estos mismos catalizadores, el incremento en el tiempo de rehidratación tiene un efecto más significativo sobre la conversión. Tal como se puede apreciar en la Figura 4.11, las conversiones de acrilonitrilo a 120 min de reacción son de 74% y 58% para los catalizadores 3MgAl-R1 y 3MgAl-R0.5, respectivamente. Los rendimientos correspondientes a una hora de reacción son de 63.4% y 48.2% (Tabla 4.5). Asimismo, vale la pena resaltar que con el metanol se alcanza la máxima actividad catalítica muy rápidamente, en alrededor de 25 min. En contraste, con el 2-propanol, la actividad catalítica se incrementa continuamente con el tiempo (Figura 4.11). Esta observación sirve también como sustento para la hipótesis planteada de que existe un paso limitante de reacción distinto en cada caso.

Similarmente a los experimentos anteriormente descritos, se llevó a cabo también la cianoetilación de 2-propanol en los catalizadores con relación molar de 2 y tiempo de rehidratación variable. Tal como se aprecia en la Figura 4.12, la conversión es ligeramente mayor sobre el sólido 2MgAl-R1 que sobre 2MgAl-R0.5, mientras que es significativamente más baja en 2MgAl-R3. Así pues, la fuerza básica disminuye cuando el catalizador es

Figura 4.11. Cianoetilación de metanol y 2-propanol, donde se estudia la influencia del tiempo de activación del catalizador.

Figura 4.12. Cianoetilación de 2-propanol sobre 2MgAl con diferentes tiempos de rehidratación

rehidratado durante 3 h, debido a que el agua en exceso actúa como un veneno para los sitios básicos. Los rendimientos a 60 min de reacción son de 65%, 69% y 50% para los catalizadores 2MgAl-R0.5, 2MgAl-R1 y 2MgAl-R3, respectivamente (Tabla 4.5). Las velocidades de reacción iniciales muestran una tendencia similar, al aumentar de 12 a $13 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para los catalizadores 2MgAl-R0.5 y 2MgAl-R1, y luego disminuir a $8 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para 2MgAl-R3.

Sin embargo, el aumentar el tiempo de rehidratación a 3 h en los catalizadores menos activos, 3.5MgAl y 4MgAl, tiene un efecto positivo sobre la conversión. Como muestra, la Figura 4.13 presenta los resultados de la cianoetilación de metanol sobre los catalizadores 3.5MgAl-R0.5, 3.5MgAl-R3 y 4MgAl-R3. En el catalizador con 3.5MgAl-R0.5, la conversión aumenta continuamente con el tiempo, alcanzando un 92% después de 85 min. En un tiempo más corto, 50 min, el catalizador 3.5MgAl-R3 alcanza un 90% de conversión y a los 90 min de reacción la conversión es de casi 99%. Además, es interesante notar como estos catalizadores presentan una etapa de activación de aproximadamente 5 min, y durante este tiempo no hay actividad catalítica. Similarmente, entre los catalizadores con relación Mg/Al de 4, el único que muestra un poco de actividad catalítica para la cianoetilación de metanol es el sólido con 3 h de rehidratación. Más aún, el periodo de activación para este catalizador fue considerablemente más largo, de aproximadamente 30 min (Figura 4.13).

Figura 4.13. Influencia del tiempo de rehidratación en la cianoetilación de metanol.

Las actividades para la cianoetilación de alcoholes mostradas por los LDHs activados bajo flujo de $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ a 80°C son superiores a las de muchos sólidos estudiados hasta el momento, y además los catalizadores presentan algunas ventajas. Por ejemplo, se han reportado conversiones por encima de 80% para la cianoetilación de 2-propanol sobre CaO y La_2O_3 , pero los catalizadores son prácticamente inactivos para la cianoetilación de metanol.¹⁷ Fenómenos similares se observan con otros sólidos básicos, tales como $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, los cuales son muy activos para la cianoetilación de etanol y no reactivos hacia el 2-propanol.¹⁷ El óxido de bario (BaO) muestra conversiones por encima

del 60% para metanol, etanol y 2-propanol, pero requiere un tratamiento de activación a temperaturas muy elevadas (1000° C).¹⁷ Con LDHs modificadas con tierras raras, para la cianoetilación de etanol, se obtienen conversiones de ~40% con selectividad de 90% para el β -etoxipropionitrilo.¹³ En contraste, un LDH MgAl activado a temperatura ambiente fue reportado que es muy activo para la cianoetilación de varios alcoholes.¹² Sin embargo, el proceso de activación requiere de demasiado tiempo para ser viable para aplicaciones industriales, un obstáculo que puede ser superado siguiendo el procedimiento de activación aquí reportado.

4.4 Referencias

- ¹ S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori, K. Tanabe, *Nippon Kagaku Zasshi*, 92 (1971) 514.
- ² J. S. Valente, E. Lima, J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortés-Jácome, L. Lartundo-Rojas, R. Montiel, J. Prince J. *Phys. Chem. C*, 114 (2010) 2089.
- ³ F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- ⁴ V. Rives, (ed.) “Layered Double Hydroxides: Present and Future” Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001.
- ⁵ X. Duan, D. G. Evans, (eds.) “Layered Double Hydroxides” Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, 2006.
- ⁶ S. M. Auerbach, K. A. Carrado “Handbook of Layered Materials” Marcel Dekker Inc., 2004.
- ⁷ K. K. Rao, M. Gravelle, J. S. Valente, F. Figueras, *J. Catal.* 173 (1998) 115.
- ⁸ D. Tichit, M. Naciri Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, *App. Clay Sci.* 13 (1998) 401.
- ⁹ J. C. A. A. Roelofs, D. J. Lensveld, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *J. Catal.* 203 (2001) 184.
- ¹⁰ M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.* 221 (2004) 474.
- ¹¹ K. Ebitani, K. Motokura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda *J. Org. Chem.* 71 (2006) 5440.
- ¹² P. S. Kumbhar, J. Sánchez-Valente, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 1091.
- ¹³ E. Angelescu, O. D. Pavel, M. Che, R. Birjega, G. Constantin, *Catal. Commun.* 5 (2004) 647.

- ¹⁴ O. D. Pavel, R. Bîrjega, M. Che, G. Costentin, E. Angelescu, S. Serban Catal. Commun. 9 (2008) 1974.
- ¹⁵ J. S. Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, J. Prince, J. Flores, J. Catal. 279 (2011) 196-204.
- ¹⁶ M. J. Astle, R. W. Etherington, Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 2871.
- ¹⁷ H. Kabashima, H. Hattori, Catal. Today 44 (1998) 277.
- ¹⁸ R. Bîrjega, O. D. Pavel, G. Costentin, M. Che, E. Angelescu, App. Catal. A 288 (2005) 185.
- ¹⁹ J. A. van Bokhoven, J. C. A. A. Roelofs, K. P. de Jong, D. C. Koningsberger, Chem. Eur. J. 7 (2001) 1258.
- ²⁰ T. Hibino, A. Tsunashima Chem. Mater. 10 (1998) 4055.
- ²¹ J. C. A. A. Roelofs, J. A. van Bokhoven, A. J. van Dillen, J. W. Geus, K. P. de Jong, Chem.-Eur. J. 8 (2002) 5571.
- ²² M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim, J. Phys. Chem. 100 (1996) 8535.
- ²³ W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 2945.
- ²⁴ E. Kanezaki, Sol. State Ionics 106 (1998) 279.
- ²⁵ F. Winter, X. Xia, B. P. C. Hereijgers, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, M. Muhler, K. P. de Jong, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 9211.
- ²⁶ R. J. Chimentão, S. Abelló, F. Medina, J. Llorca, J. E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, J. Catal. 252 (2007) 249.
- ²⁷ F. Millange, R. I. Walton, D. O'Hare, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1713.
- ²⁸ B. Rebours, J. B. d'Espinose de la Caillerie, O. Clause, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 1707.
- ²⁹ N. S. Puttaswamy, P. V. Kamath, J. Mater. Chem. 7 (1997) 1941.
- ³⁰ T. Stanimirova, T. Hibino, V. Balek, J. Therm. Anal. Calorim. 84 (2006) 473.
- ³¹ H. Pfeiffer, E. Lima, V. Lara, J. S. Valente, Langmuir 26 (2010) 4074.

- ³² H. Pfeiffer, L. Martínez-dlCruz, E. Lima, J. Flores, M. A. Vera, J. S. Valente J. Phys. Chem. C 114 (2010) 8485.
- ³³ S. Abelló, D. Vijaya-Shankar, J. Pérez-Ramírez, App. Catal. A 342 (2008) 119.
- ³⁴ R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- ³⁵ I. Pausch, H. H. Lohse, K. Schürmann, R. Allmann, Clays Clay Miner. 34 (1986) 507.
- ³⁶ J. S. Valente, J. Prince, A. M. Maubert, L. Lartundo-Rojas, P. del Angel, G. Ferrat, J. G. Hernandez, E. Lopez-Salinas, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 5547.
- ³⁷ J. C. Lavalley, Catal. Today 27 (1996) 377.
- ³⁸ H. Knözinger, S. Huber, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998) 2047.
- ³⁹ E. A. Paukshtis, N. S. Kotsarenko, L. G. Karakchiev, React. Kinet. Catal. Lett., 12 (1979) 315.
- ⁴⁰ E. A. Paukshtis, E. N. Yurchenko, Russ. Chem. Rev. 52 (1983) 242.
- ⁴¹ K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997.
- ⁴² E. López-Salinas, M. García-Sánchez, M. E. Llanos-Serrano, J. Navarrete-Bolaños, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 5112.
- ⁴³ P. Kustrowski, D. Sułkowska, L. Chmielarz, R. Dziembaj, App. Cat. A 302 (2006) 317.
- ⁴⁴ F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11117.
- ⁴⁵ H. Kabashima, H. Hattori, Catal. Today 44 (1998) 277.

Capítulo V.

LDHs Sintetizados por el Método Sol-Gel

5.1. Introducción

La síntesis de hidróxidos dobles laminares MgAl por el método sol-gel ha sido reportada previamente,^{1,2,3} y se ha demostrado también que es posible sintetizar LDHs sol-gel con muy diversas composiciones químicas.⁴ Las propiedades morfológicas de los materiales preparados por este método son únicas, ya que se obtiene una morfología que asemeja nanocápsulas o nanoenvoltorios esféricos, donde además es posible modular el tamaño de las cápsulas a partir de los parámetros de síntesis. Se ha observado también que los LDHs MgAl sintetizados por sol-gel tienen una mayor densidad de sitios básicos que un LDH MgAl convencional, lo cual se cree está directamente relacionado con el tamaño de partícula.² Se ha propuesto que son los átomos de superficie los que generan los sitios básicos; específicamente, los átomos que tienen un menor número de coordinación por estar situados en una superficie, un borde o una esquina de una partícula.^{5,6} Por tanto, en una nanopartícula, donde se tiene una mayor cantidad de átomos superficiales en relación a la masa o bulto (*bulk*) del material, existe una mayor densidad y fuerza de sitios básicos.

Por otro lado, la obtención de nanopartículas posibilita la formación de películas delgadas de LDHs multimetálicas, mismas que son difíciles de preparar a partir de LDHs sintetizados por métodos convencionales. Las partículas de varios micrones de largo obtenidas por coprecipitación presentan una muy baja adhesión a sustratos tales como el vidrio o la cordierita. En cambio, las nanopartículas de LDHs sol-gel presentan una gran capacidad de adhesión a sustratos polares, formando así películas delgadas estables, bien adheridas y con una excelente dispersión de los metales. Se ha demostrado también que los depósitos son térmicamente estables; al realizar los depósitos sobre monolitos de cordierita, fue posible calcinarlos en repetidas ocasiones sin que se observara sinterización de los metales o desprendimiento de la fase activa.⁴

Asimismo, las propiedades texturales de los LDHs sintetizados por sol-gel son diferentes a los de otros LDHs más convencionales, ya que se obtiene una mesoporosidad con diámetros de poro estrechos

y uniformes, contrario a los meso-macroporos obtenidos en LDHs sintetizados por coprecipitación. El área específica de estos materiales es también generalmente mayor a sus contrapartes sintetizados por otros métodos. Por lo tanto, se prevé que la síntesis sol-gel de LDHs podría facilitar la aplicación de estos materiales en distintos campos tecnológicos; por ejemplo, microrreactores y reactores monolíticos, óptica, recubrimientos funcionales, membranas selectivas, entre otros. A continuación se presentan estudios sobre la variación de la composición química tanto de las láminas de LDH como de la región interlaminar en LDHs sintetizadas por el método sol-gel reportado previamente¹⁻⁴ y descrito en el Capítulo II.

5.2. Intercalación de aniones en LDHs MgAl

Los hidróxidos dobles laminares, como se mencionó anteriormente, incorporan en su estructura aniones de compensación de carga en la región interlaminar. Comúnmente, el anión intercalado es el carbonato, el cual es atrapado fácilmente del ambiente por los LDHs, ya que éstos presentan gran afinidad por dicho anión.^{7,8} Si se toman las precauciones apropiadas, tal como una atmósfera inerte para prevenir la contaminación por carbonatos, es posible intercalar aniones de virtualmente cualquier clase.^{7,8}

La intercalación de diversos aniones en LDHs sintetizados por sol-gel no ha sido estudiada hasta el momento. Únicamente se han determinado los aniones que un LDH sol-gel incorpora durante la síntesis mediante espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas. Principalmente, se intercalan aniones alcoxi,¹ y en ciertos casos acetatos y/o nitratos.⁴ La proporción relativa de estos últimos depende de los precursores metálicos empleados, mientras que el anión alcoxi proviene del solvente utilizado durante la síntesis. Por ejemplo, en un LDH MgAl para el cual se utilizó etanol como solvente, el principal anión intercalado será etoxi. En cambio, en un LDH NiAl para el que se haya empleado acetato de níquel como precursor de níquel, se encontrará principalmente el anión acetato intercalado.

Existen tres posibles métodos de intercalación de aniones:^{7,8} por síntesis directa, por intercambio aniónico y por reconstrucción de una estructura colapsada o calcinada, aprovechando el efecto memoria de los LDHs.⁷ La reconstrucción de un LDH MgAl sol-gel ha sido estudiada previamente,³ encontrando que la estructura LDH de una muestra calcinada se recupera al ser expuesta a un ambiente húmedo, aunque la morfología particular de las muestras sol-gel no se mantiene. Es válido entonces asumir que la intercalación de diferentes aniones por el método de calcinación-reconstrucción es posible. Resulta

interesante en este punto determinar la factibilidad de intercalar diferentes aniones en LDHs sol-gel por síntesis directa y por intercambio aniónico.

5.2.1. Síntesis directa

La síntesis de LDHs con aniones intercalados se ha reportado previamente en LDHs sintetizados por el método de coprecipitación. Generalmente, las soluciones metálica y alcalina se adicionan de manera controlada a un reactor donde se encuentra el anión en solución acuosa.⁸ En cambio, la síntesis sol-gel con aniones intercalados no ha sido estudiada hasta el momento.

Para determinar la factibilidad de intercalación de moléculas de cadena larga en un LDH MgAl sintetizado por sol-gel, se eligió un tensoactivo zwitter-iónico denominado R12, sintetizado y proporcionado por el Laboratorio de Síntesis Química y Electroquímica del Instituto Mexicano del Petróleo. La estructura molecular del R12 se muestra en la Figura 5.1.⁹ La estructura que se muestra está en su forma neutra, las cargas positiva y negativa se forman espontáneamente con la transferencia de un H^+ del

Figura 5.1. Estructura del tensoactivo R12

grupo carboxilo hacia el grupo amina, obteniendo así una molécula zwitter-iónica. La intercalación de moléculas zwitter-iónicas, por ejemplo aminoácidos, en LDHs ha sido reportada previamente por el método de coprecipitación¹⁰ y por la reconstrucción de un LDH calcinado vía el efecto memoria.¹¹ Se han logrado intercalar todos los aminoácidos, excepto los aminoácidos de cadena larga lisina y arginina, que no pudieron ser intercalados por reconstrucción. La intercalación de una molécula zwitter-iónica de cadena larga a un pH neutro o ligeramente ácido, como el existente en el medio de reacción de la síntesis sol-gel (6.5 – 7) no ha sido estudiado hasta el momento.

Debido a su tamaño (~19 Å), la intercalación del R12 provocaría un desplazamiento del pico (003) hacia ángulos considerablemente más bajos. Por tanto, la intercalación sería fácilmente comprobable por difracción de rayos X. Además, dado el tamaño de la molécula, si ésta se encontrase intercalada de manera perpendicular a las láminas tipo brucita, se estima que el pico (003) aparecería a bajo ángulo (<

4° 2θ). Por tanto, se midieron los patrones de DRX a ángulo normal (4 a 80° 2θ) y a bajo ángulo (1.5 a 10° 2θ) de las muestras que se describen a continuación.

Como parámetro principal, se estudió el efecto de adicionar el tensoactivo, disuelto en etanol con una relación molar EtOH/R12 = 60, al inicio o al final del proceso de síntesis. Asimismo, se estudió el efecto del tiempo de añejamiento del gel. En ambos casos, la cantidad adicionada de R12 fue la requerida para alcanzar una relación molar Al/R12 = 1. Se llevaron a cabo dos síntesis sol-gel de LDH MgAl siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo II, con las siguientes modificaciones:

- ❖ **MgAlR:** Al finalizar el proceso de síntesis sol-gel descrito en el Capítulo II, se agregó la solución de R12 en etanol. Posteriormente, se da al sistema una hora de agitación magnética, para continuar con agitación mecánica de 200 rpm en un recipiente cerrado, a 70 °C, durante 18 horas. La mitad del sol obtenido fue secado a 90 °C, mientras que la otra mitad se dejó en añejamiento estático hasta la formación del gel, durante un total de 21 días. La muestra añejada recibió el nombre de **MgAlR-21d**.
- ❖ **RMgAl:** El tensoactivo R12 disuelto en etanol se coloca en un matraz de 3 bocas con agitación constante. Posteriormente, se agrega el precursor de aluminio y se sigue el procedimiento de síntesis sol-gel reportado en el Capítulo II. Después de la adición del metóxido de magnesio, se da al sistema una hora de agitación magnética para continuar con el mismo tratamiento descrito previamente: agitación mecánica de 200 rpm en un recipiente cerrado, a 70 °C, durante 18 horas. La mitad del sol obtenido fue secado inmediatamente, mientras que la otra mitad se dejó en añejamiento estático hasta la formación del gel, un tiempo total de 13 días. La muestra añejada recibió el nombre de **RMgAl-13d**.

La primera observación importante que se pudo realizar es el hecho de que las síntesis inicialmente se separaron en dos fases, como se muestra en la fotografía de la Figura 5.2. Para determinar la composición de cada fase, éstas se analizaron por separado mediante difracción de rayos X. La Figura 5.3 muestra los patrones de difracción de la parte superior (MgAlR-sup) y la parte inferior (MgAlR-inf). A partir de los patrones de DRX es posible concluir que ambas fases,

Figura 5.2. Fotografía de la muestra MgAlR recién sintetizada.

superior e inferior, presentan tanto la estructura LDH como un pico ancho y de baja intensidad en la región de bajo ángulo. Sin embargo, el pico a bajo ángulo es ligeramente más intenso en la parte superior de la muestra. La parte superior, de color amarillo, aparentemente contiene la mayor parte del tensoactivo. Estos resultados indican claramente que la muestra MgAlR no tiene una composición química homogénea.

Figura 5.3. Patrones de DRX de la muestra MgAlR, separada en dos fases: superior (sup) e inferior (inf).

Como se puede apreciar en la Figura 5.3, tanto la parte superior como la inferior de la muestra MgAlR presentan la estructura LDH con el pico (003) centrado alrededor de los $8^{\circ} 2\theta$. El parámetro c calculado a partir de la posición de este pico es de $33.155 \text{ \AA}$, correspondiente a la distancia de 3 láminas tipo brucita con sus 3 respectivas regiones interlaminares. Considerando al grosor de una lámina de brucita como $4.8 \text{ \AA}$,⁷ se obtiene un espaciamiento de la región interlaminares de $6.25 \text{ \AA}$. Este es el espaciamiento que generalmente se obtiene al sintetizar LDHs por sol-gel, y se ha explicado previamente por la intercalación de moléculas orgánicas, por ejemplo aniones etoxi y/o acetato.^{1,4} En la región de bajo ángulo, se observa un pico ancho centrado alrededor de $3.5^{\circ} 2\theta$, sobre todo para la parte superior de la muestra, MgAlR-sup. Si se considera a este pico como un segundo pico (003), el espaciamiento interlaminares correspondiente es de $20.45 \text{ \AA}$, lo cual concuerda bien con el tamaño de la molécula de R12 ($19 \text{ \AA}$). En la parte inferior de la muestra aparece también este pico, de manera menos intensa y más difusa. Estos resultados indican que hay una intercalación parcial del R12 a la estructura LDH, que retiene también aniones de menor tamaño. La intercalación de diferentes aniones en un LDH, observada por la presencia de dos picos (003) en diferentes posiciones, se conoce como interestratificación.⁸

Durante el añejamiento, el tensoactivo se integró a la estructura de manera tal que el gel formado después de 21 días (MgAlR-21d) presenta propiedades macroscópicas uniformes, como se puede apreciar en la fotografía de la Figura 5.4. En la síntesis sol-gel, la evaporación lenta del solvente que ocurre durante un añejamiento estático a temperatura ambiente, favorece que continúen llevándose a cabo reacciones de condensación y polimerización que provocan el crecimiento de los cristales de LDH, facilitando la intercalación del tensoactivo R12 y la formación de una estructura ordenada y homogénea.

Figura 5.4. Fotografía del gel MgAlR-21d

En los patrones de difracción de rayos X a ángulos normal y bajo de la muestra MgAlR-21d (Figura 5.5), se observa claramente el pico (003) en el bajo ángulo, centrado alrededor de los $2.8^\circ 2\theta$, indicando la total integración del R12 como anión interlamilar en la estructura LDH. El parámetro c correspondiente es de $94.7 \text{ \AA}$, y la región interlamilar tiene un espaciamiento de $26.8 \text{ \AA}$. Este espaciamiento es casi exactamente la suma de las distancias obtenidas en los dos picos (003) observados en la muestra sin añejamiento MgAlR, $6.25 \text{ \AA}$ para el pico en $8^\circ 2\theta$ y $20.45 \text{ \AA}$ para el pico de difracción a bajo ángulo. Por tanto, es probable que se forme una estructura de bicapa en la región interlamilar, en la cual coexistirían el tensoactivo zwitter-iónico R12 y un anión orgánico de menor tamaño. Este último probablemente sería el acetato, por encima del etoxi, debido a la función complejante del ácido acético durante la síntesis, de manera que se forma un enlace fuerte entre el grupo alcoxi y los metales de la lámina tipo brucita. La formación de una estructura bicapa en

Figura 5.5. Patrón de DRX de la muestra MgAlR-21d. Recuadro: difracción a bajo ángulo

la interlámina de LDHs ha sido reportada con anterioridad.¹²

Además del pico (003) a bajo ángulo, aparecen a ángulos mayores varios picos de difracción que corresponden a los de una estructura LDH. Estos resultados demuestran que es posible obtener LDHs por sol-gel con distintos aniones intercalados; sin embargo, la incorporación de un anión de gran tamaño requiere la formación de una estructura ordenada que sólo se logra obtener después de un añejamiento prolongado (21 días).

El tiempo de añejamiento requerido podría deberse en parte a la etapa de adición del R12, ya que el anión agregado al medio al final del proceso de síntesis debe desplazar a los aniones previamente existentes en la incipiente estructura LDH que se forma con la adición del magnesio. Por tanto, en la segunda síntesis el tensoactivo R12 fue añadido al inicio del proceso, con la intención de formar la estructura LDH alrededor del anión ya presente. Esta muestra, RMgAl, mostró un comportamiento muy similar a la ya descrita. El sol recién sintetizado se separó en dos fases claramente distinguibles. Conforme transcurrió el tiempo de añejamiento, el tensoactivo R12 se fue integrando a la estructura hasta formar un gel color ambar de apariencia uniforme. La principal diferencia con la muestra anterior consistió en el menor tiempo de añejamiento requerido para la formación del gel, que en este caso fue de 13 días, comparado con 21 días de la muestra MgAlR.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras RMgAl y RMgAl-13d aparecen en la Figura 5.6. Se puede apreciar que el comportamiento de la muestra sin añejamiento RMgAl es similar al observado en MgAlR; aparecen dos picos que podrían ser asignados a la reflexión 003 con dos distancias interlaminares distintas. Alrededor de los $3.6^\circ 2\theta$ se ubica el pico correspondiente a un espaciamiento interlaminar de 19.74 Å, mismo que concuerda bien con el tamaño del tensoactivo R12 (~19 Å). Este pico tiene una mayor intensidad y definición que el observado previamente para la muestra MgAlR sin añejamiento. Aparece también un pequeño pico de difracción en $9.1^\circ 2\theta$, que corresponde a un espaciamiento interlaminar de 4.92 Å, indicativo de la co-intercalación de aniones de menor tamaño como podrían ser el acetato o alcoxi. El resto de los picos de difracción corresponden bien a una fase LDH.

Figura 5.6. Patrones de DRX de las muestras RMgAl y RMgAl-13d

Después de 13 días de añejamiento, el pico (003) alrededor de los 9° es prácticamente imperceptible, mientras que el pico a bajo ángulo se observa bien definido (Figura 5.6). Este pico se sitúa en $3.1^\circ 2\theta$, correspondiente a un espaciado interlaminar de 23.89 Å. Dado que el R12 tiene un largo estimado de 19 Å, la región interlaminar probablemente alberga adicionalmente un anión de menor tamaño, tal como el acetato, formando una estructura bicapa en la región interlaminar, al igual que en el caso de la muestra MgAlR-21d.

Estudios *in situ* de energía dispersiva de rayos X (EDXRD) han permitido proponer un modelo cinético para la intercalación de aniones en LDHs, los cuales indican que, para la intercalación de aniones en LDHs por intercambio aniónico, el paso limitante de la reacción es la expansión de la interlámina para acomodar el anión.¹³ El tiempo de añejamiento que requieren los LDHs sol-gel aquí reportado podría ser consecuencia del tamaño del anión e indicaría que la expansión de la región interlaminar es lenta para LDHs sol-gel. Sin embargo, cuando el anión se encuentra presente en el medio desde el inicio de la síntesis, el grado de intercalación inicial es mayor, acorde a la intensidad del pico de difracción a bajo ángulo en la muestra RMgAl (Figura 5.6), comparado con la MgAlR (Figura 5.3).

Asimismo, la cinética de intercalación depende en gran medida de la composición química del LDH y del tipo de molécula que se desee intercalar. En este caso, el tensoactivo R12 es una molécula zwitteriónica, con una carga positiva muy cercana a su carga negativa. La repulsión electrostática con la lámina de LDH que genera esta carga positiva compite con la atracción del grupo carboxilo aniónico hacia la misma lámina, de manera que el proceso general es lento. Por tanto, se decidió realizar experimentos de

intercambio aniónico con moléculas orgánicas de menor tamaño, con el fin de determinar si el tiempo requerido para la apertura de las láminas de LDHs sol-gel es inherente a LDHs sintetizadas por este método, o si es debido a las características del tensoactivo R12.

5.2.2. Intercambio aniónico

Para estudiar la posibilidad de un intercambio aniónico en un LDH, es primordial sintetizar un LDH en ausencia total de carbonatos, ya que estos se intercalan con gran facilidad y son sumamente difíciles de intercambiar.¹⁴ Por tanto, se sintetizaron dos muestras de LDH MgAl por sol-gel, siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo II, en una atmósfera inerte. Para tal fin, se utilizó un flujo constante de N₂ de 5 mL/min durante todo el proceso de síntesis. Se sintetizó además una muestra en atmósfera de aire, para la cual no se procuró evitar la intercalación de carbonatos. Las muestras recibieron los siguientes tratamientos:

- ♦ **MgAl-E:** La muestra fue secada terminando el proceso de síntesis, contiene una cantidad subestequiométrica de agua (relación molar H₂O/Al = 1).
- ♦ **MgAl-DC:** Al terminar la síntesis sol-gel, se midió el volumen de sol y se añadió un volumen igual de agua desionizada y decarbonatada. La muestra recibió un tratamiento hidrotérmico en una autoclave durante 24 h a 120 °C y presión autógena, procurando mantener una atmósfera inerte al interior de la autoclave.
- ♦ **MgAl-BD:** La muestra es similar a la anterior (MgAl-DC); la única diferencia es que se utilizó agua bidestilada y no se procuró una atmósfera inerte durante la síntesis ni al interior de la autoclave.

En todos los casos, la muestra fue secada a 100 °C durante 24 h y después pulverizada.

Estudios previos han mostrado que el tratamiento hidrotérmico con exceso de agua tiene varios efectos sobre un LDH sol-gel.² Como es de esperarse, la muestra cristaliza durante el tratamiento hidrotermal. Los patrones de difracción de rayos X, presentados en la Figura 5.7, muestran el afilamiento de los picos de difracción de la fase LDH en los sólidos MgAl-DC y MgAl-BD, comparados con el sólido MgAl-E que no recibió tratamiento post-síntesis. Los tamaños de cristal en la dirección 003 fueron calculados a partir de la ecuación de Scherrer y se presentan en la Tabla 5.1.

La segunda diferencia importante que se puede apreciar al comparar los patrones de difracción es el corrimiento del pico (003) en las muestras MgAl-E y MgAl-DC hacia un menor ángulo en 2θ , comparado con la muestra MgAl-BD. Dicho corrimiento indica una mayor distancia interlaminar y por tanto la intercalación de diferentes aniones como compensadores de carga. Los parámetros de celda unitaria c , determinados a partir de la posición del pico (003) en $2\theta \sim 10^\circ$ se presentan también en la Tabla 5.1. A partir de dicho parámetro, es posible calcular la distancia interlaminar; considerando que c equivale a tres láminas tipo brucita con sus respectivas regiones interlaminares y que la lámina tipo brucita tiene un grosor estimado de $4.8 \text{ \AA}$, se determina fácilmente el espacio disponible en la región interlaminar para la intercalación de aniones de compensación de carga.

Figura 5.7. Patrones de difracción de rayos X de LDHs MgAl sintetizadas por sol-gel, con y sin tratamiento hidrotermal.

Tabla 5.1. Parámetros de celda unitaria y tamaños de cristal de LDHs MgAl sintetizados por sol-gel con y sin tratamiento hidrotérmico

Muestra	Parámetro de celda unitaria c ($\text{\AA}$)	Distancia interlaminar ^a	Tamaño de cristal ^b ($\text{\AA}$)
MgAl-E	28.1	4.57	18
MgAl-DC	26.9	4.17	69
MgAl-BD	23.0	2.87	140

^a Calculada considerando un grosor de $4.8 \text{ \AA}$ para las láminas tipo brucita

^b En la dirección 003

El parámetro c de la muestra MgAl-BD, $23 \text{ \AA}$, concuerda bien con lo reportado para LDHs MgAl con carbonato como anión interlaminar ($22.81 \text{ \AA}$),⁷ indicando que durante el tratamiento hidrotermal se desplazan otros aniones en competencia para intercalar preferencialmente el carbonato atrapado del ambiente. Al lograr una ausencia de carbonatos durante todo el proceso de síntesis y tratamientos post-síntesis, se obtienen LDHs con una mayor distancia interlaminar. En las muestras MgAl-E y MgAl-DC,

la distancia interlaminar mayor a 4 Å indica la intercalación de un anión de mayor tamaño, muy probablemente etoxis o acetatos incorporados durante la síntesis, a partir del etanol empleado como solvente y el ácido acético usado como agente complejante, respectivamente. La existencia de un anión alcoxi en la muestra MgAl-E ha sido verificada anteriormente por espectroscopia de infrarrojo y espectrometría de masas.¹ Las ligeras diferencias en tamaño entre estas dos muestras podrían deberse a la presencia de mayores cantidades de agua de hidratación en la muestra MgAl-DC, lo que implicaría la formación de una mayor cantidad de puentes de hidrógeno en la región interlaminar y facilitaría un mejor empaquetamiento de las moléculas, provocando una ligera reducción del espaciamiento interlaminar. Es posible también que los aniones tengan una orientación diferente en cada caso.

Figura 5.8. Espectros de infrarrojo de la muestra MgAl-DC, medidos a diferentes temperaturas mediante calentamiento *in situ*.

Para corroborar la existencia de moléculas orgánicas en la interlámina de la muestra MgAl-DC, se realizaron estudios por espectroscopia de infrarrojo y se siguió la descomposición térmica de la muestra

mediante calentamiento in situ hasta 550 °C (Figura 5.8). Se presenta primero el espectro medido a 120 °C, en el cual se pueden apreciar las principales bandas de vibración con mayor claridad que en el espectro medido a temperatura ambiente. En primer lugar, se observa una banda de vibración amplia e intensa en la región comprendida entre 3750 y 2750 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de grupos OH en las láminas del LDH. Esta banda de vibración es típica de esta familia de materiales, y su amplitud se debe al traslapamiento de dos o incluso tres vibraciones de alargamiento simétrico y antisimétrico de los OH,¹⁵ así como una banda de vibración del agua interlamilar.⁸

En esta misma región, es posible distinguir dos bandas de vibración adicionales a 2980 y 2815 cm^{-1} . Ambas se asignan a vibraciones de grupos alcano; la banda en 2980 cm^{-1} corresponde a la vibración de alargamiento antisimétrica del grupo metilo, y aquella a 2815 cm^{-1} corresponde a la vibración simétrica del mismo grupo.¹⁵

Las bandas de vibración más intensas son aquellas centradas en 1589 y 1405 cm^{-1} . Ambas son asignadas a vibraciones de alargamiento de un grupo carbonilo y corresponden a las vibraciones antisimétrica y simétrica, respectivamente.¹⁵ La aparición de estas bandas indica la presencia de cantidades significativas de grupos acetato, provenientes del ácido acético usado como agente complejante durante la síntesis sol-gel. La coordinación del ión carboxilato con el metal puede ser monodentada, de puente o un quelante bidentado (Figura 5.9).¹⁵ Deacon y Phillips proponen que es posible diferenciar los modos de coordinación del carboxilato según el valor Δ obtenido a partir de la diferencia entre las posiciones de las vibraciones antisimétrica y simétrica.¹⁶ En este caso, $\Delta = 1589 - 1405 = 184$ indica una coordinación de puente entre el grupo carbonilo y los metales del LDH.

Figura 5.9. Modos de coordinación del ión carboxilato

Finalmente, la banda a 1067 cm^{-1} es característica del enlace C-O del alcóxido de un alcohol primario.^{15, 17} Dada la información obtenida de los espectros de infrarrojo, se concluye que la muestra MgAl-DC contiene grupos acetato y grupos etoxi como aniones de compensación de carga. La ubicación de estas moléculas en la región interlamilar se verifica por las temperaturas de descomposición de estos grupos. A 350 °C, las bandas de vibración de grupos alcano, carbonilo y alcoxi

disminuyen su intensidad, más no desaparecen por completo. Por tanto, éstos se encuentran fuertemente enlazados en la región interlaminar, ya que una molécula fisisorbida desaparecería a una temperatura mucho más baja. Cabe destacar también que no se observa ninguna banda de vibración característica del carbonato.

Las moléculas de etanol y acetato tienen un tamaño aproximado de 3.3 y 3.4 Å, respectivamente. La distancia interlaminar determinada a partir del patrón de DRX de la muestra MgAl-DC es de 4.17 Å (Tabla 5.1). Por tanto, la región interlaminar de esta muestra podría albergar a ambos aniones en una estructura bicapa. La coexistencia de ambos posiblemente provoque un mayor espaciamiento interlaminar.

Se ha observado también que durante un tratamiento hidrotermal en exceso de agua, los LDHs presentan un crecimiento importante de las partículas, así como una modificación morfológica: las nanocápsulas formadas al terminar el proceso de síntesis evolucionan en plaquetas u hojuelas, donde se encuentran apiladas uniformemente las láminas de LDH.² Este cambio en la morfología puede deberse a la presencia de agua, ya que ésta favorece las reacciones de hidrólisis y condensación, permitiendo un crecimiento y ordenamiento de las partículas. Esto demuestra que la morfología de nanocápsulas es metaestable y que los LDHs sol-gel tienden a migrar a la morfología natural tipo hojuelas de los LDHs. La Figura 5.10 presenta microscopías electrónicas de transmisión de LDHs MgAl con y sin tratamiento hidrotérmico, mostrando las diferencias morfológicas entre MgAl-E y MgAl-DC. La muestra MgAl-BD presenta una morfología muy similar a MgAl-DC, dado que el procedimiento de síntesis es esencialmente el mismo.

Figura 5.10. Imágenes TEM de LDHs por sol-gel: a) MgAl-E, b) MgAl-DC

El intercambio aniónico se realizó colocando 1 g cada muestra en un medio alcohólico diferente al etanol: metanol, 2-propanol, 1-butanol y *tert*-butanol, manteniendo en agitación magnética durante 2 horas. Posteriormente, la muestra fue recuperada por filtración, secada y analizada por difracción de rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestra MgAl-E y MgAl-BD no mostraron cambios significativos después de la agitación en medio alcohólico, indicando que los aniones no son desplazados ni intercambiados. En cambio, al realizar el mismo procedimiento sobre la muestra MgAl-DC, se observó un corrimiento del pico (003), indicativo de una mayor apertura interlaminar, en todos los casos. A continuación se presenta la caracterización de las muestras obtenidas a partir del intercambio aniónico de la muestra MgAl-DC con: metanol (MgAl-Int.-M), 2-propanol (MgAl-Int.-2P), 1-butanol (MgAl-Int.-1B) y *tert*-butanol (MgAl-Int.-tB).

La Figura 5.11 muestra los patrones de difracción de las muestras intercambiadas con alcoholes, comparadas con la muestra madre MgAl-DC. La principal diferencia entre los diferentes patrones de DRX consiste en la posición del pico principal (003). Como se mencionó anteriormente, la muestra MgAl-DC presenta una distancia interlaminar de 4.17 Å (Tabla 5.1). Las distancias interlaminares de las muestras intercambiadas son mayores y oscilan entre los 5.52 y 6.71 Å (Tabla 5.2). El agrandamiento del espacio interlaminar indica claramente una intercalación de aniones diferentes a los originales. La Tabla 5.2 presenta los parámetros de celda unitaria c y a , determinados a partir de las posiciones de los picos (003) y (110), así como la distancia interlaminar, de las muestras intercambiadas con diferentes alcoholes. Se presenta también nuevamente la información pertinente a la muestra MgAl-DC para fines de comparación.

Figura 5.11. Patrones de DRX de la muestra MgAl-DC y las muestras con alcoholes intercambiados.

Tabla 5.2. Parámetros de celda unitaria y tamaños de cristal del LDH MgAl-DC, antes y después del intercambio aniónico.

Muestra	Parámetros de celda unitaria		Distancia interlaminar (Å) ^a	Tamaño del alcohol (Å)
	<i>c</i> (Å)	<i>a</i> (Å)		
MgAl-DC	26.91	3.07	4.17	3.3
MgAl-Int.-M	32.12	3.07	5.91	2.8
MgAl-Int.-2P	33.11	3.07	6.24	4.3
MgAl-Int.-1B	30.96	3.07	5.52	5.8
MgAl-Int.- <i>t</i> B	34.53	3.07	6.71	4.3

^a Calculada considerando un grosor de 4.8 Å para las láminas tipo brucita

El parámetro de celda unitaria *a* se calcula a partir de la posición del pico (110), y es indicativo de la distancia promedio catión-catión. Es sabido que en un LDH este parámetro varía en función de la relación molar Mg/Al, siguiendo la ley de Vegard para soluciones sólidas.¹⁸ La constancia del parámetro *a* observado después de los intercambios indica que no hay modificaciones en las láminas del LDH. La única diferencia entre las muestras es la posición del pico (003) y por ende la distancia interlaminar.

Es interesante notar que la mayor distancia interlaminar se observa en las muestras con alcoholes no lineales como el 2-propanol y el tert-butanol, por encima de un alcohol de cadena larga como el 1-butanol. Este hecho podría también ser explicado por la coexistencia de dos aniones, el alcoxi proveniente del alcohol intercambiado y la permanencia del grupo acetato. La presencia de un alcohol ramificado no permitiría un empaquetamiento tan compacto como lo haría un alcohol lineal, explicando así las tendencias en distancias interlaminares. Por otro lado, la distancia interlaminar de la muestra MgAl-Int.-1B es menor al tamaño del 1-butanol (Tabla 5.2), lo cual indica que posiblemente este anión se intercale con un ángulo menor a 90° respecto a la lámina tipo brucita, un fenómeno reportado previamente.¹

La intercalación de diferentes aniones en la interlámina de un LDH puede provocar también modificaciones en sus perfiles de descomposición térmica, específicamente en el porcentaje de pérdida de peso en la región en la que se descomponen los aniones interlaminares, por lo que las muestras se analizaron por análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA). En general, se observa un comportamiento similar entre las muestras, en lo concerniente a los intervalos de pérdida de peso y el flujo de calor durante la descomposición térmica. La Figura 5.12 muestra los perfiles TGA-DTA de la

muestra MgAl-DC, misma que se presenta como ejemplo del proceso de descomposición de esta serie de LDHs.

El primer evento, de carácter endotérmico, ocurre entre temperatura ambiente y los 210 °C aproximadamente. La pérdida de peso en este intervalo es del 15%, y se atribuye a la salida del agua fisisorbida, agua interlaminar y grupos OH de las láminas. La segunda pérdida de peso es también un evento endotérmico centrado en los 345 °C, con una pérdida mucho más significativa de aproximadamente 32%; ésta ocurre principalmente entre los 250 y los

500 °C, aunque aún hasta los 600 °C se observa una ligera pérdida de peso. Esta segunda pérdida de peso se atribuye a la descomposición de los aniones interlaminares; es en esta región donde se deben apreciar diferencias entre las muestras intercambiadas con diferentes alcoholes, presentadas en la Figura 5.13.

Como se puede apreciar en esta figura, los procesos de descomposición térmica son muy similares entre todas las muestras. En todos los casos, los eventos fueron de carácter endotérmico (datos no mostrados). La principal diferencia entre las muestras consiste, como era de esperarse, en los porcentajes de pérdida de peso. Para analizar claramente estas diferencias, se muestra en un recuadro de la Figura 5.13 la región comprendida entre los 450 y los 950°C. Se observa claramente como la muestra intercambiada con *tert*-butanol tiene una mayor pérdida de peso en esta región que la muestra original MgAl-DC, debido al mayor peso molecular del anión butoxi respecto al etoxi. Contrariamente, la muestra MgAl-Int.-M tiene una pérdida de peso ligeramente menor, fenómeno también explicable por las diferencias de peso molecular entre el etanol y el metanol. La diferencia entre la muestra MgAl-DC y la MgAl-Int-2P es bastante menor, pero se logra apreciar una mayor pérdida de peso en esta última. En cambio, la pérdida de peso de la muestra intercambiada con 1-butanol es muy similar a la de MgAl-DC. Esto indica un grado de intercalación menor de 1-butanol, lo cual concuerda con lo propuesto anteriormente, una inclinación de la molécula hacia las láminas que limitaría el espacio disponible para la intercalación de un anión voluminoso como el 1-butoxi.

Figura 5.12. Perfiles de descomposición termogravimétrica y térmica diferencial de la muestra MgAl-DC

Figura 5.13. Perfiles de descomposición térmica de la muestra MgAl-DC antes y después del intercambio aniónico

Los resultados de TGA confirman lo observado por difracción de rayos X e indican claramente la intercalación de aniones diferentes al etoxi original por un mecanismo de intercambio aniónico que ocurre con gran facilidad en la muestra MgAl-DC. La comparación entre los comportamientos observados entre las tres muestras presentadas originalmente, MgAl-E, MgAl-DC y MgAl-BD, nos permite sacar varias conclusiones. Por un lado, el hecho de que la muestra MgAl-DC tenga una facilidad de intercambio aniónico que no presenta la muestra MgAl-E nos habla de un efecto de la morfología y el tamaño de cristal de los sólidos. Los pequeños cristales de MgAl-E se agrupan para formar la envoltura de una nanocápsula, en la cual la geometría probablemente ocasione problemas difusionales a los aniones, bloqueando la entrada de un anión diferente al original. Se requiere una estructura más ordenada de láminas apiladas uniformemente para permitir el libre tránsito de las moléculas. Por otro lado, las muestras MgAl-BD y MgAl-DC, al haber recibido ambas el mismo tratamiento hidrotérmico, presentan una morfología muy similar. Sin embargo, la muestra MgAl-BD atrapa CO_2 del ambiente para

incorporarlo como anión carbonato. La gran estabilidad de este anión en un LDH se comprueba al observar que esta muestra no permite una apertura de la región interlamina una vez terminado el proceso de síntesis. El anión carbonato no se intercambia y la única manera en que podría ser removido sería mediante calcinación.

5.3. Películas delgadas de LDHs

Las películas delgadas de LDHs podrían tener múltiples aplicaciones como recubrimientos y membranas funcionales, en óptica, en el desarrollo de sensores, como catalizadores en recubrimientos de microreactores o reactores monolíticos, en el desarrollo de nanocompositos orgánico-inorgánicos, para la preparación de membranas selectivas al CO₂, entre otros.¹⁹ Se ha reportado también su potencial en recubrimientos anti-corrosión, en los que el control del espesor de la película es crucial.²⁰

Debido a su anisotropía estructural, la mayoría de los materiales laminares pueden ser depositados como películas delgadas, haciéndolos atractivos para su uso como recubrimientos funcionales y membranas. Sin embargo, el desarrollo de películas delgadas de LDHs ha sido más lento. Pinnavaia *et al.* reconocieron que la principal dificultad en la preparación de películas delgadas de LDHs radica en los tamaños de partícula que se obtienen por los métodos de síntesis más comunes, como la coprecipitación y la hidrólisis de urea. Los intentos de preparar películas delgadas de LDHs por estos métodos típicamente resultan en polvos agregados translúcidos con poca adherencia al sustrato.²¹

Por tanto, varios grupos de investigación han presentado diversos procesos alternativos de síntesis, con el objetivo de obtener partículas coloidales de LDHs. Entre ellos están la coprecipitación en medio alcohólico²¹ y el método de etapas de nucleación y añejamiento separadas (*separate nucleation and aging steps*) mencionados en el Capítulo I.²² Otros métodos para la preparación de películas delgadas son la precipitación en superficie;²³ métodos de exfoliación²⁴ y la deposición capa por capa (*layer-by-layer*), intercalando capas de LDH con capas de, por ejemplo, ácido 2-carboxietilfosfónico;²⁵ así como métodos electroquímicos de deposición.^{26,27} Asimismo, se logró fabricar películas de LDHs Zn-Al por sol-gel, mediante la formación de un depósito amorfo de ZnO-Al₂O₃, seguido de un tratamiento térmico e inmersión en agua caliente para formar la fase LDH.²⁸

Nuestro acercamiento a este problema fue sintetizar LDHs por sol-gel, para posteriormente preparar películas delgadas por inmersión en el sol. La formación de películas delgadas de LDHs por este método

es posible siempre que se obtenga un sol estable al concluir el proceso sol-gel, dado que se preparan por el sencillo método de recubrimiento por inmersión (*dip-coating*), que consiste simplemente en la inmersión de un sustrato adecuado (*e.g.* vidrio, cordierita) a una velocidad constante. La cristalinidad, espesor y morfología de las películas podría variar según la reactividad de los precursores empleados y las cantidades de disolvente y agente complejante añadidas. Asimismo, se ha observado que el espesor de la película puede ser controlado por el tiempo de añejamiento del sol, ya que durante el añejamiento ocurren procesos de polimerización del gel y evaporación del solvente, lo que aumenta la viscosidad del sol.⁴

En este caso, la composición química de los LDHs se eligió considerando las posibles propiedades semiconductoras de las películas obtenidas, por lo que se decidió introducir cationes de Zn^{2+} y Ga^{3+} como sustituyentes del Mg^{2+} y/o Al^{3+} . Se sintetizaron por sol-gel LDHs MgZnGa, MgGaAl y MgZnAl, y se prepararon películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio recubierto con una película de óxido de indio y estaño (ITO, *indium tin oxide*) provistos por Aldrich. Se realizaron 1, 3 y 6 inmersiones y se estudió la cristalinidad, espesor, morfología y uniformidad de las películas por las técnicas de difracción de rayos X sobre películas y por microscopia electrónica de barrido acoplado a un detector EDS (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) para realizar mapeos químicos.

Los patrones de difracción de rayos X medidos sobre las películas (Figura 5.14) demuestran que en todos los casos se obtuvo una fase LDH poco cristalina. En todos los casos, se observan los picos (003), (006) y (012). La aparición de éste último indica que no hay una orientación preferencial de los cristales sobre el sustrato. El parámetro de celda unitaria c , calculado a partir de la posición del pico (003), es de aproximadamente 24.8 Å en todos los casos, lo cual concuerda con lo reportado para la intercalación de aniones nitrato,⁷ introducidos al

Figura 5.14. Patrones de DRX sobre películas de LDH: a-c) MgGaAl, d-f) MgZnGa, g-i) MgZnAl. Para cada composición se realizaron 1, 3 y 6 inmersiones.

medio de reacción en la forma de nitrato de zinc y/o nitrato de galio. Aún así, no se descarta la presencia de aniones orgánicos como podrían ser acetatos y/o etoxis en menores cantidades, intercalados durante la síntesis a partir del etanol y el ácido acético. Por otra parte, la anchura de los picos, misma que es inversamente proporcional al tamaño de cristal, se mantiene prácticamente constante. El tamaño de cristal calculado por la ecuación de Scherrer es de aproximadamente 2 nm en todos los casos. Se observa que el número de inmersiones no modifica las posiciones de los picos ni los tamaños de cristal, indicando que el único efecto de las inmersiones adicionales será el espesor de la película formada.

Los análisis de microscopia electrónica de barrido de las películas de LDH con diferentes composiciones químicas muestran que, en todos los casos, se obtienen depósitos uniformes con una buena distribución de los componentes a lo largo de la superficie. Las películas más delgadas son las de MgZnGa, dado que para obtener esta composición química el sol requiere estar más diluido que los de MgZnAl y MgGaAl. Por ejemplo, para la síntesis de 3 g de LDH MgZnGa por sol-gel, se añaden en total 72.3 mL de etanol. En cambio, para sintetizar la misma cantidad de LDH MgZnAl y MgGaAl, se ocupan en total 46.4 y 30.8 mL de etanol, respectivamente. De conformidad con esto, las películas con una inmersión presentan un espesor promedio de 450, 600 y 700 nm para MgZnGa, MgZnAl y MgGaAl, respectivamente. Es decir, el grosor de la película es inversamente proporcional a la cantidad de solvente empleado.

Asimismo, como cabría esperar, el grosor promedio de las películas aumenta con el número de inmersiones. En MgZnGa, el espesor varía de 450 nm con una inmersión hasta los 700 nm con 6 inmersiones. En MgZnAl y MgGaAl, no sólo la película inicialmente es más gruesa, también el aumento del espesor con el número de inmersiones es más significativo, aumentando de 600 a 1500 nm para MgZnAl y de 700 a 1700 nm en promedio para la composición MgGaAl, al pasar de 1 a 6 inmersiones. Esta tendencia podría ser atribuida también a la concentración del sol. Dado que después de cada inmersión se dejó la película secando durante un día, el tiempo que transcurre entre la primera y la sexta inmersión permite que se lleven a cabo reacciones de condensación y polimerización en el sol. Cabría esperar que dichas reacciones ocurran de manera más lenta en un medio más diluido, si se considera que durante este tiempo no hay agitación. En un medio estático, el número de choques entre partículas que podrían conducir a una reacción química será menor en el sol más diluido de MgZnGa que en los de MgZnAl o MgGaAl.

La Figura 5.15 presenta una microscopia electrónica de barrido de la película MgZnAl con 3 inmersiones. Se aprecia una superficie lisa con algunas cuarteaduras que permiten observar la morfología interna del depósito. Éste está compuesto por láminas u hojuelas distribuidas y empaquetadas de manera aleatoria, por lo que el depósito en general es poroso. Esta morfología es adecuada para aplicaciones donde se requiera una buena difusión molecular, por ejemplo aplicaciones catalíticas o de membranas permeables.

Figura 5.15. Imagen SEM de la película de LDH MgZnAl con 3 inmersiones

Mediante el análisis de energía dispersiva de rayos X (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido, se realizaron mapeos químicos en ambas zonas, lisa y cuarteada, para analizar la homogeneidad de los depósitos. La Figura 5.16 muestra el mapeo químico realizado por SEM-EDS de la zona cuarteada. Además de los elementos presentados Mg, Zn, Al y O, se observaron otros metales como indio y estaño del depósito ITO (datos no mostrados).

Figura 5.16. Mapeo químico SEM-EDS de la película MgZnAl con 3 inmersiones.

En la Figura 5.17 se muestra el mapeo elemental de la zona lisa, presentando también únicamente los elementos correspondientes a la fase LDH. En los dos casos, la distribución de los cationes Mg^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} es completamente uniforme. Por un lado, no se observa la aglomeración de algún metal, confirmando que no hay fases segregadas de hidróxidos metálicos. Asimismo, es destacable que en la zona cuarteada la composición química sea tan uniforme como en la

Figura 5.17. Mapeo químico SEM-EDS de la película MgZnAl con 3 inmersiones, zona lisa.

zona de apariencia lisa. Esto indica que el empaquetamiento de las hojuelas de LDH es bastante compacto. En general, los mapeos químicos de todas las películas mostraron una distribución uniforme de los componentes de las láminas de LDH, junto con los elementos correspondientes al sustrato.

Referencias

- ¹ J. S. Valente, M. S. Cantú, J. G. H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, E. López-Salinas, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 642.
- ² J. S. Valente, J. Prince, A. M. Maubert, L. Lartundo-Rojas, P. del Angel, G. Ferrat, J. G. Hernandez, E. López-Salinas, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 5547.
- ³ J. S. Valente, E. Lima, J. A. Toledo-Antonio, M. A.; Cortes-Jacome, L. Lartundo-Rojas, R. Montiel, J. Prince, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 2089.
- ⁴ J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat, J. S. Valente, Chem. Mater. 21 (2009) 5826-5835.
- ⁵ S. Coluccia, A. J. Tench, Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, Japan, 1980; p 1160.
- ⁶ H. Hattori, Chem. Rev. 95 (1995) 537.
- ⁷ F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catal. Today 11 (1991) 173.
- ⁸ V. Rives, "Layered Double Hydroxides: Present and Future" Nova Science Publishers: New York, 2001.
- ⁹ R. Hernández Altamirano, "Desarrollo de productos químicos multifuncionales con aplicación potencial en la solución de problemáticas de corrosión, incrustación, asfaltenos y recuperación mejorada de hidrocarburos que se presentan en la industria petrolera" Tesis Doctoral presentada en Agosto 2010, Instituto Mexicano del Petróleo.
- ¹⁰ S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, J. Sol. State Chem. 162, 1 (2001) 52.
- ¹¹ H. Nakayama, N. Wada, M. Tsuhako, Intern. J. Pharmaceutics 269, 2 (2004) 469.
- ¹² P. Nalawade, B. Aware, V. J. Kadam, R. S. Hirlekar, J. Sci. & Ind. Res. 68 (2009) 267.
- ¹³ G. R. Williams, D. O'Hare, J. Mater. Chem. 16 (2006) 3065.

- ¹⁴ S. Miyata, *Clays Clay Min.* 31, 4 (1983) 305.
- ¹⁵ K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds” 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997.
- ¹⁶ G. B. Deacon, R. Phillips, *J. Coord. Chem. Rev.* 33 (1980) 227.
- ¹⁷ R. T. Morrison, R. N. Boyd, “Química Orgánica” Quinta Edición, Addison Wesley Longman de México, 1998.
- ¹⁸ J. S. Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, J. Prince, J. Flores, *J. Catal.* 279 (2011) 196.
- ¹⁹ T. W. Kim, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 5794.
- ²⁰ F. Zhang, M. Sun, S. Xu, L. Zhao, B. Zhang, *Chem. Eng. J.* 141 (2008) 362.
- ²¹ E. Gardner, K. M. Huntoon, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1263.
- ²² L. Wang, C. Li, M. Liu, D. G. Evans, X. Duan, *Chem Commun.* (2007) 123.
- ²³ Y. F. Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato, W. S. Seo, K. Koumoto, *Langmuir* 22 (2006) 3521.
- ²⁴ Q. Wang, D. O’Hare, *Chem. Rev.* 112(7) (2012) 4124.
- ²⁵ J. H. Lee, S. W. Rhee, D. Y. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3522.
- ²⁶ E. Scavetta, A. Mignani, D. Prandstraller, D. Tonelli, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4523.
- ²⁷ M. S. Yarger, E. M. P. Steinmiller, K. S. Choi, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5859.
- ²⁸ N. Yamaguchi, T. Nakamura, K. Tadanaga, A. Matsuda, T. Minami, M. Tatsumisago, *Cryst. Growth Des.* 6, 7 (2006) 1726.

Conclusiones Generales y Recomendaciones

Los hidróxidos dobles laminares (LDHs por sus siglas en inglés) son materiales sumamente verstátiles, debido a la gran variedad de materiales con estructura LDH y diferentes composiciones químicas que es posible preparar. El presente trabajo mostró algunas de las distintas propiedades que pueden tener los LDHs y sus productos de calcinación, enfocándose principalmente en propiedades semiconductoras y ácido-base.

Se sintetizaron LDHs con distintas composiciones químicas por distintos métodos. Por el método de óxidos, LDHs MgAl impregnadas con CeO_2 . Por coprecipitación se prepararon LDHs MgAl, MgZnAl, ZnAl y ZnGaAl. Finalmente, por el método sol-gel se sintetizaron LDHs MgAl, MgZnAl, MgGaAl y MgZnGa.

Las propiedades semiconductoras de diversos óxidos mixtos producto de la calcinación de LDHs multimetálicos se estudiaron en el Capítulo III, donde se demuestra que es posible modular las energías de banda prohibida de estos materiales al variar la composición química. Por ejemplo, en los óxidos mixtos derivados de LDHs ZnGaAl, la energía de banda prohibida de la fase $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Al})\text{O}$ es menor a la de cualquiera de los óxidos simples ZnO , Ga_2O_3 o Al_2O_3 . Fue posible degradar contaminantes acuosos como pesticidas, fenoles y derivados fenólicos, con buena actividad fotocatalítica, utilizando como semiconductores los óxidos mixtos derivados de LDHs. Estas soluciones sólidas presentan importantes ventajas sobre otros semiconductores, además de su actividad fotocatalítica. Su preparación es simple, económica y fácilmente reproducible. Las condiciones experimentales empleadas durante la degradación fotocatalítica fueron lo más similares posible a un ambiente natural, ya que no se ajustó el pH en ningún momento y no fue necesario añadir agentes sacrificiales ni oxidantes (H_2O_2 , O_3), como es el caso en muchos reportes de la literatura. Estos factores contribuirían a facilitar la aplicación en gran escala de procesos fotocatalíticos para la remoción de ciertos contaminantes acuosos. En este sentido, se recomienda el estudio de nuevas composiciones químicas, con la intención de encontrar formulaciones capaces de trabajar bajo la acción de la luz solar. Asimismo, sería conveniente realizar estudios por cromatografía de gases y espectrometría de masas para determinar los intermediarios de reacción y,

Conclusiones Generales

sobre todo, los productos de la reacción que no logran ser degradados. Por otra parte, se demostró también que los LDHs MgAl y MgZnAl tienen una excelente capacidad de adsorción de contaminantes acuosos de tipo ácido, por ejemplo el ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

En el Capítulo IV se estudiaron las propiedades básicas de LDHs MgAl-OH, también conocidos como tipo meixnerita, mismos que presentan propiedades básicas de Brönsted. Este tipo de materiales han sido ampliamente estudiados para diversas reacciones catalizadas por bases. En ese sentido, una aportación importante de este trabajo es la rehidratación con un flujo de H₂O/N₂ precalentado a 80 °C, lo que reduce considerablemente el tiempo de activación de los catalizadores, de un promedio de 12 h a tan sólo 0.5 h. Las propiedades básicas de LDHs MgAl-OH con diferentes relaciones molares se estudiaron por espectroscopia de infrarrojo, utilizando cloroformo deuterado como molécula sonda. Se encontró, por un lado, que la fuerza básica disminuye conforme aumenta la relación molar Mg/Al. Por otra parte, se demostró el efecto del tiempo de rehidratación sobre la fuerza básica. Con una activación breve (0.5 h), se rehidratan los sitios básicos más fuertes. Al prolongar el tiempo de activación a 1 h, se forman nuevos sitios básicos de menor fuerza que los primeros. En cambio, si el tiempo de activación es demasiado prolongado, el agua envenena los sitios básicos. Los sólidos son activos para la reacción de cianoetilación, tanto de metanol como de 2-propanol. La basicidad determinada por DRIFTS concuerda con la actividad catalítica observada en la cianoetilación de metanol y 2-propanol, de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto.

Se estudiaron asimismo distintos métodos de intercalación de aniones en LDHs sintetizadas por sol-gel. La intercalación de aniones distintos a los originales es posible siempre que se tomen las medidas indicadas, por ejemplo usar una atmósfera inerte para prevenir la intercalación de aniones carbonato atrapados del CO₂ del ambiente. Si la intercalación del anión se realiza por síntesis directa, el procedimiento más indicado sería colocar el anión a intercalar en el medio de reacción al inicio del proceso, para después proceder con el método sol-gel reportado previamente y descrito en el Capítulo II. Dependiendo del tamaño del anión y de la afinidad del LDH por éste, podría requerirse un tiempo de añejamiento para permitir la apertura de las láminas y la intercalación total, como fue el caso con la molécula estudiada, un tensoactivo zwitter-iónico de cadena larga. Por otra parte, también es posible realizar un intercambio aniónico directo en un LDH sol-gel. Se encontró que es necesario, además de la atmósfera inerte durante la síntesis, dar un tratamiento hidrotermal a la muestra con un exceso de agua, para lograr la cristalización de la fase LDH y permitir un cambio de morfología, pasando de las

Conclusiones Generales

nanocápsulas propias del método sol-gel a las láminas apiladas que comúnmente conforman la estructura LDH. Esta morfología permite una mejor difusión de los aniones hacia y desde la interlámina y posibilita el intercambio aniónico.

Finalmente, se comprobó también que es posible preparar películas delgadas de LDHs multimetálicas por el método sol-gel. Las películas son estables, uniformes y bien adheridas a la superficie. Las películas delgadas de LDHs con diversas composiciones químicas tienen aún un extenso potencial de aplicaciones. Por ejemplo, la aplicación de películas delgadas en reacciones de fotocátalisis sería sumamente interesante, dado que su uso a gran escala sería mucho más simple que el uso de polvos en suspensión que requieren una etapa de filtrado para su remoción.

Apéndice I.

Contribuciones Científicas

Publicaciones en Revistas Arbitradas Internacionales

Total: 11

Índice de Hirsch: 7

Total de citas: 243

(Fuente: scholar.google.com, consultado el 7 de diciembre de 2014)

Publicaciones derivadas de la tesis doctoral:

1. *“Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al Layered Double Hydroxides”*
Julia Prince, Francisco Tzompantzi, G. Mendoza-Damián, F. Hernández-Beltran, Jaime S. Valente
Applied Catalysis B: Environmental, **2015**, 163, 352-360
2. *“Synthesis and morphological modification of semiconducting Mg(Zn)Al(Ga)-LDH/ITO thin films”*
Jaime S Valente, Esteban López-Salinas, Julia Prince, Ignacio González, Prospero Acevedo-Peña, Paz del Ángel
Materials Chemistry and Physics, **2014**, 147, 339-348
Citado por 1
3. *“Cyanoethylation of alcohols by activated Mg–Al layered double hydroxides: Influence of rehydration conditions and Mg/Al molar ratio on Brönsted basicity”*
J. S. Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, Julia Prince, J. Flores
Journal of Catalysis, **2011**, 279, 196–204.
Citado por 31
4. *“Highly efficient photocatalytic elimination of phenol and chlorinated phenols by CeO₂/MgAl layered double hydroxides”*
Jaime S. Valente, Francisco Tzompantzi, Julia Prince
Applied Catalysis B: Environmental, **2011**, 102, 276–285.
Citado por 36
5. *“Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides”*

J. S. Valente, F. Tzompantzi, Julia Prince, J.G.H. Cortez, R. Gómez

Applied Catalysis B: Environmental, **2009**, 90, 330-338.

Citado por 98

Otras publicaciones

1. "Photocatalytic reduction of Cr (VI) by mixed oxides derived from MgZnAl and ZnAl LDHs"

Alanis Ramírez C., Natividad Rangel R., Barrera Díaz C., Julia Prince, and Jaime S. Valente.

Applied Catalysis B: Environmental, **2013**, 140-141, 546-551.

Citado por 3

2. "Dynamic water vapor sorption on Mg(Ga³⁺)O mixed oxides; Analysis of the LDH thermal regeneration process"

Zaira I. Bedolla-Valdez, Sergio Ramirez-Solis, Julia Prince, Enrique Lima, Heriberto Pfeiffer, Jaime S Valente

Thermochimica Acta, **2013**, 553, 49-53.

3. "Selective Isobutene Oligomerization by Mesoporous MSU-S_{BEA} Catalysts"

D. Park, S.-S. Kim, T. J. Pinnavaia, F. Tzompantzi, Julia Prince, J. S. Valente

The Journal of Physical Chemistry C, **2011**, 115, 5809-5816.

Citado por 8

4. "Comprehending the Thermal Decomposition and Reconstruction Process of Sol-Gel MgAl Layered Double Hydroxides"

J. S. Valente, E. Lima, J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortés-Jácome, L. Lartundo-Rojas, R. Montiel, Julia Prince

The Journal of Physical Chemistry C, **2010**, 114, 2089-2099.

Citado por 27

5. "Proposed General Sol-Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization, and Envisaged Application"

Julia Prince, A. Montoya, G. Ferrat, J. S. Valente

Chemistry of Materials, **2009**, 21, 5826-5835.

Citado por 26

6. "Physicochemical Study of Nanocapsular Layered Double Hydroxides Evolution"

J. S. Valente, Julia Prince, A. M. Maubert, L. Lartundo-Rojas, P. del Ángel, G. Ferrat, J. G. Hernández, E. López-Salinas

The Journal of Physical Chemistry C, **2009**, 113(14), 5547-5555.

Citado por 13

Apéndice II.

Fundamentos Teóricos de las Técnicas de Caracterización Empleadas

1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X permite verificar la presencia de sólidos cristalinos, ayuda a la identificación de la(s) fase(s) presente(s) en el producto, y permite además comprobar si se obtuvo la fase del material que se desea sintetizar.¹ Los patrones de difracción proporcionan información de la estructura cristalina de un material. El espectro de difracción de un material se debe al arreglo atómico de la muestra; es decir, cada compuesto presenta un patrón distinto y único.

Los elementos y sus compuestos químicos generalmente se encuentran en alguno de los tres estados de agregación de la materia: sólido, líquido o gaseoso. En los sólidos y líquidos la distancia entre sus átomos es del orden de algunos angstrom (contienen 10^{22} – 10^{23} átomos por cm^3). En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados de una manera regular, formando lo que se conoce como patrón. Este patrón no es otra cosa que un arreglo tridimensional denominado comúnmente como “celda unitaria”.

Cuando la periodicidad de un patrón se encuentra presente en algún material podemos decir que se trata de un cristal. En materiales policristalinos, la periodicidad de la estructura se encuentra limitada por el tamaño de cristal; éste puede variar de dimensiones microscópicas hasta nanométricas. La característica esencial de un cristal es la periodicidad en su estructura, cuando no se cuente con esta característica podemos decir que se trata de un material amorfo, o no cristalino.

Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal a un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de los átomos de la superficie. La parte no dispersada del haz penetra hacia la segunda capa de átomos, donde nuevamente una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa.

El efecto acumulativo de esta dispersión, producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para que ocurra la difracción de rayos X son:²

- ♦ Que el espacio entre las capas de los átomos sea aproximadamente de la misma magnitud que la longitud de onda de la radiación.
- ♦ Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

En 1912, W. L. Bragg utilizó la difracción de rayos X para caracterizar cristales, proponiendo un esquema como el que se aprecia en la Figura A.1.

En este caso un haz de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en los planos cristalinos A, B y C. Si las ondas difractadas están en fase, la interferencia será constructiva; en cambio, si están desfasadas, se anularán una a la otra. La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia entre las distancias recorridas sea un número entero de longitudes de onda. Para

Figura A1. Diagrama de la difracción de rayos X producida por un cristal.

las ondas incidentes en el primer y segundo plano de átomos, en K y L, la diferencia entre las distancias recorridas es $LM + LN$. Esta distancia, por teorema de Pitágoras, es igual a $2d_{hkl}\sin\theta$, donde d_{hkl} se define como la distancia entre los planos de la red cristalina (distancia interplanar). Así se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, es: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, esta última expresión es conocida como la ley de Bragg.^{1,3}

El patrón de difracción de rayos X de un material es diferente para cada compuesto y depende únicamente de la forma, tamaño y tipo de red, posición de los átomos y naturaleza de los mismos. Así, para identificar un compuesto, la lista de distancias reticulares se compara con las tarjetas clasificadas JCPDS, el cual contiene más de 20,000 difractogramas.

Apéndice II. Fundamentos Teóricos de las Técnicas de Caracterización Empleadas

El patrón de difracción de rayos X de la hidrotalcita exhibe algunas características comunes de los compuestos laminares, por ejemplo, líneas estrechas, simétricas e intensas a valores bajos de 2θ , y líneas menos simétricas y menos intensas a valores de 2θ mayores.⁴ La asimetría de las reflexiones (0kl) se atribuye generalmente a las fallas de apilamiento. Las reflexiones (003), (006) y (009), son fácilmente reconocibles, a pesar de que la última se traslapa con la dirección (012) resultando en una señal ancha. Además, se distinguen claramente las reflexiones (110) y (113) entre 59 y 63° de 2θ .

Las reflexiones (00l) se caracterizan por sus intensidades altas junto con bandas angostas, indicativas de gran cristalinidad. Para el cálculo del tamaño promedio de cristal se tomaron como referencia las reflexiones de los planos (003) y (110) empleando la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

Donde L es el tamaño de cristal en angstroms (Å), λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, B es el ensanchamiento debido al tamaño de partícula y θ es el ángulo de difracción de Bragg. El ensanchamiento debido al tamaño de partícula B, se corrigió utilizando la fórmula de Warren:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2$$

En donde B_M es la anchura del pico a media altura (FWHM por sus siglas en inglés), medida en radianes y B_S es la FWHM correspondiente a un material estándar cuyo tamaño de partícula sea mayor a los 2000 Å y que presente un pico de difracción cerca del pico principal de la muestra. Se recomienda preparar una mezcla mecánica de MgO-KCl (el MgO posee tamaño de partícula pequeño y el KCl se utiliza como estándar interno).⁵ La formula de Warren se aplica cuando se tienen tamaños de partícula entre 10-200 nm.¹

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, siendo $c = 3d_{003}$ y $a = 2d_{110}$.

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.

Los datos obtenidos a partir de la medición de DRX se trataron utilizando el programa Peakfit versión 4.11 para obtener los valores de las FWHM y de θ , para el cálculo del tamaño de cristal y de la distancia interlaminar, respectivamente. En el caso del doblete entre las reflexiones generadas por los planos (110) y (113) se realizó una deconvolución de los picos.

2. Microscopia electrónica

2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos a escala micro o nanométrica. En el microscopio SEM, el área a examinarse es irradiada con un haz de electrones finamente enfocado, el cual recorre la superficie del espécimen para formar imágenes, o podrá mantenerse estático para obtener un análisis en una posición dada. Los tipos de señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen: electrones secundarios (*secondary electrons*, SE), electrones retrodispersados (*backscattered electrons*, BSE), rayos X característicos, así como fotones de distintas energías (Figura A2). Estas señales se obtienen de volúmenes específicos de emisión dentro de la muestra y pueden emplearse para examinar varias características de la muestra (topografía de la superficie, composición, etc.).

En el SEM se emiten rayos X característicos como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de la radiación X característica emitida por las muestras, puede proporcionar información elemental semi-cuantitativa y cualitativa de regiones del espécimen entre de 1-2 μm de profundidad, bajo condiciones normales de operación, dependiendo de la composición del material. Este análisis se lleva a cabo en un espectrómetro de dispersión de energía (*energy dispersive*

Figura A2. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra.

X-ray spectroscopy, EDS). Los EDS modernos son capaces de detectar rayos X característicos de todos los elementos con número atómico superior a 4. Éstos proporcionan además un medio para evaluar rápidamente los constituyentes elementales de una muestra. Además del rápido análisis cualitativo también puede obtenerse un análisis cuantitativo confiable, siendo el límite de detección de $\sim 0.1\%$ en peso, teniendo en cuenta que se trata de un análisis puntual. Para la formación de imágenes se utiliza la señal producida por los electrones retrodispersados, ya que, como se verá más adelante, éstos producen imágenes que presentan contraste por el número atómico, mientras que las imágenes producidas con electrones secundarios no presentan tal efecto.

Los electrones retrodispersados son aquellos cuyas trayectorias han interceptado la de la superficie. Generalmente estos electrones han sufrido numerosos eventos de dispersión elástica, acumulando la suficiente desviación de la ruta del haz incidente para retornar a la superficie. La dispersión elástica depende fuertemente del número atómico del átomo objetivo. Si un espécimen de bajo número atómico tiene una pequeña inclusión de un material de mayor número atómico bajo la superficie, cuando el haz se posiciona sobre la inclusión, las trayectorias de los electrones que alcancen tal inclusión, serán influenciadas por la mayor cantidad de dispersión elástica en ese punto. Se revertirán más trayectorias debido a la mayor dispersión, lo cual resultará en un mayor coeficiente de dispersión a comparación del material con menor número atómico, dependiendo de la profundidad del relieve. Por lo tanto, la señal generada por los electrones retrodispersados puede responder a los detalles de la estructura en la superficie del espécimen.

Una imagen SEM se obtiene mediante el registro del producto de la interacción del haz de electrones con la muestra, en forma de intensidad, en una serie de puntos seleccionados por la localización del haz. La tarea de la interpretación de la imagen es la de relacionar tales imágenes de niveles de grises con las características del espécimen. El concepto de contraste constituye uno de los factores básicos en la microscopia electrónica de barrido, en donde éste se relaciona directamente a las propiedades del espécimen (forma, composición, etc.) que se desean determinar. El contraste puede ser composicional o topográfico.

El contraste composicional, proviene de las diferencias en la composición química local dentro de un objeto bajo estudio. En analogía con nuestra experiencia con la luz, este mecanismo transmite el tipo de información que normalmente obtenemos con el color, esto es, las diferencias en el color son a menudo

el resultado de diferencias en composición. El contraste composicional es debido a electrones retrodispersados que dependen del número atómico. Las regiones que en promedio posean un alto número atómico, aparecerán como zonas brillantes relativas a las regiones de bajo número atómico. Éste incluye todos aquellos efectos por los cuales la morfología de la muestra puede mostrarse en forma de una imagen.

El contraste topográfico surge debido a que el número de trayectorias de los electrones retrodispersados y el número de electrones secundarios dependen del ángulo de incidencia entre el haz y la superficie de la muestra. El ángulo de incidencia entre el haz y la superficie local variará solamente por la inclinación local de la muestra. En cada punto que toque el haz el número de electrones retrodispersados y secundarios medido por el detector proporcionará información sobre la inclinación de la superficie local de la muestra y su orientación hacia el detector.⁶

2.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

La microscopia electrónica de transmisión (*transmission electron microscopy*, TEM) es una de las técnicas más versátiles para la caracterización materiales. Una de las mayores atracciones desde el inicio de la construcción de los TEM fue que, dado el hecho de que los electrones son más pequeños que los átomos sería posible, al menos teóricamente, construir un microscopio que pudiera “ver” con los electrones a un nivel atómico. Los electrones son un tipo de “radiación de ionización”, término general dado a la radiación que es capaz de remover uno de los electrones fuertemente enlazado de la capa interna del campo de atracción del núcleo. Una de las ventajas de utilizar radiación de ionización es que esta produce un amplio intervalo de señales secundarias del espécimen, las cuales incluyen: electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X característicos, electrones Auger, luz visible, radiación Bremsstrahlung, electrones transmitidos elásticamente y electrones transmitidos

Figura A3. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra durante el análisis TEM.

inelásticamente (Figura A3). Además, se ha demostrado que los electrones pueden difractarse cuando pasan a través de cristales delgados, por lo que es posible la combinación de la difracción de electrones con el TEM. Hoy en día, la difracción de electrones es una parte indispensable del TEM, y es posiblemente su aspecto más útil para los investigadores en materiales.

Mediante esta herramienta se obtiene información de la estructura cristalina, distancias de repetición de la red y la forma del espécimen. Además puede realizarse un análisis cristalográfico de la simetría de cristales minúsculos, incluyendo la determinación del grupo puntual y del grupo espacial. De manera que el microscopio electrónico de transmisión, puede generar una amplia variedad de señales, las cuales nos proporcionan información acerca de la química y la cristalografía de la muestra.

No obstante las bondades de la técnica, ésta tiene algunas inconveniencias. En primera instancia, solamente puede observarse una pequeña porción del espécimen a la vez, lo cual lo hace una herramienta pobre para muestreo. Otro problema encontrado en el TEM es la radiación ionizante, la cual puede dañar la muestra, particularmente materiales poliméricos y algunos cerámicos. Además, los especímenes deberán ser suficientemente delgados, con esto nos referimos a que sean “transparentes a los electrones”, para que puedan transmitir suficientes electrones, que transmitan la intensidad necesaria sobre la pantalla o cámara fotográfica, y así obtener una imagen interpretable en un tiempo razonable. Esto estará en función de la energía del electrón y del número atómico promedio de la muestra. Los procesos de formación de imágenes en el TEM no son complicados, aunque sí extensos.⁷

Las imágenes en el TEM son obtenidas utilizando el spot central o empleando algunos o todos los electrones dispersados. La manera en que se eligen cuales formarán la imagen, se establece mediante la inserción de una apertura dentro del plano focal posterior de la lente objetiva, de esta manera se bloquea la mayor parte del patrón de difracción, excepto el que es visible a través de la apertura. Si se elige el haz directo llamaremos a la imagen formada como imagen de campo claro, y si se seleccionan a los

Figura A4. Comparación del uso de la apertura objetiva en TEM para seleccionar (A) el haz directo ó (B) los electrones retrodispersados formando las imágenes de campo claro y campo oscuro, respectivamente.

electrones dispersados de alguna forma, a ésta se le conocerá como imagen de campo oscuro (Figura A4).

Los contrastes observados en las muestras, se deben al mecanismo de contraste masa-grosor, el cual ocurre a medida que los electrones atraviesan el espécimen y son dispersados fuera del eje óptico, por las interacciones elásticas con el núcleo (Figura A5).

De aquí se derivan dos factores: 1) la sección transversal para la dispersión elástica está en función del número atómico y 2) a medida que el grosor de la muestra aumenta, existirá mayor dispersión elástica ya que la trayectoria libre promedio permanece fija. De manera que, utilizando un argumento simple, esperaremos que las regiones de mayor número atómico (mayor masa) dispersen más electrones que aquellas regiones de menor número atómico del mismo grosor. Similarmente, las regiones más gruesas dispersarán más electrones que las regiones más delgadas del mismo número atómico promedio. Por lo que menos electrones de la región de mayor masa y/o mayor número atómico caerán sobre el área equivalente del plano imagen la cual, por lo tanto, aparecerá más oscura en las imágenes de campo claro.

Figura A5. Mecanismo de contraste masa-grosor en una imagen de campo claro. Las áreas gruesas o de mayor número atómico (zona oscura) dispersarán más electrones fuera del eje que las zonas delgadas (zona clara).

3. Análisis térmicos

El análisis térmico estudia los cambios físicos y químicos que experimenta la materia al ser sometida a un cambio de temperatura.⁸ Independientemente de la variable que se esté midiendo (energía, masa, longitud, etc.), los instrumentos empleados en el análisis térmico tienen ciertos elementos en común. Cualquier técnica instrumental puede considerarse como un método de análisis térmico si el parámetro medido se determina como una función de la temperatura.

3.1. Análisis térmico gravimétrico

La termogravimetría mide la variación de peso de una muestra al incrementar la temperatura. Las variaciones de peso son el resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos o químicos a temperaturas elevadas. Las medidas de los cambios de la muestra con la temperatura se realizan utilizando una termobalanza, una combinación de una microbalanza electrónica y un horno asociados a un controlador de temperatura.

El análisis termogravimétrico (*thermal gravimetric analysis*, TGA) presenta dos modos principales de operación: la termogravimetría estática, en la cual el peso de la muestra se registra como función del tiempo a temperatura constante; y la termogravimetría dinámica, en este caso la muestra se calienta en forma programada. Esta última es la de mayor interés en la práctica. El análisis consiste en someter a la muestra a un programa de calentamiento, de temperatura ambiente hasta 1000 °C. El estudio se puede realizar en atmósfera oxidante (O₂, aire, etc.), reductora (H₂) o inerte (N₂, He, Ar, etc.) y genera un termograma. Éste representa la pérdida de peso del material en función de la temperatura.⁸ La pérdida de peso depende de diversos factores como el tamaño de la muestra, la atmósfera de análisis y la velocidad de calentamiento, entre otros.

Esta técnica es confiable para determinar la pérdida de humedad, la temperatura inicial de descomposición y el porcentaje de cenizas. También es una herramienta de gran utilidad para el estudio del comportamiento de los materiales cuando son sometidos a una reacción química, para determinar la estabilidad térmica de cualquier muestra, de sus compuestos intermedios y de los productos finales.

3.2. Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial (*differential thermal analysis*, DTA) consiste en la medición de los cambios caloríficos sufridos por la muestra durante un calentamiento, los cuales se registran en función de la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra a analizar y una sustancia inerte empleada como muestra de referencia, cuando la sustancia y el inerte se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra (T_s) aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia

de referencia T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial.⁸

En el método DTA, tanto la muestra como la referencia se calientan por la misma fuente de calor. Cuando se produce un proceso endotérmico o exotérmico, la temperatura de la muestra sufre una desviación con respecto a la temperatura del material de referencia. Si se trata de una reacción endotérmica, la temperatura de la muestra es menor que la temperatura del material de referencia. Si la reacción es exotérmica, entonces la temperatura de la muestra es mayor que la de la referencia.

La muestra de referencia debe cumplir con la característica de no sufrir ningún cambio físico o químico dentro del intervalo de temperatura del análisis. El material de referencia más utilizado es la α - Al_2O_3 ya que no presenta cambios físicos dentro del intervalo de temperatura típico para un análisis DTA, de temperatura ambiente hasta los 1100°C . Puede realizarse inclusive en atmósfera oxidante, reductora o inerte.

Los análisis térmicos diferenciales han sido utilizados en estudios sobre el comportamiento térmico de compuestos inorgánicos puros al igual que de otras sustancias inorgánicas tales como silicatos, ferritas, arcillas, óxidos, cerámicos, catalizadores y vidrios.

4. Adsorción-Desorción de N_2

La adsorción es la fijación de moléculas de fluido en la superficie de un sólido. Durante la adsorción de un gas las partículas se acumulan sobre la superficie del sólido. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente. El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción. La adsorción se distingue de la absorción en que esta última implica la acumulación de la sustancia absorbida en todo el volumen del absorbente, no solamente en la superficie.

El estudio de la adsorción de diversos gases sobre las superficies sólidas ha revelado que las fuerzas operativas en la adsorción son las mismas en todos los casos. En general se identifican dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física, o fisisorción y la adsorción química, o quimisorción. La diferencia entre ellas radica en la fuerza con que se adsorben las moléculas a superficies sólidas. En la adsorción física la fuerza que se establece entre el adsorbato y el adsorbente es del tipo de Van der Waals, por lo

tanto es débil y reversible; mientras tanto, en la adsorción química es fuerte e irreversible, debido a que intervienen enlaces químicos entre adsorbato y adsorbente.⁹

La adsorción de gases para la determinación del área específica, volumen de poro y la distribución del tamaño de poro en materiales catalíticos, es útil para el análisis de la textura de un sólido.

Por razones de interés práctico la aplicación de la adsorción en la superficie específica y la porosidad de un sólido están limitadas a sólidos que presentan porosidad.

Determinación de la porosidad

La porosidad es una propiedad textural muy importante, ya que la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por las paredes internas del sólido, por lo tanto, el área externa es despreciable con relación al área interna de contacto. Dado que las reacciones catalíticas son fenómenos de superficie, éstas se favorecen con áreas grandes y a su vez tamaños de poro que permita la libre entrada y salida de reactivos y productos de la reacción.

Para caracterizar la porosidad de los materiales se utilizan dos parámetros: volumen de poro y la distribución del tamaño de poro. Un material se puede clasificar de acuerdo al tamaño de poro, aplicando el criterio recomendado por la IUPAC: microporos (poros con diámetros menores a 20 Å), mesoporos (poros con diámetros entre 20 y 500 Å) y macroporos (poros con diámetros mayores a 500 Å).¹⁰

En los microporos, el potencial de la adsorción es mucho mayor que en poros mayores, como consecuencia de la proximidad de las paredes del poro. En los mesoporos se produce la condensación capilar, evidenciada por la aparición de un lazo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción, y en los macroporos, dado su gran tamaño, la adsorción es cercana a la presión de saturación del adsorbato.

Isotermas adsorción-desorción

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ es de gran utilidad para entender la estructura física del material y conocer su porosidad. La cantidad adsorbida por gramo de sólido (n) depende de la presión del gas en el equilibrio P , de la temperatura T y también de la naturaleza del gas y del sólido, lo anterior se representa de la siguiente manera: $n = f(P, T, \text{gas}, \text{sólido})$. Para un gas y un sólido a una temperatura constante, la ecuación anterior tendrá la forma de $n = f(P)_{T, \text{gas}, \text{sólido}}$.¹¹ Si el gas está por debajo de su

temperatura crítica, entonces es un vapor, por lo tanto la isoterma de adsorción se expresa como $n = f(P/P_o)_{T, \text{ gas, sólido}}$, donde P_o es la presión de vapor o de saturación.¹² La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión del adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante durante el experimento, el grado de adsorción puede estudiarse como función de la presión y generar así lo que se conoce como isoterma de adsorción. 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_o .

La totalidad del volumen accesible presente en los microporos puede considerarse espacio de adsorción y el proceso que entonces ocurre es el llenado de microporos, distinto del recubrimiento superficial que tiene lugar en las paredes de los macroporos o mesoporos abiertos. El llenado de los microporos puede considerarse en un solo proceso de fisisorción, en cambio la fisisorción en los mesoporos transcurre en dos etapas más o menos distintas: adsorción monocapa-multicapa y condensación capilar.

Figura A6. Representación de la adsorción en monocapa (S_1) y multicapas (S_2 y S_3).<

En la adsorción en monocapa, todas las moléculas adsorbidas están en contacto con el adsorbente (Figura A6). En la adsorción en multicapa, el espacio de adsorción sirve de acomodo a más de una capa de moléculas, de modo que no todas las moléculas adsorbidas están en contacto directo con el adsorbente. En la condensación capilar, el espacio residual del poro que sigue vacío después de haber tenido lugar la adsorción en multicapa se llena de un condensado, separado de la fase gaseosa por meniscos. La condensación capilar viene frecuentemente acompañada de un fenómeno de histéresis.

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 (Figura A7).¹⁰ Dentro de los objetivos fundamentales del análisis de las isotermas, está identificar la naturaleza del proceso de adsorción ya sea mono o multicapa, condensación capilar o llenado de microporos y proporcionar información cualitativa sobre la superficie del sólido, puesto que cada tipo de porosidad produce un efecto distinto en la isoterma de adsorción.

Clasificación y descripción de las isothermas (Figura A.7):

- ♦ *Isoterma del Tipo I.* Es cóncava hacia el eje de la presión relativa (P/P_o) y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite cuando $P/P_o \rightarrow 1$. Este tipo de isoterma se presenta en sólidos microporosos 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_o , posteriormente casi lineal y finalmente convexa al eje P/P_o . 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 A7), 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_o en todo su curso y, por tanto no presenta un punto B. Esta característica indica una débil interacción entre el adsorbente y el adsorbato. La isoterma de este tipo no es común y es de poco interés en catálisis.
- ♦ *Isoterma Tipo IV.* Es de gran interés por presentarse en sólidos mesoporosos, 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 misma vía.
- ♦ *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.

Figura A.7. Tipos de isothermas de fisisorción de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.^{10,11}

- ♦ *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.

Lazos de histéresis

Las histéresis que 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.¹² Los tipos de lazos de histéresis son los que se presentan en la Figura A8.¹⁰

- ♦ Lazo de histéresis 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.
- ♦ Lazo de histéresis 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

Figura A8. Clasificación de los lazos de histéresis de acuerdo a la IUPAC.¹⁰

(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.

- ♦ Lazo de histéresis 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_o alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placas, que dan lugar a poros en forma de rendijas.
- ♦ Lazo de histéresis H4: En este lazo los ramales son aproximadamente horizontales y paralelos en un amplio intervalo de P/P_o . 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.

En muchos sistemas, especialmente en los que contienen microporos, puede observarse histéresis a baja presión (indicada por líneas punteadas en la Figura A8), que se extiende hasta las presiones más bajas alcanzables. La eliminación del material residual adsorbido sólo es posible entonces, si el adsorbente se degasifica a temperaturas más altas. Este fenómeno puede asociarse con la retención irreversible de moléculas en poros de aproximadamente el mismo diámetro de la molécula del adsorbato o, en algunos casos, con una interacción química irreversible del adsorbato con el adsorbente.

Determinación del área específica

El área específica es de gran importancia en el diseño de un material catalítico. Ésta se define como el área que presenta el adsorbente, sólido en cuya superficie se depositan las moléculas, que es factible de ser ocupada por el adsorbato. Un sólido puede poseer un área de contacto grande dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. Cuanto más pequeñas sean las partículas, mayor será su área específica.¹³ En general, cualquier proceso catalítico se ve favorecido al tener mayor cantidad de sitios activos en la superficie, por eso es importante que los catalizadores posean grandes áreas específicas.

Un requisito importante para poder realizar el estudio del área específica es que se genere una adsorción física de un gas en la superficie sólida, ya que la interacción débil entre el sólido y las moléculas adsorbidas permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación. Generalmente se considera al nitrógeno como el adsorbato más adecuado para la determinación del área específica, por lo que es necesario conocer la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio en su punto de

ebullición (-196°C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie.¹⁴

El método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, mejor conocido como método BET, es el más empleado para determinar el área específica. 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 $P/P_o = 0.05-0.3$:¹¹

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

Donde:

P = presión de equilibrio

Po = Presión de saturación

P/Po = Presión relativa

V = Volumen adsorbido a la presión de equilibrio (cm³/g)

V_m = Volumen de gas correspondiente a la monocapa (cm³/g)

C = Constante que depende del calor de adsorción.

De acuerdo con la ecuación anterior, al graficar los valores de $P/(P_o - P)V$ en función de P/P_o 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:

$$A_{(BET)} = [V_m * N_o / V] \alpha$$

Donde A_(BET) es el área específica (m²/g), N_o el Número de Avogadro (6.022x10²³ moléculas/mol), V es volumen por mol de gas a las condiciones de V_m y el área transversal del adsorbato (Å²) está dada por

α (el área de la molécula de nitrógeno es de $16.2 \text{ \AA}^2$ a -196 °C). El término en el paréntesis rectangular representa el número de moléculas adsorbidas.^{10,11,14}

Volumen de poro

El volumen total de poro es el espacio total vacío del sólido por unidad de masa. Es frecuente que se utilice una definición operacional; de esta manera el volumen específico total de poro es el espacio máximo de un líquido que mediante la aplicación de presión penetra en el sólido. En el caso de un polvo, esta definición incluye el espacio entre las partículas de polvo.

Distribución de diámetro de poro

La información sobre la distribución de poros nos proporciona un parámetro esencial para la explicación de la actividad catalítica y la difusión de especies orgánicas. La distribución de diámetro de poro se refiere al porcentaje que representan los poros de distintos diámetros con respecto al volumen total. Para obtener esta característica se procede de la siguiente manera: una vez que la adsorción terminó, se desorbe el gas adsorbido y con esto se traza la curva de la desorción, como resultado final se obtiene la curva completa de histéresis que contempla en su conjunto el proceso de adsorción y desorción.

Existen varios métodos para determinar la distribución del tamaño de poro a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, los cuales se basan en la aplicación de la ecuación de Kelvin para estimar el tamaño de poro. Entre los métodos, el más utilizado es el propuesto por Barret-Joyner-Hallenda (BJH). La aplicación del método BJH implica las siguientes consideraciones: poros rígidos de forma cilíndrica, el menisco que está relacionado directamente con el radio del poro es hemisférico con un ángulo de contacto igual a cero, y la aplicación de la ecuación de Kelvin:

$$\ln(P/P_o) = -(2\gamma w_m \cos \theta)/(RTr_c)$$

Donde r_c representa el radio para los poros cilíndricos, w_m volumen molar del líquido condensado, γ tensión superficial y θ es el ángulo de contacto entre la superficie y el condensado a la presión relativa (P/P_o) a la cual ocurre la condensación.^{10,13,14}

5. Espectroscopia de infrarrojo

Una molécula no es una estructura rígida, los átomos que la forman oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio. La radiación infrarroja, al interaccionar con un material, permite identificar el tipo de enlaces presentes en él. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida o transmitida por una muestra, en función del número de onda de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama espectro infrarrojo y se relaciona con las vibraciones moleculares.

La región del espectro de infrarrojo abarca la radiación con números de onda comprendidos de 12,800 a 10 cm^{-1} . Desde el punto de vista de la instrumentación, el espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo: cercano comprendida en el intervalo de $12,800\text{ cm}^{-1}$ a $4,000\text{ cm}^{-1}$, medio de $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ y la región del infrarrojo lejano que está en el intervalo de $200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$.

La espectroscopia de absorción en el infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usada para el análisis orgánico cualitativo y la determinación estructural, teniendo como base los espectros de absorción; así como para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibracional de una muestra.

La espectroscopia infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran, correspondientes a niveles de energía. Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociado con cambios en el dipolo permanente. Las frecuencias de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

La espectroscopia IR se limita así en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación en el infrarrojo una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. El campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de algunos de sus movimientos; entonces se dice que estas moléculas deben ser polares.

Existen diferentes tipos de vibraciones moleculares:

- ♦ Tensión o alargamiento: producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace (Figura A.9).
- ♦ Deformación o flexión: ocurren por un cambio en el ángulo de dos enlaces y se clasifican en cuatro tipos, de tijera, de oscilación en el plano o balanceo, de sacudida fuera del plano o cabeceo y de torsión fuera del plano o trenzado (Figura A.9).

Figura A9. Modos fundamentales de vibración de moléculas lineales y no lineales.

No todas las vibraciones fundamentales de una molécula dan bandas de absorción de radiación electromagnética en el espectro, para que esto ocurra han de cumplirse las siguientes condiciones:

- ♦ Se debe presentar un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración
- ♦ No deben coincidir en la misma frecuencia varias vibraciones fundamentales.
- ♦ La banda debe ser suficientemente intensa.

La energía vibracional debe corresponder a una longitud de onda que esté dentro del intervalo de trabajo del instrumento.

En los espectros de infrarrojos también pueden aparecer vibraciones secundarias conocidas como "sobretonos", debidas a transiciones vibracionales de baja intensidad a frecuencia doble o triple de la fundamental.

Las "bandas de combinación", que pueden aparecer como suma o diferencia de dos o más vibraciones fundamentales, su banda de absorción, puede ser influida por otras vibraciones de la molécula.

La "resonancia de Fermi" aparece cuando junto a las bandas de vibración fundamental hay otra secundaria.

6. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En 1924 W. Pauling propuso las bases teóricas de la espectroscopia de RMN al sugerir que los átomos deberían tener propiedades de spin y momento magnético y que, como consecuencia, al ser expuestos a un campo magnético conducirían al desdoblamiento de sus niveles de energía.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear determina la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz. En esta espectroscopia el proceso de absorción implica los núcleos de los átomos. Es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético, con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción.²

La resonancia magnética nuclear es una propiedad de ciertos núcleos atómicos al aplicárseles un campo magnético y un pulso electromagnético, lo que ocasiona que el núcleo absorba energía del pulso electromagnético y lo irradie de regreso. La energía es irradiada a una frecuencia de resonancia específica.

Al ser colocados en un campo magnético, los núcleos activos al RMN (*e. g.* ^1H , ^{13}C , ^{27}Al) absorben a una frecuencia característica del isótopo. La frecuencia de resonancia, energía de absorción, e intensidad de la señal son proporcionales a la fuerza del campo magnético.

Dependiendo del ambiente químico local, los diferentes protones en una molécula resuenan a frecuencias ligeramente diferentes. Dado que tanto este cambio en la frecuencia como la frecuencia fundamental de resonancia son directamente proporcionales a la fuerza del campo magnético, el cambio en la frecuencia se transforma en un valor adimensional, independiente del campo magnético, conocido como desplazamiento químico (*chemical shift*). El desplazamiento químico se reporta como medida relativa a alguna frecuencia de resonancia de referencia. Para los núcleos de ^1H , ^{13}C , y ^{29}Si generalmente se utiliza el tetrametilsilano, TMS. La diferencia entre la frecuencia de la señal y la frecuencia de referencia se divide entre la frecuencia de referencia para dar el desplazamiento químico.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) del ^{27}Al permite distinguir entre los átomos de Al de diferente coordinación, así como la distribución de los átomos de Al en la superficie.¹⁵ Ello hace posible determinar los cambios de estructura que tienen lugar en los LDHs durante los tratamientos de calcinación y rehidratación.

7. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

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 A10). Los orbitales moleculares asignados a enlaces sencillos 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:

Figura A10. Transiciones electrónicas posibles por la excitación UV-Vis

- ♦ **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 moles/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.

En cuanto a la determinación de la energía de banda prohibida por UV-Vis, se requiere en primer lugar que el equipo cuente con esfera integradora que le permita realizar análisis de reflectancia difusa en sólidos. Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos; el más utilizado de estos modelos fue desarrollado por Kubelka y Munk. La función Kubelka-Munk tiene la siguiente forma:

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

Una vez que se cuenta con los datos de la función $F(R_{\infty})$, se deben calcular los valores de energía a partir de los datos de longitud de onda mediante la relación:

$$E(\text{eV}) = h\nu = 1239.8/\lambda(\text{nm})$$

Así como la relación:

$$[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/2} \text{ ó } [F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^2$$

Entonces se elabora una gráfica de $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]$, elevado a la $1/2$ o a la 2, vs. $h\nu$, donde las posiciones de los bordes de absorción (E_g) para las muestras se determinan por la intersección de la línea recta obtenida sobre la abcisa, o E (eV).

8. Espectrometría de Emisión Atómica

La espectrometría de emisión atómica (*inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*, ICP-AES) es una técnica muy utilizada para la determinación de la composición química. Por este método es posible analizar cualquier muestra en solución, por lo que el análisis de LDHs requiere en

primer lugar la disolución de la muestra. En resumen, se utiliza una fuente de plasma para disociar la muestra en sus componentes atómicos y excitar los electrones a niveles superiores de energía. Al regresar a su estado basal, los distintos elementos emiten fotones con una longitud de onda característica de cada elemento. La luz emitida es registrada por un espectrómetro óptico, y la intensidad de la emisión es proporcional a la concentración del elemento (Figura A11).

Figura A11. Esquema simplificado de la técnica ICP-AES.

Para lograr una buena emisión atómica de todos los elementos, es necesario alcanzar temperaturas altas, preferiblemente en el rango entre 7000 y 10000 K. Una manera de obtener esta temperatura es mediante la generación de plasma de un gas inerte. Generalmente se utiliza argón, y el plasma es generado mediante emisión de arco eléctrico. La temperatura de ~7000 K se genera como resultado de las colisiones inelásticas entre átomos neutros de argón y partículas cargadas.

Una vez que la mezcla está en forma líquida, esta se nebuliza para generar un aerosol. Cuando las pequeñas gotas de aerosol entran a la región caliente de plasma, los componentes de la muestra se separan inicialmente en moléculas individuales y después en átomos y iones. La mayoría de los elementos se ionizan con una eficiencia mayor al 90%; casi no quedan moléculas ni átomos en estado basal en un plasma.

La energía transferida del plasma a los átomos y iones promueve la excitación de los electrones a estados energéticos superiores. Éstos, al regresar a su estado basal o a niveles energéticos inferiores, emiten radiación electromagnética en la región ultravioleta y/o visible del espectro.

Cada elemento excitado emite fotones con longitudes de onda características, es decir, tiene un espectro de emisión característico. La intensidad de la radiación es proporcional a la concentración de

cada elemento. Se utilizan diversos estándares para construir una curva de calibración apropiada y posteriormente determinar la concentración por interpolación.

En el espectrómetro, se separan las diferentes longitudes de onda de interés. Dado que las líneas de emisión atómica son muy tenues, es indispensable contar con un detector de alta resolución. Existen detectores simultáneos que hacen posible determinar las concentraciones de todos los elementos de interés en un solo análisis. De esta manera, se limitan los errores experimentales introducidos durante la preparación de la muestra.

Referencias

- ¹ Azároff, L. V. The powder method in X-ray crystallography. Buerger, M. J. United States of America, **1958**.
- ² Skoog, D. A. Principios de análisis instrumental. Holler, F.J.; Nieman T.A. 5ta Ed.; McGraw Hill: España, **1992**.
- ³ Perego, G. Catal. Today **1998**, 41, 251.
- ⁴ Millange, F.; Walton, R.I.; O'Hare, D. J. Mater. Chem. **2000**, 10, 1713.
- ⁵ West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications, Ed. John Wiley and Sons, **1984**.
- ⁶ Goldstein, J. I.; Lyman, C. E.; Newbury, D. E.; Lifshin, E.; Echlin, P.; Sawyer, L.; Joy, D. C.; Michael, J. R. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2003**.
- ⁷ Williams, D. B.; Carter, C. B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Plenum Press, New York, **1996**.
- ⁸ Brown, M.E. Introduction to thermal analysis, techniques and applications, Chapman and Hall: New York, **1988**.
- ⁹ Rouquerol, F. Adsorption by powers and porous solids, Rouquerol, J.; Sing, K. Eds.; Academic Press: Great Britain, **1999**.

- ¹⁰ Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- ¹¹ Aguilar Ríos, G. *Fundamentos de Catálisis Heterogénea*, Eds.; Series Científicas 3, IMP. DF. México, **1988**.
- ¹² Ertl, G. *Handbook of heterogeneous catalysis*, Knozinger, H.; Weitkamp, J. Eds.; Wiley, Germany, **1997**, Vol.1.
- ¹³ Smith, J.M. *Ingeniería de la cinética química*, Eds.; CECSA: México, **2001**.
- ¹⁴ Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. *Catal. Today* **1998**, 41, 207.
- ¹⁵ Sohlberg, K.; Pennycook, S. J.; Pantelides S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10999.