

Hidróxidos dobles laminares ZnAlNi con aplicación fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol


Piña Pérez Yanet^{1*}, Sarabia Ruedas Dafne Miroslava², Aguilar Martínez Octavio³,
Tzompantzi Morales Francisco Javier²

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Laboratorio de Fotocatálisis. Calz. Legaria 694, Miguel Hidalgo, Ciudad de México, C.P. 11500. México

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco 186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09310. México

³Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Ciencias Sociales y Administrativas, Academia de Química. Av. Té No. 950, Iztacalco, Ciudad de México, C.P. 08400. México

*Autor para correspondencia: yanet_25@live.com.mx

ORCID : 0000-0001-8615-6935

Recibido:

12/abril/2024

Aceptado:

07/octubre/2024

Palabras clave:

ZnAlNi,
HDL,
fotocatálisis

Keywords:

ZnAlNi,
HDL,
photocatalysis

RESUMEN

La modificación de ZnAl-HDL por la adición de Ni²⁺ aumentó la eficiencia fotocatalítica en la eliminación del contaminante 4-clorofenol. Se sintetizaron algunos fotocatalizadores a base de ZnAlNi-HDL con diferentes contenidos de Ni²⁺ (6, 7 y 8% mol) mediante el método de síntesis por coprecipitación. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), isotermas de adsorción-desorción de N₂ y espectroscopía de reflectancia difusa (ERD). El material más eficiente fue ZnAl-HDL modificado con 7 mol% de Ni²⁺, este fotocatalizador logró degradar hasta el 90% de 4-clorofenol de concentración 40 ppm en medio acuoso bajo iluminación UV (longitud de onda de 254 nm).

ABSTRACT

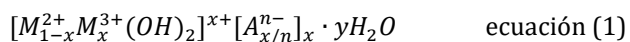
The modification of ZnAl-LDH by the addition of Ni²⁺ increases the photocatalytic efficiency in the removal of 4-chlorophenol contaminant. Some ZnAlNi-LDH photocatalysts with different Ni²⁺ contents (6, 7, and 8% mol) were synthesized by the coprecipitation synthesis method. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption-desorption isotherms, and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The most efficient material was ZnAl-LDH modified with 7 mol% of Ni²⁺, this photocatalyst degraded 90% of 4-chlorophenol aqueous solution with a concentration of 40 ppm under UV illumination (wavelength of 254 nm).

Introducción

Los contaminantes como el fenol y sus derivados están ganando gran atención dentro del campo científico ya que se encuentran en cantidades considerables en aguas residuales, estos compuestos son altamente tóxicos y recalcitrantes por lo que es necesario encontrar alternativas para disminuir su concentración o eliminarlos por completo. El 4-clorofenol es un contaminante orgánico tóxico para el medio ambiente, proviene principalmente de industrias dedicadas a la producción de insecticidas, herbicidas, colorantes, textiles y de las industrias farmacéuticas y petroquímicas (Garba et al., 2019). Generalmente las aguas residuales que contienen 4-clorofenol y otros compuestos orgánicos son vertidos a mares y ríos sin darles un tratamiento previo. Sin embargo, la exposición prolongada a este contaminante tiene efectos nocivos para la salud como irritación de la piel y los ojos, daños severos al hígado, riñones, sistema nervioso central e incluso cáncer (Casado et al., 2005). Algunos investigadores han encontrado concentraciones de este contaminante mayores a 10 ngL^{-1} en agua superficial (Garba et al., 2019). No obstante, también se ha detectado la presencia de 4-clorofenol en agua potable como consecuencia de tratamientos por cloración. El 4-clorofenol es una molécula difícil de eliminar debido a su alta estabilidad química comparado con otros clorofenoles. Se han implementado algunas tecnologías para tratar a la molécula de 4-clorofenol en agua potable y aguas residuales como la oxidación química, purificación biológica y la oxidación húmeda (Tazik et al., 2023). No obstante, en este trabajo se propone el uso de la fotocatalisis heterogénea para llevar a cabo la degradación y mineralización de 4-clorofenol.

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) se han utilizado para la eliminación de contaminantes emergentes, colorantes y derivados fenólicos a través de procesos fotocatalíticos, ya que presentan ventajas como nula toxicidad, son fotoestables, bajo costo de producción y fácil preparación. Los hidróxidos dobles laminares, también conocidos como hidrotalcitas, son un grupo de arcillas aniónicas bidimensionales (2D) principalmente conformadas por cationes divalentes y trivalentes y aniones entre las láminas (Li et al., 2018).

La composición química de una hidrotalcita HDL se puede expresar mediante la siguiente fórmula general (ecuación 1):



Donde M^{2+} y M^{3+} representa a los cationes metálicos divalentes y trivalentes, A^{n-} corresponde al anión interlaminar con una valencia de n , y x corresponde a la relación molar del catión $M^{3+}/M^{2+}+M^{3+}$.

Normalmente x toma valores entre 0.20 y 0.35. Las hidrotalcitas tienen una estructura cristalina en capas cargadas positivamente que se compensa con aniones entre las láminas (Prasad et al., 2019). En la figura 1 se observa una representación gráfica de una estructura tipo hidrotalcita conformada por láminas constituidas por hidróxidos metálicos y aniones que se encuentran entre las láminas.

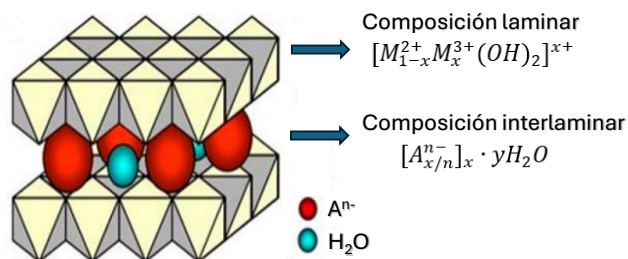


Figura 1. Representación de un hidróxido doble laminar (HDL).

La fotocatalisis heterogénea es una alternativa amigable con el medio ambiente que está promoviendo atenuar el problema de contaminación de aguas por compuestos fenólicos. Este proceso implica la absorción de fotones por un material de tipo semiconductor para promover a los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y dejar una deficiencia de carga (hueco) en la banda de valencia, después, se lleva a cabo la separación de electrones y huecos que migran a la superficie del material para promover reacciones de oxidación-reducción hasta la formación de radicales o especies altamente oxidantes. Finalmente, los radicales oxidantes reaccionan con las moléculas contaminantes para realizar su degradación (Piña-Pérez et al., 2017).

En este trabajo, la hidrotalcita ZnAl fue modificada con la adición de Ni^{2+} en diferentes contenidos dentro de su estructura. La inserción de Ni^{2+} como tercer catión dentro de ZnAl-HDL aumentó su actividad fotocatalítica en comparación con el material ZnAl-HDL sin modificar. La inserción de cationes metálicos en la red cristalina de ZnAl-HDL puede mejorar la eficiencia de separación de las cargas fotogeneradas, por lo que, los cationes podrían estar actuando como aceptores de electrones debido a sus diferentes estados de oxidación.

Metodología

Síntesis

Para la síntesis de la hidrotalcita ZnAl se disolvieron 0.044 moles de nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Fermont, 99%), 0.013 moles de nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fermont, 98%) y 0.083 moles de urea (NH_2CONH_2 , Reasol, 99%) en 250 mL de agua destilada. Posteriormente, el pH se ajustó a 9.0 con una solución de KOH-NaOH 2M.

La síntesis se mantuvo en añejamiento a una temperatura de 95 °C. El precipitado obtenido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó a 90 °C durante 24 h. La figura 2 ilustra el proceso de síntesis de la hidrotalcita ZnAl por el método de síntesis por coprecipitación como ya se mencionó anteriormente.

Se prepararon tres materiales a base de ZnAlNi con diferentes contenidos de nitrato de níquel. Se disolvieron 0.044 moles de nitrato de zinc, 0.013 moles de nitrato de aluminio, 0.083 moles de urea y nitrato de níquel en las cantidades adecuadas (0.0031, 0.0042 y 0.0050 mol) en 250 mL de agua destilada. Se ajustó el pH a 9.0, la síntesis se mantuvo en añejamiento a 95 °C y los precipitados obtenidos se filtraron y se lavaron con agua destilada y se secaron a 90 °C durante 24 h. En el análisis y discusión de resultados los materiales sintetizados fueron etiquetados como ZnAl, ZnAlNi6%, ZnAlNi7% y ZnAlNi8%, respectivamente.



Figura 2. Síntesis del material ZnAl-HDL por el método de coprecipitación.

Caracterización

Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un equipo Bruker D2 phaser con un ánodo de Cu de longitud de onda de 0.154184 nm, el rango de medición fue de 5° a 70° en 2θ. Los espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron en un equipo Affinity-1 Shimadzu en el rango de número de onda de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹. Las isoterma de adsorción-desorción de N₂ se determinaron con el equipo Autosorb-3B (Quantachrome). Previo a las mediciones, los polvos se desorbieron a 100 °C durante 12 h. Las áreas superficiales específicas se calcularon por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

La espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) se midió en el rango de longitud de onda entre 200 nm y 800 nm en un espectrofotómetro Varian Cary-100 equipado con una esfera integradora.

Pruebas fotocatalíticas

La evaluación fotocatalítica se realizó en un reactor tipo batch de 250 mL de capacidad recubierto con una chaqueta de enfriamiento. El sistema fotocatalítico fue iluminado con una lámpara tipo lápiz Pen-Ray UV (longitud de onda 254 nm) que fue protegida con un tubo de cuarzo. Para llevar a cabo la reacción fotocatalítica se usaron 200 mL de una solución de 4-clorofenol de concentración 40 ppm en agua destilada y 200 mg de fotocatalizador. La suspensión se mantuvo con flujo de aire y agitación magnética durante todo el proceso de reacción (ver figura 3). Para cuantificar la concentración del contaminante orgánico durante el proceso fotocatalítico se tomaron alícuotas de 3.0 mL cada hora durante 6 h de reacción y se filtraron a través de una membrana de nailon (0.45 μm, Millipore). El proceso de reacción fue monitoreado mediante espectroscopía UV-visible en un equipo Varian Cary 100 en el rango 190-350 nm; al mismo tiempo, se realizó la cuantificación de carbono orgánico total (COT) en un equipo Shimadzu TOCV CSH.



Figura 3. Reactor empleado en el proceso fotocatalítico de la reacción de degradación de 4-clorofenol.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En la figura 4 A se muestran las mediciones de DRX de los fotocatalizadores ZnAl y ZnAlNi. Los picos más intensos corresponden a los planos (003), (006), (012), (015) y (018), que fueron indexados con la estructura hidróxido doble laminar ZnAl (PDF #48-1023) (Qi et al., 2017).

De acuerdo con la figura 4 B se observó un ligero desplazamiento hacia ángulos sutilmente más altos con la adición de Ni²⁺ en la estructura tipo hidrotalcita, sugiriendo que los cationes Ni²⁺ son impurezas dentro de la estructura ZnAl-HDL.

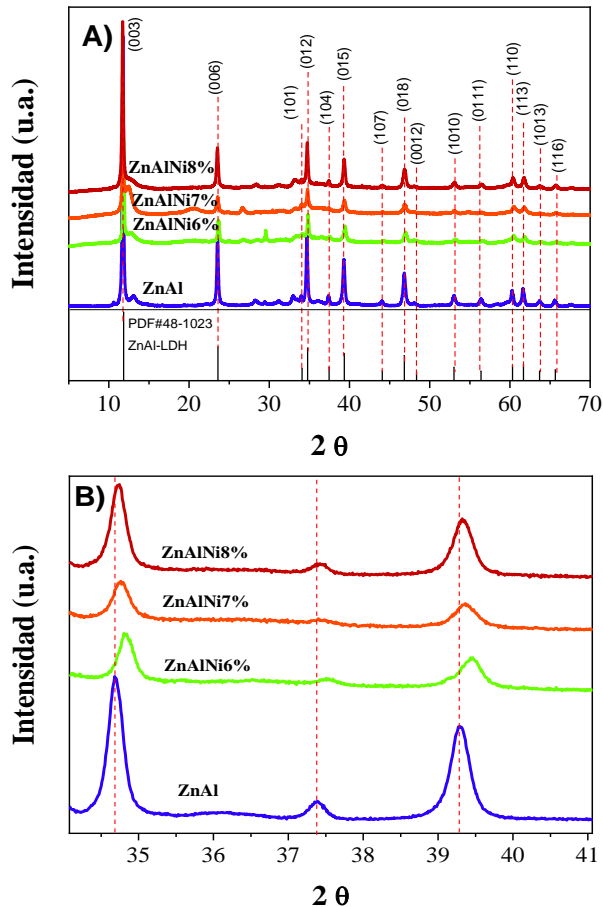


Figura 4. A. Difracción de rayos X, B. Zoom en la región de 30°-40° en 2θ de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi6%, ZnAlNi7% y ZnAlNi8%.

El espaciamiento basal $d_{(003)}$ (ver Tabla 1) de todas las muestras preparadas por el método de coprecipitación es muy cercano a 7.5 Å, lo que sugiere la presencia de aniones CO_3^{2-} entre las láminas (Wu et al., 2020).

Tabla 1. Parámetros cristalinicos d , a , c y tamaño de cristalito (D_{003}) de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi6%, ZnAlNi7% y ZnAlNi8%.

Material	$d_{(003)}$ (Å)	a (Å)	c (Å)	D_{003} (Å) [‡]
ZnAl	7.5314	3.0686	22.5942	437.1533
ZnAlNi6%	7.4673	3.0601	22.4018	456.0679
ZnAlNi7%	7.5241	3.0577	22.5723	393.8078
ZnAlNi8%	7.5455	3.0634	22.6364	406.0137

[‡] Calculado con la ecuación de Scherrer.

La incorporación de Ni^{2+} dentro de la hidrotalcita de ZnAl modificó ligeramente los parámetros de red a y c en comparación con los de ZnAl-HDL sin modificar, indicando que se produce una ligera distorsión estructural después de la integración de Ni^{2+} dentro de ZnAl-HDL (Wu et al., 2020).

También se encontró que el fotocatalizador ZnAlNi7% presentó el tamaño de cristalito más pequeño comparado con los demás materiales.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos de los fotocatalizadores ZnAl y ZnAlNi se muestran en la figura 5. La banda ancha entre 3710 y 3147 cm^{-1} se debe a la frecuencia de estiramiento de los grupos -OH unidos a iones metálicos en las capas de HDL. La banda ubicada alrededor de 1503 cm^{-1} se asoció con la vibración asimétrica del enlace O-C-O del anión carbonato (Zeng & Yang, 2020). La banda ubicada en 1357 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de estiramiento asimétrico del enlace C-O del anión CO_3^{2-} (He et al., 2010). Las bandas vibracionales que aparecen en números de onda menores a 1000 cm^{-1} son características de los modos de vibración de estiramiento y flexión de los enlaces M-O, M-O-M y O-M-O, donde M significa cationes divalentes o trivalentes y O significa anión óxido (Beigi et al., 2023; Wang et al., 2017).

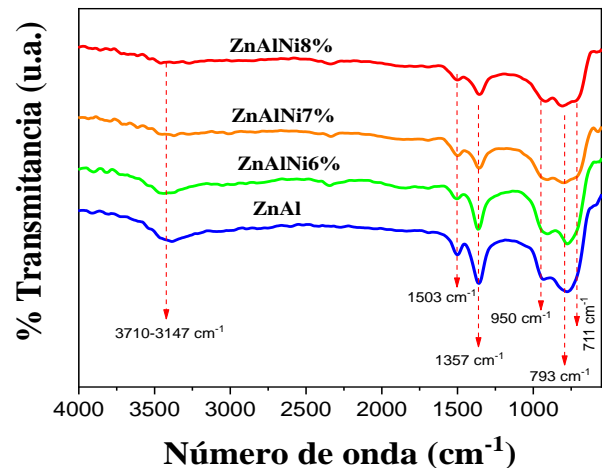


Figura 5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%.

El incremento del contenido de Ni^{2+} dentro de la estructura ZnAl-HDL promueve el aumento de la intensidad de la banda ubicada en 711 cm^{-1} . Este hecho sugiere que esta banda está relacionada con vibraciones de enlaces formados entre Ni^{2+} y otros grupos funcionales.

Isotermas de adsorción-desorción de N_2

En la figura 6 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 correspondiente a las hidrotalcitas presentadas en este trabajo. Según la clasificación IUPAC las isotermas son de Tipo II. La isoterma de Tipo II presenta una adsorción multicapa y como se muestra en la figura 6 no se observa una meseta de adsorción.

La adsorción sigue aumentando incluso cuando la presión relativa se aproxima a la unidad (Thommes et al., 2015).

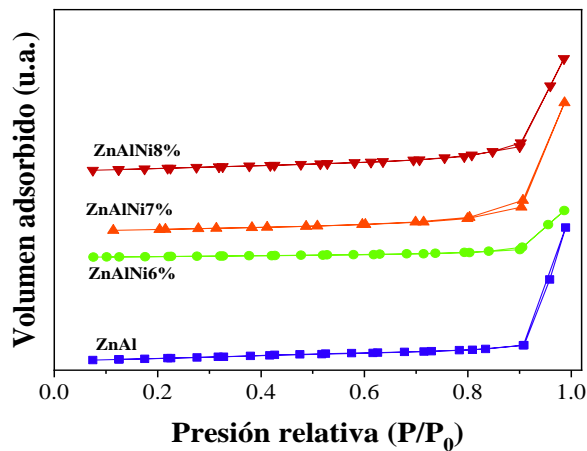


Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%.

Este tipo de isoterma también es reversible y típicamente viene dada por la fisisorción de gases sobre adsorbentes no porosos o macroporosos. Generalmente, los materiales macroporosos tienen tamaños de poro superiores a 50 nm.

El fotocatalizador ZnAl-HDL presentó un área superficial específica de 72 m²g⁻¹, sin embargo, la inserción de cationes Ni²⁺ en las capas tipo brucita de la hidrotalcita provocó una disminución en el área superficial para el material etiquetado como ZnAlNi 6% en comparación con ZnAl-HDL sin modificar.

Por otro lado, cuando aumenta el contenido de Ni²⁺ el área superficial tiende a aumentar, siendo el material ZnAlNi 8% el que presentó mayor área superficial.

Además, el volumen de poro disminuye cuando los cationes de Ni²⁺ se introducen en la estructura de hidrotalcita sin modificar. En la tabla 2 se resumen los valores correspondientes al área superficial específica (AS) y volumen de poro (VP) de los materiales sintetizados.

Tabla 2. Valores del área superficial específica (AS), volumen de poro (VP) y porcentaje de degradación (DEG) y mineralización (MIN) de los materiales sintetizados.

Material	AS (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	DEG %	MIN %
ZnAl	72	0.535	42	52
ZnAlNi6%	25	0.189	76	71
ZnAlNi7%	63	0.518	88	73
ZnAlNi8%	87	0.462	61	58

Espectroscopía de reflectancia difusa

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica útil para determinar la región del espectro UV-visible en la que los electrones pueden excitarse desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) en un material. Entonces, la energía mínima necesaria para excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es la energía de banda prohibida (E_g). La energía de banda prohibida se puede determinar utilizando los datos de la función de Kubelka Munk versus la longitud de onda cerca del borde de adsorción mediante la ecuación 2 (Piña-Pérez et al., 2017).

$$(F(R)hv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad \text{ecuación (2)}$$

donde $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk, hv es la energía del fotón incidente, A es una constante, n depende del tipo de transición electrónica y E_g es la energía de la banda prohibida. Para este caso, n tomó el valor de 1/2, que representa el tipo de transición directa permitida (Ahmed et al., 2012).

Se graficó $(F(R)hv)^2$ versus hv (ver figura 7) para calcular la energía de banda prohibida y se extrapoló una línea recta en el borde de absorción que se extiende en el eje hv . Los valores estimados de E_g fueron 4.12, 3.33, 3.21 y 3.62 eV para los materiales etiquetados como ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%, respectivamente.

El aumento del contenido de Ni²⁺ dentro de la estructura ZnAl-HDL provoca un desplazamiento del borde de absorción a valores de energía más bajos en comparación con el ZnAl-HDL sin modificar.

Este comportamiento está asociado con la generación de nuevos niveles interbanda o transiciones $d-d$ de Ni²⁺ cerca de la banda de conducción que reduce el valor de la energía de banda prohibida (Qi et al., 2017).

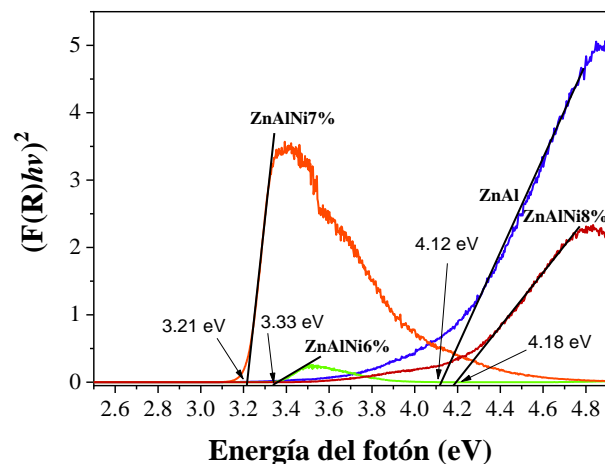


Figura 7. Gráfico de Tauc de los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%.

Comportamiento fotocatalítico

Los fotocatalizadores sintetizados fueron evaluados en la degradación y mineralización de la molécula de prueba 4-clorofenol con una concentración de 40 ppm en medio acuoso con una lámpara UV de longitud de onda de 254 nm.

En la figura 8 se graficó el porcentaje de degradación y el porcentaje de mineralización a la sexta hora de reacción fotocatalítica. La hidrotalcita ZnAl sin modificar presentó un porcentaje de degradación del 40% aproximadamente, sin embargo, al incrementar el contenido de Ni²⁺ en la estructura ZnAl, la eficiencia de degradación y mineralización de 4-clorofenol aumenta siendo el fotocatalizador etiquetado como ZnAlNi 7% el material más fotoactivo con un 90% de degradación.

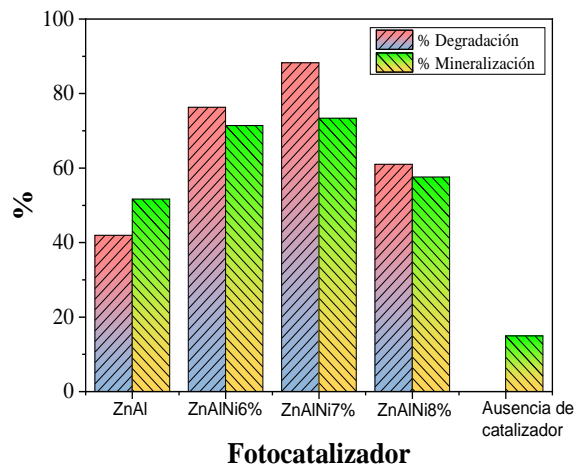


Figura 8. Porcentaje de degradación y de mineralización de la molécula 4-clorofenol con los fotocatalizadores sintetizados ZnAl, ZnAlNi 6%, ZnAlNi 7% y ZnAlNi 8%.

No obstante, al usar el material ZnAlNi 8% la eficiencia fotocatalítica disminuyó considerablemente, este resultado indica que existe un contenido óptimo de Ni²⁺ dentro de la estructura ZnAl-HDL que promueve una degradación del contaminante orgánico eficiente. El porcentaje de degradación y mineralización empleando los materiales sintetizados fue comparado con la reacción de fotólisis (ausencia de catalizador en la reacción fotocatalítica), demostrando que los fotocatalizadores presentados en este trabajo son altamente eficientes en la eliminación de 4-clorofenol vía fotocatalítica.

Conclusiones

Se sintetizaron las hidrotalcitas a base de ZnAlNi variando el contenido de Ni²⁺ por el método de coprecipitación. Los materiales obtenidos fueron caracterizados y evaluados en la eliminación fotocatalítica de 4-clorofenol con luz UV.

De acuerdo con el comportamiento fotocatalítico el material etiquetado como ZnAlNi7% fue el más eficiente para esta reacción. Se encontró que existe un contenido óptimo de Ni²⁺ dentro de la estructura ZnAl-HDL que permite que la recombinación de las cargas fotogeneradas (e⁻-h⁺) disminuya permitiendo una mayor eficiencia de degradación y mineralización del contaminante orgánico.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los proyectos SECTEI/152/2023, SA-CBI-SA-430-2023 PEAPDI 2023, SIP-IPN 20232830 y SIP-IPN 20231822 por la financiación de este trabajo.

Referencias

- Ahmed, A. A. A., Talib, Z. A., Hussein, M. Z. Bin & Zakaria, A. (2012). Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn-Al layered double hydroxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 539, 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.093>
- Beigi, F., Mahjoub, A. R. & Khavar, A. H. C. (2023). Design and synthesis of Bi-doped NiAl-LDH/g-C₃N₄ heterostructure; a novel 2D/2D system for simultaneous enhanced photocatalytic degradation and fluorescence sensing of ciprofloxacin. *Applied Surface Science*, 637. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157972>
- Casado, J., Fornaguera, J. & Galán, M. I. (2005). Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted Electro-Fenton technology in a pilot reactor. *Environmental Science and Technology*, 39(6), 1843–1847. <https://doi.org/10.1021/es0498787>
- Garba, Z. N., Zhou, W., Lawan, I., Xiao, W., Zhang, M., Wang, L., Chen, L. & Yuan, Z. (2019). An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 241, pp. 59–75). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.004>
- He, H., Kang, H., Ma, S., Bai, Y. & Yang, X. (2010). High adsorption selectivity of ZnAl layered double hydroxides and the calcined materials toward phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(1), 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.004>
- Li, D., Fan, L., Shen, Y., Qi, M., Ali, M. R., Liu, D. & Li, S. (2018). Degradation of Rhodamine B Under Visible-Light by Cu-Doped ZnAl Layered Double Hydroxide. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(2), 1090–1097. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15741>

- Piña-Pérez, Y., Tzompantzi-Morales, F., Pérez-Hernández, R., Arroyo-Murillo, R., Acevedo-Peña, P. & Gómez-Romero, R. (2017). Photocatalytic activity of Al₂O₃ improved by the addition of Ce³⁺/Ce⁴⁺ synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light. *Fuel*, *198*, 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.040>
- Prasad, C., Tang, H., Liu, Q. Q., Zulfiqar, S., Shah, S. & Bahadur, I. (2019). An overview of semiconductors/layered double hydroxides composites: Properties, synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical applications. In *Journal of Molecular Liquids* (Vol. 289). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111114>
- Qi, M., Fan, L., Shen, Y., Zou, H., Tian, X., Liu, D. & Li, S. (2017). Improved Visible-Light-Induced Photocatalytic Performance of ZnAl Layered Double Hydroxide by Incorporation of Ni²⁺. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *18*(1), 753–760. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.13940>
- Tazik, M., Dehghani, M. H., Yaghmaeian, K., Nazmara, S., Salari, M., Mahvi, A. H., Nasserli, S., Soleimani, H. & Karri, R. R. (2023). 4-Chlorophenol adsorption from water solutions by activated carbon functionalized with amine groups: response surface method and artificial neural networks. *Scientific Reports*, *13*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-35117-4>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *87*(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Wang, P. J., Hu, X. P., Liao, D. J., Wen, Y., Hull, T. R., Miao, F. & Zhang, Q. T. (2017). Dual fire-retardant action: The combined gas and condensed phase effects of azo-modified NiZnAl layered double hydroxide on intumescent polypropylene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *56*(4), 920–932. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03953>
- Wu, L., Peng, B., Li, Q., Wang, Q., Yan, X., Li, K. & Lin, Q. (2020). Effects of Cu²⁺ incorporation on ZnAl-layered double hydroxide. *New Journal of Chemistry*, *44*(14), 5293–5302. <https://doi.org/10.1039/d0nj00278j>
- Zeng, X. & Yang, Z. hong. (2020). Synthesis of CaZnAl-CO₃ ternary layered double hydroxides and its application on thermal stability of poly (vinyl chloride) resin. *Journal of Central South University*, *27*(3), 797–810. <https://doi.org/10.1007/s11771-020-4332-z>