

**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POSGRADO EN QUÍMICA**

UNIVERSIDAD DE
GUANAJUATO



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES HÍBRIDOS CON
HIDROTALCITAS”**

Que como requisito para examen-doctoral del programa de Doctorado Tradicional

Presenta:
MScs. Sorelis Nieto-Zambrano

Directora:
Dra. Esthela Ramos Ramírez

Co-Director
Dr. Francisco Tzompantzi Morales

Guanajuato, Guanajuato, México

Noviembre 2021

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES HÍBRIDOS CON
HIDROTALCITAS**

**Presentado por la MScs.
Sorelis Nieto Zambrano
Para optar al grado de Doctora en Química**


Guanajuato, Guanajuato, México Noviembre 2021


HACEMOS CONSTAR que la tesis titulada "Síntesis y Caracterización de Nanomateriales Híbridos con Hidrotalcitas (HT)" ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química de la DCNE en la Universidad de Guanajuato (Guanajuato, GTO, México) con estancias en la Universidad Autónoma Metropolitana (UAMI, Ciudad de México, México), Universidad de Concordia y Politécnico de Montréal (Montréal, Canadá) y documenta el trabajo de investigación que, para obtener el Grado de Doctora en Química, dentro del programa de Doctorado Tradicional en Química, presenta la MScs. Sorelis Nieto Zambrano.

Considerando que conforma un trabajo de tesis doctoral, autorizamos su presentación en la ciudad de Guanajuato, Guanajuato, México a los treinta y un días del mes de noviembre del año 2021

Guanajuato, Guanajuato, México

Noviembre 2021


Dra. Esthela Ramos Ramírez
Directora de Tesis
Profesora de Tiempo Completo
Universidad de Guanajuato-DCNE
Departamento de Química
Guanajuato, Guanajuato, México


Dr. Francisco Tzompantzi Morales
Codirector de Tesis
Profesor de Tiempo Completo
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Departamento de Química
Ciudad de México, México

Agradecimientos

Primero que todo a DIOS porque El me hizo fuerte.

Sinceros agradecimientos a la Dra. Esthela Ramos-Ramírez por su apoyo y siempre confianza en mí. Dra., le agradezco mucho. Segura estoy que siempre buscó lo mejor.

Al Dr. Tzompantzi por su apoyo y dirección durante mis estancias en la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa (UAMI), Ciudad de México, México.

A la Dra. Sandra Cipagauta por su apoyo durante mis estancias en la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapala, Ciudad de México.

A la Dra. Camila Boffito de Polytechnique de Montreal, Quebec, Canadá. A todo el equipo de profesionales del Centro de Caracterización y Microscopía de Materiales (CM)² de la Polytechnique de Montreal, Quebec, Canadá,

Al Dr. Rafik Naccache por permitirme realizar la síntesis de las nanopartículas de hierro en su laboratorio, en la Universidad de Concordia, Montreal, Quebec, Canadá. Mil gracias a todo su grupo de laboratorio, Jay-Ray Macairan, Tayline P. de Medeiros y Alexia Macina por su apoyo con los instrumentos de medidas.

Gracias a Laboratorios Nacionales CONACYT- Pueblito de Rocha-UG por su apoyo con las microscopías electrónicas SEM-EDS.

Agradecida con Eréndira Hernández e Ileana Bravo por su acogida y buen compañerismo durante los primeros años de doctorado en la Universidad de Guanajuato, México.

Mil gracias a todos en la Universidad de Guanajuato, para mencionar solo algunos están la Ing. Carolina Arriola, Ing. Agustín Barrientos, Dr. Gustavo Cruz Jiménez.

A todo el grupo de Ecocatal de la UAMI-CDMX, México, a la Dra. Socorro Oros Ruíz, Dr. Angel Borja, MScs. Laura Tzompantzi y Dra. Verónica Tlapaya,

A mi madre y todos mis familiares por su comprensión y apoyo.

A mi hijo David por acompañarme en este camino, a través de los cuales ha sido grato verlo poco a poco abandonar sus juguetes para ingresar a su etapa de adolescencia. Con mucho amor.

Este trabajo ha sido llevado a cabo en gran parte con el apoyo de CONACYT-México, tanto en forma de beca como de apoyo adicional para realizar las actividades investigativas relacionadas fuera (Convocatoria de Becas Mixtas 2019) y dentro de México (No. 460730, convocatoria 2016).

Mil gracias a DAIP-Universidad de Guanajuato por sus apoyos, sin los cuales no se hubiera avanzado en las investigaciones relacionadas a esta tesis de doctorado.

Eres tan sólo un sueño,
pero en ti sueña el mundo
y su mudez habla con tus palabras.

Octavio Paz

1 Tabla de contenido

2	RESUMEN	13
3	Introducción.....	15
4	<i>Capítulo I. Fundamentos Teóricos</i>	16
4.1	Hidrotalcitas (HT) o Hidróxidos Doble Laminares (LD)	16
4.1.1	Estructura de las Hidrotalcitas.....	17
4.1.2	Propiedades de HT.....	20
4.1.3	Propiedades Básicas de HTs.....	21
4.1.4	Efecto Memoria de HTs	22
4.1.5	Síntesis de HT.....	24
4.2	Materiales Semiconductores (SC)	33
4.2.1	Óxidos Mixtos SC	35
4.2.2	Modificación de Semiconductores (SC).....	37
4.3	Nanopartículas de Hierro Cerovalente (nZVI)	42
4.3.1	Estructura de las nZVI.....	43
4.3.2	Factores que Afectan la Reactividad de las nZVI	44
4.3.3	nZVI y su Encubrimiento con Polímeros	46
4.3.4	Métodos de Síntesis de nZVI encapsuladas/no encapsuladas.	46
4.3.5	Híbridos con HTs.....	49
5	<i>Capítulo II. Revisión Bibliográfica</i>	50
5.1	<i>Revisión Bibliográfica de HTs ZnAl y CuAl</i>	50
5.1.1	Revisión Bibliográfica de Nanocompositos de nZVI-PAA	58
5.1.2	Revisión Bibliográfica de Híbridos de nZVI-PAA-HTZnAl	60
6	<i>Capítulo III. Desarrollo Experimental</i>	65
6.1	<i>Metodología de la Síntesis de la HT CuAl</i>	65
6.2	Caracterización de la HT CuAl	69
6.3	Metodología de la Síntesis de la HT ZnAl	71
6.4	Caracterización de la HT ZnAl	71
6.5	Metodología de la Síntesis de Nanocompositos de nZVI-PAA	72
6.6	Caracterización de Nanocompositos de nZVI-PAA	74
6.7	Metodología de la Obtención del Híbrido de nZVI-PAA-HTZnAl	75
6.8	Caracterización del Híbrido nZVI-PAA-HTZnAl	76
7	<i>Capítulo IV. Resultados Y Discusión</i>	76
7.1	<i>Resultados y Discusión - HT CuAl</i>	76
7.2	<i>Resultados y Discusión - HT ZnAl</i>	89

7.3	<i>Resultados y Discusión - Nanocompositos de nZVI-PAA</i>	98
7.4	<i>Resultados y Discusión - Híbrido nZVI-PAA-HTZnAl</i>	105
8	<i>Conclusiones</i>	110
9	<i>Referencias</i>	113

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. a) Proyección estereográfica de la brucita. b) Estructura de las HTs c) Capa de brucita formada por octaedros $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ que comparten aristas	17
Figura 2. a) Celda Elemental del HT con sus parámetros de red. b) Vista esquemática de la estructura de la HT y los parámetros de la celda unidad para una simetría romboédrica 3R	19
Figura 3. Figura esquemática del efecto memoria en hidrotalcitas	22
Figura 4. Ilustración de estados electrónicos en metales, SC y aisladores	32
Figura 5. Formación de la estructura de bandas	34
Figura 6. Situación de las bandas para un donante y un aceptor	37
Figura 7. Separación de carga fotoinducida en estructura de SCs. a) acoplado b) nanocristales SC revestidos	40
Figura 8. Modelo de Núcleo-Capa Externa de nZVI, describiendo los varios mecanismos para la remoción de contaminantes	42
Figura 9. Visión 3D de nZVI. Obsérvese la porosidad de las nZVI. Son potencialmente benignas al ambiente y transformadas en Fe_3O_4 y Fe_2O_3 que abundan en la tierra	43
Figura 10. Curva de Titulación Relevante para la Coprecipitación del Precursor Catalítico Cu/ZnO usando Na_2CO_3 como Agente Precipitante	53
Figura 11. Montaje experimental para la síntesis de HTs	65
Figura 12. Montaje experimental de la síntesis de nZVI-PAA	72
Figura 13. Montaje experimental de la obtención del nZVI-PAA-HTZnAl	74
Figura 14. Difractograma de la HT CuAl	76
Figura 15. Difractogramas de Rayos X de los Productos Obtenidos bajo Diferentes Variables.	77
Figura 16. a) Difractograma de la Ht CuAl a 70°C b) Difractograma de la HT CuAl calcinada	79
Figura 17. ATG/ATD de la HT CuAl obtenida con las mejores características	81
Figura 18. Isoterma de Adsorción de N_2 para la HT CuAl	81
Figura 19. Energía del Salto de Banda Prohibida para la HT CuAl fresca y calcinada	83
Figura 20. Microscopia Electrónica de Escaneo (MEE) a) HT CuAl fresca b) HT CuAl 300°C c) Mapeo Elemental para EDS HT CuAl d) Mapeo Elemental para HT CuAl calcinada	84
Figura 21. Espectro FTIR de la HT CuAl	85
Figura 22. Espectro Raman de la HTCuAl fresca y Calcinada	87
Figura 23. Difractograma de la HT ZnAl sintetizada en el laboratorio	90
Figura 24. Isoterma de adsorción/desorción N_2 para la HT ZnAl	90
Figura 25. Curvas de análisis termogravimétrico (ATG) para el HT ZnAl en atmósfera de aire y N_2	91
Figura 26. ATD de la HT ZnAl en atmósfera de aire y N_2	92
Figura 27. a) Engrandecimiento del área $30-40^\circ (2\theta)$ para la muestra calcinada a 700°C , 4h b) Engrandecimiento del área $30-40^\circ (2\theta)$ para la muestra calcinada a 1000°C , 4h c) Difractograma de la muestra calcinada a 1000°C d) Difractograma de la muestra calcinada a 700°C	94

Figura 28. Difractograma de la muestra calcinada a 1000°C	95
Figura 29. Espectro FTIR con Reflectancia Total Atenuada (RTA) de la HT ZnAl	96
Figura 30. Perfil de Distribución de Tamaño para la HT ZnAl en H ₂ O	96
Figura 31. Espectro UVVis de la HT-ZnAl en 0.05% HNO ₃	97
Figura 32. Patrón de Difracción de las nZVI-PAA Obtenidas	98
Figura 33. Distribución de tamaño por % volumen DLD en CH ₃ CH ₂ OH y H ₂ O	102
a) nZVI-1 b) nZVI-2 c) nZVI-1250PAA-1 d) nZVI-1250PAA-2	
e) nZVI-5.1PAA-1 f) nZVI-5.1PAA-2 1: CH ₃ CH ₂ OH; 2: H ₂ O	
Figura 34. Microscopía Electrónica y Caracterización Espectroscópica de nZVI-1250PAA y nZVI-5.1PAA	104
Figura 35. a) Difractogramas del híbrido no-calcinado – porcentaje en peso de 1% y 5 % de partículas de nZVI-PAA en el híbrido w/HTZnAl.	106
b) Engrandecimiento de la zona 29-32.5° (2θ) c) Engrandecimiento de la zona del plano de reflexión (110)	
Figura 36. a) Difractogramas de los híbridos calcinados – porcentaje en peso 5% y diferente PM. b) Vista engrandecida de la zona de DRX 25 – 45° (2θ) del composito híbrido calcinado	108

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Variables de la Síntesis del HT-CuAl, Método de Coprecipitación	65
Tabla 2. Parámetros de Celda y Distancias Interplanares, HT CuAl	76
Tabla 3. Parámetros de Análisis Textural	82
Tabla 4. Energías de Banda Prohibida para algunos de los Productos Obtenidos	83
Tabla 5. Asignación señales Raman de la HT CuAl	88
Tabla 6. Asignación señales Raman de la HT CuAl calcinada	88
Tabla 7. Índice de Polidispersidad de las Muestras	102
Tabla 8. Parámetros del Enrejado Cristalino para % x nZVI-PAA-HTZnAl	106
Tabla 9. Energía de banda prohibida para los nanohíbridos	109

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
HT:	hidrotalcita
HTs:	hidrotalcitas (en plural)
SC:	semiconductores
nZVI:	nanozero valent iron (siglas en English) o nano Fe zerovalente (Español)
HTZnAl:	hidrotalcita de zinc y aluminio
HTCuAl:	hidrotalcita de cobre y aluminio
nZVI-PAA:	nanopartícula de Fe ⁰ cubierta con ácido poliacrílico.
nZVI-1250PAA-1:	nanopartículas de Fe ⁰ encapsulada con PAA de peso molecular (PM) 1250 Dalton en etanol.
nZVI-1250PAA-2:	nanopartículas de Fe ⁰ encapsulada con PAA de PM 5.1 Dalton en medio acuoso.
nZVI-5.1PAA-1:	nanopartículas de Fe ⁰ encapsulada con PAA de peso molecular (PM) 5.1 Dalton en etanol.
nZVI-5.1PAA-2:	nanopartículas de Fe ⁰ encapsulada con PAA de peso molecular (PM) 5.1 Dalton en etanol.
nZVI-PAA-HTZnAl:	composito hibrido de nanopartículas de Fe ⁰ encapsulada con PAA e hidrotalcita (HT) de zinc y aluminio.
ATG:	Análisis térmico gravimétrico
ATD:	Análisis térmico diferencial
MEE:	Microscopia Electrónica de Escaneo
TEM:	Microscopia Electrónica de Transmisión
EDS:	Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X
FTIR-RTA:	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier y Reflexión Total Atenuada
DLD:	Dispersión de Luz Dinámica
PDI	Polidispersity Index (siglas en Ingles) o Índice de Polidispersidad
SAED:	Selected Area Electronic Diffraction (siglas en Ingles) o Difracción Electrónica de Área Selecta
ICDD:	International Center for Diffraction Data
TPD:	Desorcion a temperatura programada
TPR:	Reducción a temperatura programada
TPO:	Oxidación a temperatura programada

2 RESUMEN

Los patrones de difracción del compuesto de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) encapsulado con ácido poliacrílico (PAA)-hidrotalcitas de ZnAl, mostraron la integración de nZVI en el enrejado cristalino de la hidrotalcita (HT), lo que resultó en un nanocompuesto híbrido (nZVI-PAA-HTZnAl). Este fue principalmente verificado con el desplazamiento característico en la región 2θ entre $59-63^\circ$ del plano de reflexión para la HT ZnAl (110). El incremento en los parámetros de la celda unidad (c y a) así como el porcentaje de Fe incrementaba, denotó incorporación del compuesto nZVI-PAA en la HT ZnAl. No obstante, cambios en el peso molecular del encapsulante (PM PAA) de 1250 kDa a 5.1 kDa, no causó diferencias en la distancia entre las capas (parámetro c) pero si en la separación catión-catión (parámetro a), lo cual, significó que la nanopartícula no estuvo localizada entre capas sino en el enrejado de las capas. Las energías de band gap resultantes del nanocompuesto híbrido calcinado estuvo entre 1.07 y 1.21 eV y es prueba adicional de la integración del Fe^{+3} y sugirió inserción de los orbitales 3d del Fe^{+3} entre la banda de conducción y la de valencia del ZnO (resultado de calcinación). Adicionalmente, las nZVI fueron preparadas a través de un método de reducción con preaglomeración donde los grupos COO^- se unieron a cationes metálicos. Inicialmente, en solución acuosa el Fe^{+2} fue unido al PAA a través del complejo Fe^{+2} -PAA y luego reducido para obtener el híbrido englobado con PAA (nZVI-PAA). Menos estabilidad y más agregación fue observada con el PAA de peso molecular más bajo. Adicionalmente, la disociación del PAA causada por cambios de pH afectó la agregación de las partículas de nZVI. A pesos moleculares más altos, el diámetro hidrodinámico y distribución de tamaño fue más pequeña y angosta, respectivamente, permitiendo una población más monodispersa con geometrías esféricas y organizadas en cadenas de pequeñas bolas con estructura capa-coraza.

Palabras claves: método de reducción por pre-aglomeración; nanopartículas de Fe cerovalentes (nZVI, por sus siglas en Inglés); encapsulante; nanocompuesto nZVI-PAA; nanocompuesto híbrido nZVI-PAA-HTZnAl.

ABSTRACT

Diffraction patterns of nano-zero valent iron (nZVI) encapsulated with polyacrylic acid (PAA)-modified ZnAl hydrotalcite showed the integration of nZVI in the hydrotalcite (HT) lattice, resulting in a hybrid nanocomposites (nZVI-PAA-ZnAlHT). This one was mainly verified with the characteristic shift in the 59-63 ° (2 θ) region of the ZnAlHT (110) reflection plane. The rise in the unit cell parameters (c and a) as the Fe percentage incremented, denoted incorporation of the nZVI-PAA hybrid in the ZnAlHT. Nonetheless, changes in the immobilizer molecular weight (MW PAA) from 1250 kDa to 5.1 kDa did not cause a difference in the distance between layers (c parameter) but in the cation-cation separation (a parameter), which means that the nanoparticle was not located between layers, but in the lattice of the layer. The resulting band gap energies of the calcined hybrid nanocomposites were among 1.07-1.21 eV and it is an additional support of Fe⁺³ integration and suggested insertion of Fe⁺³ 3d orbitals between the valence and the conduction band of ZnO (calcination result). Furthermore, nano-zero valent iron particles (ZVI) were prepared through a pre-agglomeration reduction method, where COO- groups were bound to metal cations. Initially, in aqueous solutions, Fe⁺² was bound to PAA [Fe⁺²-PAA complex], then reduced to obtain enclosed nanoiron (nZVI-PAA) hybrid. Less stability and more aggregation were observed with the lower molecular weight PAA. Additionally, PAA dissociation caused by pH changes affected the clustering of the nZVI particles. At higher molecular weights, the hydrodynamic diameter and size distribution become smaller and tighter, respectively, allowing a more monodispersed population with sphere shape and organized in core-shell beads chains.

Keywords: pre-agglomeration reduction method; nano-zero valent iron (nZVI); immobilizer, nZVI-PAA nanocomposite, nZVI-PAA-ZnAlHT hybrid nanocomposite.

3 Introducción

El interés en estructuras laminares tipo hidróxidos doble laminares (HT) yace en sus valiosas aplicaciones como absorbente para CO₂, huésped para intercambio iónico, huésped para dosificación de drogas, precursores para preparación de catalizadores multicomponentes, en almacenamiento y conversión de energía, catálisis y específicamente fotocátalisis para purificación y tratamiento de aguas de desecho, cubiertas anticorrosivas, retardantes de llama, aplicaciones médicas (dosificación de drogas y biosensores), sensores de gases, fabricación de nanoestructuras, entre otras. Además, la producción de nanocompuesto con HTs tienen interesantes propiedades y la posibilidad de modificar HTs para obtener sólidos activos en fotocátalisis con luz visible, que aprovechen con alta eficiencia la energía solar, es un campo de intensa investigación actual. Adicionalmente, su tratamiento térmico conduce a óxidos metálicos mixtos con propiedades ácido base peculiares y efectos sinérgicos que conlleva a mejoramientos en fotoactividades.

4 Capítulo I. Fundamentos Teóricos

En esta sección revisaremos la estructura y propiedades de hidrotalcitas (HTs) o hidróxidos doble laminares, modificación de dichas HTs con nanopartículas de hierro cerivalentes encapsuladas con polímeros.

4.1 Hidrotalcitas (HT) o Hidróxidos Doble Laminares (LDH)

La HT natural es un mineral descubierto en 1842 por Hochstetter (Suecia), la cual, corresponde con la estructura de un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Feitknecht en 1935, sintetizó un compuesto similar denominándolo estructura de hojas dobles (“*doppelschichstrukturen*”). No obstante, fue con los trabajos sobre difracción de rayos X de monocristales de Allmann y Taylor en 1960, que se precisaron las principales características cristalográficas estructurales de las HTs [1], [2], [3], [4].

Hasta la fecha, se han publicado numerosos trabajos relacionadas con las aplicaciones de HTs tanto académicas como industriales (entre ellas catalíticas) y numerosas patentes relacionadas con HTs han sido otorgadas desde hace unos 45 años [5]–[17], [18], [19].

Una variedad de materiales novedosos laminares intercalados se puede sintetizar a partir de HTs. La diversidad de composiciones y combinaciones metal-anión de casi cualquier elemento de la tabla periódica genera una pluralidad de HTs [2], [17], [15], [6], [10], [20]. Las HTs son los únicos compuestos intercalados conocidos con capas cargadas positivamente [21].

4.1.1 Estructura de las Hidrotalcitas (HTs)

La fórmula general de las HTs es $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2][A^{-n}_{x/n}].mH_2O$, donde M^{+2} y M^{+3} podrían ser cualquier catión divalente o trivalente cuyos radios iónicos sean aproximados al del ion Mg^{+2} tal como en una capa de brucita que usualmente está de acuerdo con la regla de Goldschmidt (Ver apéndice A) y la aproximación de Vegard [1], [2]. Esta considera que cuando 2 sales forman una solución sólida continua, el volumen atómico varía linealmente con la concentración del soluto, como un valor ponderado entre el volumen atómico del soluto y del solvente [22].

Adicionalmente, A^{-n} puede ser un anión de compensación (orgánico o inorgánico), m es la cantidad de agua presente en la región interlaminar y x es la relación $M^{+3}/M^{+2} + M^{+3}$. La estructura de las arcillas aniónicas se visualiza mejor si se analiza la brucita. La estructura de capas básicas de las HTs está basada en la de la brucita ($Mg(OH)_2$), la cual, es del tipo CdI_2 asociada típicamente con cationes polarizantes y aniones polarizables. Esta consiste en iones de Mg^{+2} (M^{+2}) rodeados octaédricamente por iones hidróxido (OH^-). Esas unidades octaédricas forman capas por compartición de sus bordes, las cuales, se unen a los iones OH^- ubicados perpendicularmente al plano de las capas [23], [24], [25] (figura 1a). La fase de la HT se forma principalmente para estequiometrías en el rango de $0.20 \leq x \leq 0.40$ y razones de M^{+2}/M^{+3} entre 2-4 [2], [6].

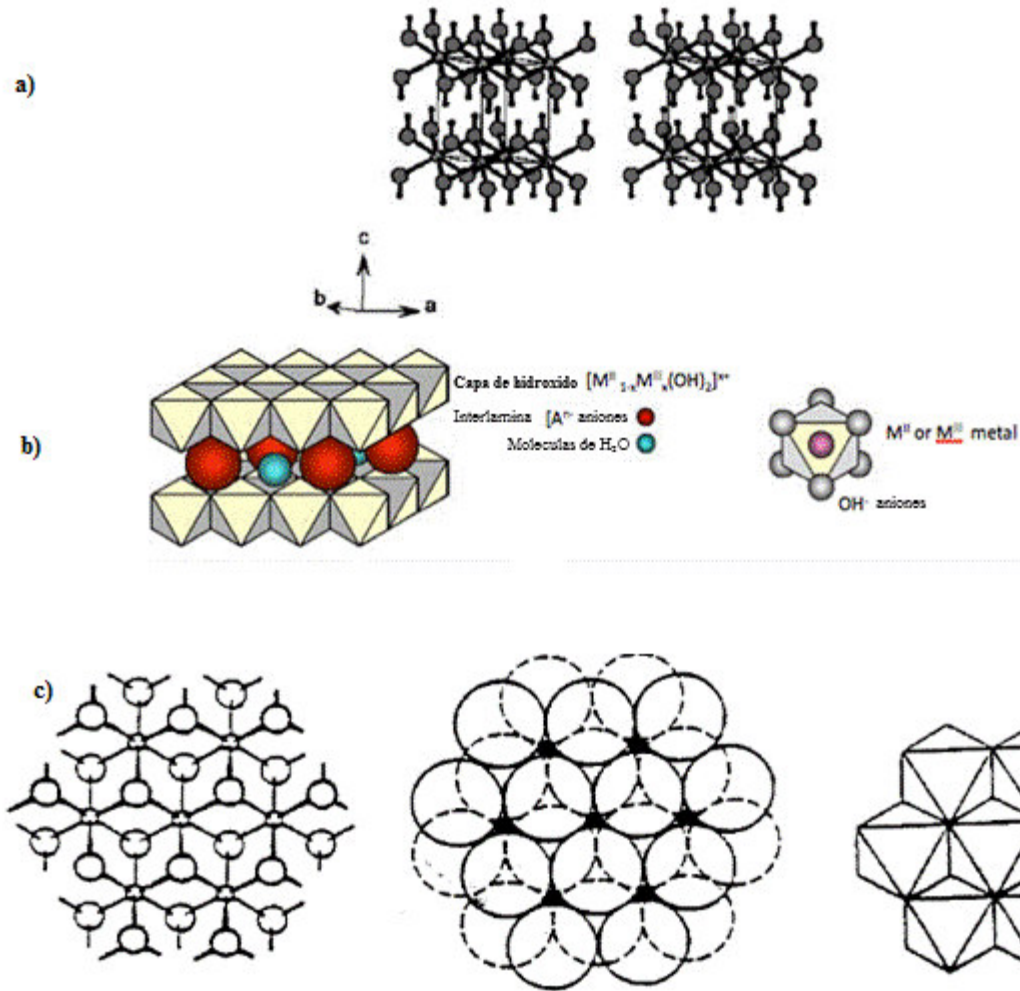


Figura 1. a) Proyección estereográfica de la brucita. b) Estructura de las HTs [26] c) Capa de brucita formada por octaedros $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ que comparten aristas [21].

Así, las láminas entonces se apilan unas sobre otras formando una estructura tridimensional, las cuales, se mantienen unidas por interacciones a través de átomos de H. La naturaleza de las fuerzas entre las capas se atribuye a fuerzas de dispersión y puentes de hidrógeno [27]. Cuando algunos cationes de M^{+2} son reemplazados isomórficamente por cationes con carga mayor, pero con un radio iónico similar, las láminas adquieren una carga residual positiva que es compensada por aniones que se ubican en la región interlaminar. Existen diferentes factores que influyen en el espesor interlaminar (distancia entre las láminas de una HT), entre los cuales, se encuentra el tamaño, el número y la orientación de los aniones, así como la fuerza de las interacciones entre los aniones y las

capas de las HTs [28]. Adicionalmente, al cambiar la naturaleza del catión y del anión interlaminar pueden modificarse la basicidad, la distancia entre cationes dentro de las láminas y el espaciado basal o espacio interlaminar [3], [9].

Desde el punto de vista del empaquetamiento, la estructura está compuesta por planos bien empacados de aniones hidróxido (OH^-) que yacen en una red triangular. Los cationes metálicos ocupan huecos octaedrales entre pares alternados de planos de OH^- y así se ubican en una red triangular idéntica a la ocupada por los iones OH^- . Tanto la geometría local del metal como el empaquetamiento de los aniones hidróxido se hallan distorsionados, así que la geometría local en el metal es D_{3d} en vez de O_h . Esto tiene el efecto de incrementar las distancias O-O y $M^{+2}-M^{+2}$ paralelas al plano desde 0.2973 nm (geometría ideal) a 0.3142 nm (distancia experimental) y disminuir el espesor de las capas desde 0.2427 a 0.2112 nm con ángulos de enlace O-M-O desde 96.7 a 83.3° en vez de 90°[1]. La distorsión de las capas de brucita no cambia la estructura hexagonal ni el grupo espacial $P3m1$. El valor de a_0 es igual a la distancia Metal-Metal entre vecinos cercanos paralelos al plano. Los enlaces O-H están dirigidos a lo largo de un eje C_3 hacia los sitios vacantes tetraedrales en las capas adyacentes [21].

Las láminas individuales de las HTs se pueden ordenar unas sobre otras con 2 tipos de empaquetamiento: romboédrica y hexagonal. Los minerales tipo HT cristalizan en un arreglo romboédrico 3R. En este caso, la celda unidad se forma a partir de una secuencia de 3 capas BC-CA-AB-BC y cuyos parámetros son a y $c=3c_0$ (donde c_0 es la distancia desde el borde original de una lámina tipo brucita hasta el borde inicial de la próxima lámina atravesando el espacio interlaminar, figura 2) [1], [27]. En relación con los aniones interlaminares, no hay limitación en su naturaleza. Una de las características de las HTs, es que en la mayoría de los casos se presentan enlaces débiles

entre los aniones o moléculas interlaminares y las láminas [6]. De manera que, el orden de selectividad en intercambio aniónico interlaminar en HTs para aniones monovalentes ($\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$) y divalentes ($\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$) [2], donde los aniones divalentes son más estables al intercambio. De forma más general, el intercambio iónico interlaminar se facilita en HTs de acuerdo al siguiente orden: $\text{Mg} < \text{Mn} < \text{Co} \sim \text{Ni} < \text{Zn}$ para M^{+2} y $\text{Al} < \text{Fe}$ para M^{+3} [2], [6].

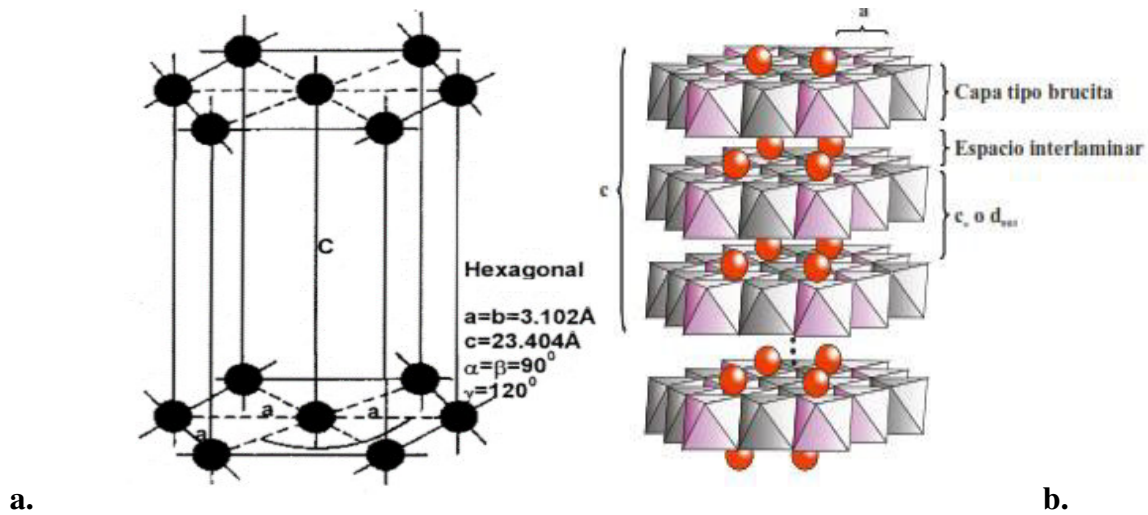


Figura 2. a) Celda Elemental de la HT con sus parámetros de red. b) Vista esquemática de la estructura de la HT y los parámetros de la celda unidad para una simetría romboédrica 3R [2], [21].

4.1.2 Propiedades de HTs

El producto natural de calcinación o activación de las HTs son espinelas de estructura $\text{M}^{+2}\text{M}^{+3}_2\text{O}_4$ junto con M^{+2}O , lo que sucede cuando se calcinan a 870 K o inclusive 1000 K o más. En el rango entre la temperatura (T) a la cual, las HTs se descomponen (~620 K) y la de formación de la espinela, se forman una serie de fases metaestables, tanto cristalinas como amorfas. Las propiedades de esas fases después de calcinación dependen de [11], [13], [21], [29], [30], [31]:

- a) Los elementos que constituyen la fase original (tanto aniones como cationes).
- b) Pequeñas diferencias en la preparación de la HT, tales como tiempo de maduración o T de precipitación.
- c) La T, tiempo y atmósfera del tratamiento térmico así como la velocidad de calentamiento.
- d) La presencia de impurezas (residuos del paso de precipitación).

Las principales propiedades de los óxidos mixtos formados por calcinación de las HTs son: propiedades básicas, formación de espinelas no-estequiométricas y efecto memoria [6], [7], [14], [17], [31], [32], [33], [34], [35].

4.1.3 Propiedades Básicas de HTs

La basicidad que presentan las HTs puede ser modificada cambiando la naturaleza del catión laminar o de los aniones interlaminares. Las arcillas aniónicas exhiben propiedades básicas sensiblemente más bajas que la de los óxidos mixtos obtenidos de su descomposición térmica. Esta basicidad se pone de manifiesto al someter las HTs a calcinación porque se deshidroxilan y descarbonatan mostrando propiedades de base sólida de Lewis. Las HTs se pueden rehidroxilar con lo que mostrarían propiedades de base sólida de Brønsted moderada pero suficiente para poseer propiedades catalíticas en algunas reacciones como condensación aldólica y reacciones de reducción de compuestos carbonílicos. Al someter las HTs a tratamientos térmicos se pone de manifiesto la basicidad debida a 3 tipos de centros [30], [31], [9];

- a) Grupos hidroxilo terminales (se comportan como centros básicos de Brønsted)
- b) Pares ácido-base ($O^{2-} - M^{+2}$). En este caso, O^{2-} sería el centro básico y el catión M^{+2} el centro ácido.
- c) Oxígenos terminales: O^{2-} .

En el primer caso, se expone una mayor cantidad de grupos OH^- a la acción de radiación

o cualquier otra fuente que promueva la generación de radicales hidroxilos, los cuales tendrán importantes y directas funciones en fotoactividad catalítica de oxidación degradativa de contaminantes e incrementará la efectividad del proceso de eliminación catalítica. En este mismo sentido, el O^{-2} generaría radicales superóxidos que tienen directa acción en degradación fotocatalítica oxidativa. Los oxígenos terminales están más expuestos a agentes activantes por su peculiar posición y generarían especies radicales superóxido o hidroxilo (al unirse con Hidrógeno) que son las especies activas en el proceso oxidativo para eliminación de contaminantes.

Constantino (1995) [31] estudió el comportamiento básico de distintas HTs modificando el anión interlaminar ($CO_3^{=}$, OH^- , Cl^- y $SO_4^{=}$) y utilizándolos en la reacción de conversión del 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH). Así mismo, sometió las HTs a tratamientos térmicos para comprobar en qué estado exhibían mejores propiedades básicas. Ellos concluyeron que las HTs eran menos activas que los óxidos mixtos metálicos producidos al calcinarlos y que las HTs con carbonatos e hidróxidos como anión interlaminar mostraban mayor basicidad que aquellas con Cl^- como anión interlaminar, lo que destaca la importancia de la naturaleza de tal anión. Medidas de desorción térmica programada (DTP) de CO_2 realizadas por Beres y col.[15], revelaron la existencia de 2 centros de adsorción sobre éstos materiales, los cuales fueron centros básicos débiles y básicos fuertes. Los primeros correspondientes a centros de adsorción a baja T (303 – 523 K) y los segundos a picos de adsorción a alta T (523 – 700 K).

4.1.4 Efecto Memoria de HTs

Una de las propiedades más interesantes de los materiales tipo HTs, es que después de someterlos a calcinación, pueden recuperar su estructura original al ponerlos en contacto con soluciones que contienen el anión inicial u otro diferente. Incluso en determinadas condiciones se

puede producir al ponerlos en contacto con vapor de H₂O o CO₂. Esto es el llamado “efecto memoria” [32], [33], [36], [37], [38], [39] y se dificulta cuando la HT contiene metales de transición en su estructura o cationes con una configuración electrónica d⁰ o d¹⁰, debido a la estabilidad de configuraciones con orbitales d llenos u octetos completos. Las HTs al igual que las esmécticas pueden “hincharse” (en menor extensión), separando sus láminas y acomodando en el espacio interlaminar moléculas de agua u otras sustancias. Esta propiedad es fuertemente dependiente de la T de calentamiento (desapareciendo para T > 723 -873 K, Ver figura 3) y de la composición. Además, puede ser interpretada tomando en cuenta el mecanismo de descomposición termal de precursores tipo HTs [29], [32], [33], [40], [41].

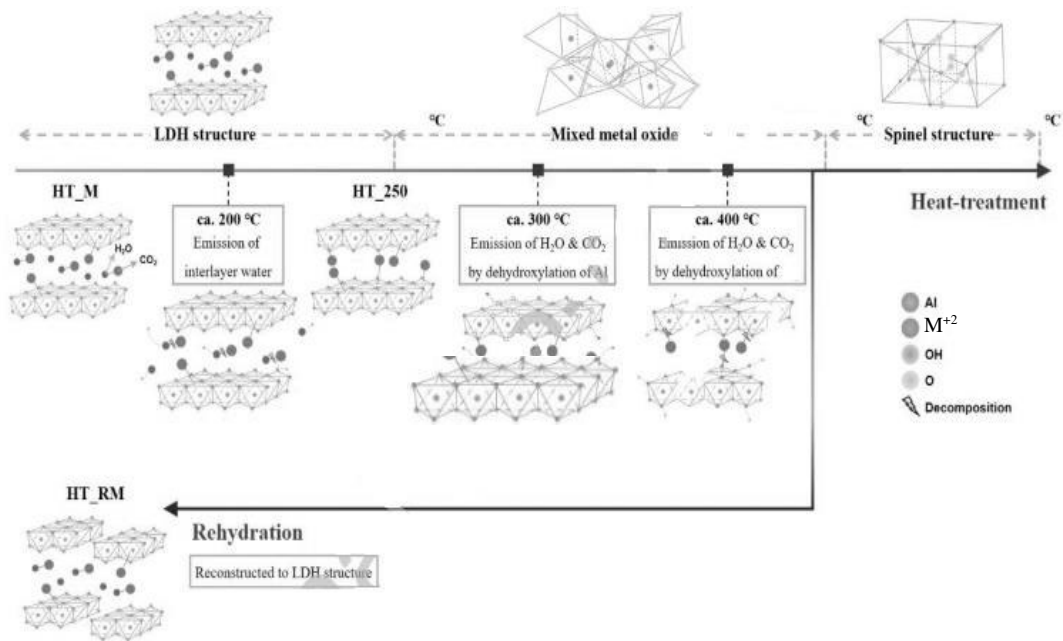


Figura 3. Figura esquemática del efecto memoria en hidrotalcitas [42].

Además, la tendencia de los diferentes elementos a formar fases similares a espinela estable por encima de 800 °C puede ser un factor clave, tomando en cuenta el hecho de que sólo las fases de óxido mixto, obtenidas primero por calentamiento a una T más baja, dan origen a la reconstitución de la estructura original [33] (Ver figura 3).

4.1.5 Síntesis de HTs

Las HTs son sintetizadas por diversos métodos. Los principales métodos de síntesis son: coprecipitación a pH constante, coprecipitación a pH variable, coprecipitación con urea, reacciones de deposición/precipitación, síntesis hidrotérmica, intercambio iónico, reconstrucción estructural, sol-gel, mecanoquímica (con asistencia de microondas o ultrasonidos), métodos electroquímicos, crecimiento de películas "in situ". Uno de los problemas más comunes en la síntesis de HTs con aniones distintos al carbonato, es la contaminación por CO_2 presentes en solución acuosa. Este, una vez en la estructura (como CO_3^-) es bastante estable debido a la formación de enlaces de hidrógeno muy fuertes. Por esto, casi todas las HTs naturales contienen CO_3^- y la mayoría de las HTs sintéticas contienen CO_3^- en cierto grado. Así que, para sintetizar HTs con otros aniones, es menester atmósferas inertes y emplear agua desgasificada y desionizada durante la síntesis [6], [16], [17], [43], [44], [45].

4.1.5.1 Métodos Reportados de Síntesis de HTs

4.1.5.1.1 Métodos de Coprecipitación

Los métodos de preparación basados en la precipitación, específicamente en coprecipitación, son los más usados en la síntesis de HTs. Este es frecuentemente acoplado con tratamiento hidrotérmico para mejorar cristalinidad y el tamaño de las partículas. La estructura y propiedades fisicoquímicas de los compuestos preparados por precipitación depende de varios factores, tales como la naturaleza y concentración de reactivos, el pH de la precipitación, la T y tiempo de añejamiento, presencia de impurezas y las condiciones de lavado y secado. La coprecipitación

implica que todos los cationes precipitan simultáneamente, en una relación fija para la disolución de los reactivos y usualmente se lleva a cabo a elevada sobresaturación. Usualmente, ésta se realiza con un flujo lento de reactivos, un lavado con agua caliente y secado a T_s bajas. Es muy importante el valor del pH al que ocurre la precipitación o el método de variación de pH, ya que puede modificar las propiedades de los sólidos obtenidos. Los valores óptimos de pH indicados para la preparación de la mayoría de éstas arcillas aniónicas tipo hidróxidos doble laminares se encuentran en el intervalo de 8 – 10. Diferente a los métodos de precipitación heterogénea (la solución ácida de la sal metálica es mezclada con agentes neutralizantes básicos), en los métodos de precipitación homogénea, gradientes de concentración más suaves ocurren, resultando en significativas diferencias en las propiedades de los productos finales, como bajas impurezas, incremento en la cristalinidad, morfologías y tamaño de partículas más uniformes con atractivas aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y la tecnología. Entre los métodos de precipitación se distinguen aquellos que se realizan a pH variable, ya sea aumentando o disminuyendo el pH y a pH constante [35], [46], [47], [48], [49], [50]. En los 2 primeros casos, una solución alcalina es añadida a la mezcla de las sales de los cationes divalentes y trivalentes, con agitación constante hasta la formación de una pasta acuosa a determinado pH. A pH constante, la solución base es simultánea y progresivamente añadida a la mezcla de las sales metálicas, controlando cuidadosamente el pH y manteniéndolo en un rango muy estrecho de variación [35].

Coprecipitación aumentando el pH: una forma simple de preparar un hidróxido metálico mixto consiste en llevar a cabo una valoración potenciométrica de la disolución de las sales metálicas mixtas con una solución básica de un hidróxido metálico alcalino o un carbonato de metal alcalino, llegándose a un pH final mayor. En este método se produce una precipitación secuencial de los iones [46], [51], [52], [53], [54].

Coprecipitación disminuyendo pH: consiste en la adición de una solución metálica ácida a una solución básica de un metal alcalino llegando a un pH final menor. La cristalinidad de los compuestos así preparados es pobre y es necesario someterlos a tratamientos hidrotermales para mejorarla [46].

Coprecipitación a pH constante: es el método más usado para la obtención de varios tipos de arcillas sintéticas. Está basado en la adición lenta de una solución de sales de cationes divalentes y trivalentes a un reactor que contiene gas o una disolución del anión que se desea incorporar. Una segunda disolución que es alcalina, se añade al reactor para mantener el pH a un determinado valor que permita la precipitación simultánea de los hidróxidos a partir de sus sales metálicas [46], [55].

El mecanismo de la coprecipitación está basado en la condensación de hexa-aquo complejos en disolución con el fin de obtener láminas tipo brucita con ambos cationes distribuidos y aniones interlaminares solvatados [35], [56], [57], [58].

Método de Coprecipitación con Urea

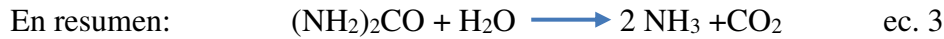
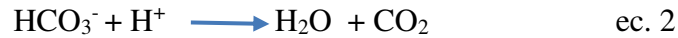
La urea tiene varias propiedades que la hacen útil como agente de precipitación en soluciones homogéneas:

- a) Es una base Brønsted muy débil ($pK_a = 13.8$), altamente soluble en agua y su velocidad de hidrólisis puede ser fácilmente controlada por la T de reacción.
- b) Es el neutralizante más común en coprecipitaciones homogéneas porque su hidrólisis sucede a una velocidad y T más apropiada en comparación con otros agentes precipitantes [59], [60], [61], [62].

c) La $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ es estable a T ambiente en medio acuoso, No obstante, su descomposición depende de la T, así:



y en medio ácido



De manera que, su solución original, lentamente libera NH_3 que evoluciona hasta NH_4OH , el cual, asiste en la precipitación [61], [60]. La urea se ha usado en análisis gravimétrico para precipitar iones metálicos como hidróxidos o como sales insolubles en presencia de un anión adecuado. En este trabajo se usó el método de coprecipitación con urea para la síntesis de la HT ZnAl y posteriormente, se modificó la HT ZnAl con nanopartículas de Fe^0 (nZVI-PAA-HT-ZnAl).

4.1.5.1.2 Método de Hidrólisis Inducida

Es un método en 2 pasos. El primer paso es la precipitación del hidróxido del metal trivalente en una solución alcalina. El segundo paso es la disolución lenta de este precipitado en una disolución del catión divalente a pH constante, induciendo una liberación controlada del catión trivalente y la formación de la fase HT [63].

4.1.5.1.3 Método Sal-Óxido

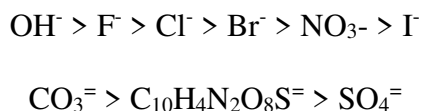
Consiste en preparar una suspensión acuosa del óxido del catión divalente, mantenerla en agitación y hacerla reaccionar con una disolución acuosa en exceso de la sal del catión trivalente, durante varios días a T ambiente. Este método fue inicialmente usado en 1977 para preparar un

hidróxido doble laminar Zn-Cr-Cl. Aunque produce un alto grado de cristalinidad, no facilita la usual variación en composición de la HT así como se consigue con el método de coprecipitación [35], [58].

4.1.5.1.4 Método de Intercambio Aniónico

La estructura laminar tipo HT permite el apilamiento de láminas positivas reteniendo especies aniónicas en su interior y el favorecimiento del intercambio aniónico. Basado en sus propiedades de intercambio iónico se pueden preparar nuevos compuestos tipo HT.

Termodinámicamente, el intercambio en las HTs depende principalmente de interacciones electrostáticas entre las láminas hidroxiladas cargadas positivamente y los aniones de la interlámina y en menor medida, de la energía libre implicada en los cambios de hidratación. Otra característica importante es que las constantes de equilibrio aumentan cuando disminuye el radio iónico del anión. El intercambio está por tanto favorecido para aniones con alta densidad de carga. Miyata. M. [14] propuso la siguiente secuencia de selectividad en intercambio aniónico de HT para aniones monovalentes y divalentes:



Las selectividades de los iones divalente resultan mayores que las de los monovalentes y los iones NO_3^- y Cl^- son los mejores salientes en estas reacciones de intercambio[2].

Las reacciones de intercambio se llevan a cabo por agitación de una suspensión de la HT en presencia de un exceso de la sal del anión que se desea introducir. Un factor muy importante es el pH de intercambio, ya que además de favorecerlo, ha de ser tal que no afecte al material laminar de

partida ni a la naturaleza del anión que va a ser intercalado. También se han llevado a cabo reacciones de intercambio iónico utilizando ultrasonidos (US) [64], [65], [66].

4.1.5.1.5 Método de Reconstrucción

La obtención de éstos materiales usando este método está basado en el denominado efecto memoria de los materiales tipo HT, que les permite, tras haber sido sometidos a calcinación, regenerar su estructura, cuando se le pone en un medio adecuado. Así cuando la HT calcinada a 630 K, se pone en contacto con solución básica, regenera completamente la estructura laminar, incluso cuando el material se mantiene en contacto con la atmósfera por un espacio de tiempo prolongado obteniéndose compuestos con estructura tipo HT por intercalación de CO_3^- e OH^- [67], [68], [69].

4.1.5.1.6 Método Sol-Gel

Desarrollado en los años 50's aunque se había usado por primera vez en síntesis a mediados del siglo XIX. Para la obtención del sólido por éste medio, el primer paso es la obtención de un sol. La preparación del sol (suspensión coloidal de partículas de tamaño entre 1-100 nm de diámetro) puede llevarse a cabo por la simple dispersión de un sólido, óxido o hidróxido metálico insoluble, en un disolvente apropiado o por la adición de un alcóxido metálico superior que reaccione con el disolvente formándose una suspensión coloidal. El sol es luego envejecido para la formación del gel (sólido semirrígido en cuya matriz, coloidal o polimérica está embebido el disolvente). Esta transición sol-gel se da en solución $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ y es acompañada por la hidrólisis con un ácido fuerte como el HCl o HNO_3 . El producto final se obtiene por calentamiento del gel. Este método provee mayor estabilidad durante las calcinaciones [21], [35], [70], [71], [72].

4.1.5.1.7 Tratamiento Hidrotermal

En muchos casos, los métodos de coprecipitación dan lugar a hidróxidos doble laminares poco cristalinos y el tratamiento hidrotermal constituyen un buen procedimiento para mejorar la cristalinidad del material amorfo o mal cristalizado. El tratamiento hidrotermal hace referencia a los hidróxidos mixtos recién precipitados o a la mezcla de los óxidos con agua (posiblemente en presencia de otros aniones) con el fin de conseguir:

- Sintetizar el compuesto tipo HT
- Transformar cristales pequeños de HT en otros mayores y cristalinos (esencial para propósitos de caracterización)
- Transformar precipitados amorfos en HT cristalinas

Generalmente se han usado 2 procedimientos para el tratamiento hidrotermal:

- A T mayores de 100 °C, bajo presión en una autoclave, con lo que se consigue acelerar las reacciones entre sólidos.
- A T menores de 100 °C

El tratamiento hidrotermal conduce a la formación de sólidos más cristalinos, lo que se pone de manifiesto en los difractogramas de rayos X, en los que aparecen picos más agudos e intensos. Además, durante el tratamiento hidrotermal aumenta el tamaño de las partículas y tiene lugar una sinterización de éstas, disminuyendo así el área superficial específica de las muestras. Esta mejora en la cristalinidad de las partículas también se pone de manifiesto en los espectros de IR, en los que las bandas aumentan su intensidad y se hacen más agudas.

En los últimos años se ha desarrollado un nuevo método de tratamiento hidrotermal, en el que se usa la radiación de microondas como fuente de energía; con este método se consigue una cristalinidad similar a la alcanzada con el tratamiento hidrotermal convencional y un tamaño de partícula menor, lo que hace que el área superficial sea más elevada, en un tiempo considerablemente menor, lo que supone un ahorro de tiempo y energía [73], [74], [75], [76].

4.1.5.1.9. Deposición Electroquímica

Por electrodeposición se obtienen las películas HTs de los diferentes metales divalentes y trivalentes usando un electrodo de trabajo en un montaje de 3 electrodos convencional que contiene un baño con la mezcla de los nitratos metálicos correspondientes. Así se han obtenido películas de Ni-Al, Ni-Cr, Ni-Fe. Este método implica una reducción eléctricamente inducida de los iones NO_3^- para producir iones OH^- en el electrodo de trabajo con un incremento consecuente en el pH local, lo que resulta en precipitación de la película de HT. El interés en este método radica en el hecho de que hace posible la deposición directa con buena adhesión de las películas de HTs a los substratos metálicos con control relativo del espesor, morfología y densidad de la película [35].

4.1.5.1.10 Crecimiento de películas "in situ"

En este caso, los 2 cationes son suministrados por un sustrato. El sustrato actúa como la fuente de los reactivos metálicos y como agente de sacrificio para la película que comienza a crecer. Un agente de sacrificio es un donador de electrones o colector de huecos (h^+). Este método es más simple que la electrodeposición porque solo requiere la inmersión del sustrato en una solución acuosa de la otra sal metálica y una base para controlar el pH. Adicionalmente, facilita la deposición de la película de HT en cualquier superficie y provee una delgada capa del metal reactante que cubre la superficie. Aún más importante es, que la superficie puede ser modelada para formar tarjetas de circuitos con 'pads y tracks' a la vez que crece la HT, lo cual puede ser útil para artefactos y detectores integrados [35].

4.1.5.1.11 Radiación de Microondas

En el tratamiento convencional, la energía se transfiere al material a través de conducción, convección y radiación del calor de la superficie del material, mientras que la energía microondas se transfiere directamente a los materiales mediante interacción con el campo electromagnético [77]. Es una alternativa que proporciona energía térmica a una reacción con ventajas como ahorro de energía y tiempo, generación de menos subproductos, optimización de rendimientos, menor número de pasos, etc., que la hacen compatible con los principios de la química verde. Con ésta, se produce una reducción considerable de la T de reacción y del tiempo de procesado lo que provoca un efecto secundario positivo ya que, generalmente, se reduce de manera eficiente el crecimiento de las partículas durante la reacción y el tamaño de dichas partículas [78], [79], [71]. Esto no solo es interesante en aplicaciones potenciales de materiales nanométricos debido a sus nuevas funcionalidades, sino que también facilita el estudio de los aspectos fundamentales de la física de la materia condensada en nano-escala. Además, se producen mejoras cuantitativas en las propiedades de los materiales e interesantes morfologías.

La preparación de óxidos sólidos por microondas está limitada a la obtención de composiciones simples (óxidos ternarios), pero la posibilidad de combinar las microondas con otros métodos tales como la síntesis hidrotérmica, el método sol-gel, o combustión permiten un mejor control estequiométrico de fases más complejas. En particular, la combinación del calentamiento por microondas con la síntesis solvotérmica puede dar lugar a fases metaestables y nuevas morfologías [61], [71] [78].

4.2 Materiales Semiconductores (SC)

En general, los semiconductores son materiales, inorgánicos u orgánicos, que tienen la capacidad de controlar su conducción dependiendo de la estructura química, la T, la iluminación y la presencia de dopantes. El nombre semiconductor proviene del hecho de que estos materiales tienen una conductividad eléctrica entre la de un metal, como cobre, oro, etc. y un aislante, como el vidrio. Tienen una brecha de energía inferior a 4eV. En física del estado sólido, este intervalo de energía o intervalo de banda es un rango de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción donde estados electrónicos están prohibidos [80]. No similar a metales, los cuales tienen un continuo de estados electrónicos, los semiconductores tienen una brecha energética, la cual, se extiende desde la parte superior de la banda de valencia hacia la parte inferior de la banda de conducción y es llamado salto de banda prohibida (band gap, BG siglas en Inglés, figura 4).

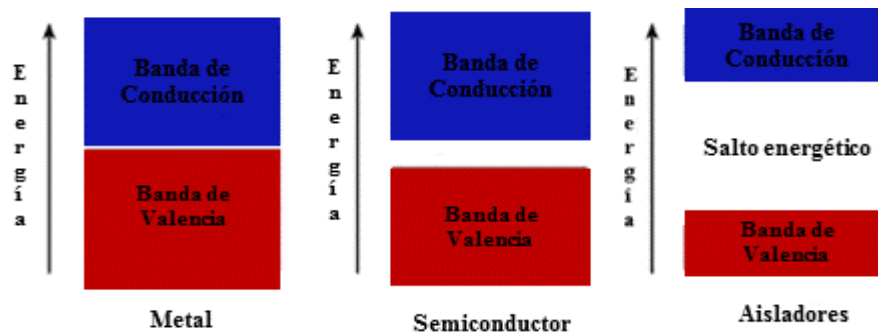


Figura 4. Ilustración de estados electrónicos en metales, SC y aisladores.

La integración de estructura electrónica, absorción de luz, transporte de carga y tiempos de vida excitados, permite la aplicación de SC como fotocatalizadores [81]. Un semiconductor apropiado para fotocatalisis heterogénea debe tener las siguientes características: una banda de energía apropiada (rango de 1.7 – 3.2 eV), eficiente absorción de luz, alta movilidad de portadores, precisa posición de los bordes de la banda prohibida que supere los potenciales rédox del H₂O, no tóxicos y

químicamente estables [82]. Los factores que determinan las propiedades electrónicas y ópticas de los SC son:

a) Composición química y estructura cristalográfica: determinan la magnitud y el tipo de salto energético y la masa efectiva de los portadores. b) Las dimensiones del SC c) La presencia de impurezas (dopantes) o defectos en el BG del semiconductor [81], [83], [84].

Los SC a T suficientemente bajas, son aislantes y a T elevadas o con cualquier otro método de aporte energético externo, conductores (Figura 4). En una amplia gama de Ts los semiconductores más característicos, presentan una conducción eléctrica por medio de electrones que están presentes sólo a causa del material cristalino que se considere, y no a causa de la presencia de elementos extraños o impurezas. A este tipo de conducción se le denomina conducción intrínseca. En algunos cristales, los átomos están unidos entre sí por enlaces covalentes; si se eleva la T, la energía que se aporta es capaz de romper algún enlace haciendo que se pierda alguno de los electrones que lo formaban. Si la energía aportada es suficiente, el electrón pasará de la banda de valencia a la de conducción, saltando el nivel energético [85], [86], [87].

La estructura de banda de los semiconductores es caracterizada por una serie de niveles energéticamente espaciados y está relacionada a enlaces covalentes entre los átomos que componen el cristal (banda de valencia) y otra serie de niveles energéticamente similares y espacialmente difusos a energías más altas asociadas a la conducción a nivel macromolecular (banda de conducción) [83], [88]; ver figura 5. La fotoexcitación con luz, origina vacancias electrónicas o huecos (h^+) en el borde de la banda de valencia. Un h^+ se describe físicamente como una vacancia electrónica altamente localizada en el enrejado cristalino de una partícula SC irradiada. Este h^+ puede ser identificado como una entidad química: puede ser un radical $O^{\cdot-}$ del enrejado cristalino o un

radical $\cdot\text{OH}$ asociado a la superficie en un óxido metálico o un radical S^- o $\cdot\text{SH}$ en la subestructura o superficie de un calcogenuro metálico. Este h^+ puede iniciar transferencia electrónica interfacial u otras reacciones químicas con adsorbatos o con radicales $\cdot\text{OH}$ enlazados a la superficie y posteriormente difundirse al interior del solvente. Frecuentemente, la reacción del h^+ con el sustrato es la que tiene lugar y constituye el paso determinante de la velocidad [89], [90], [91], [92].

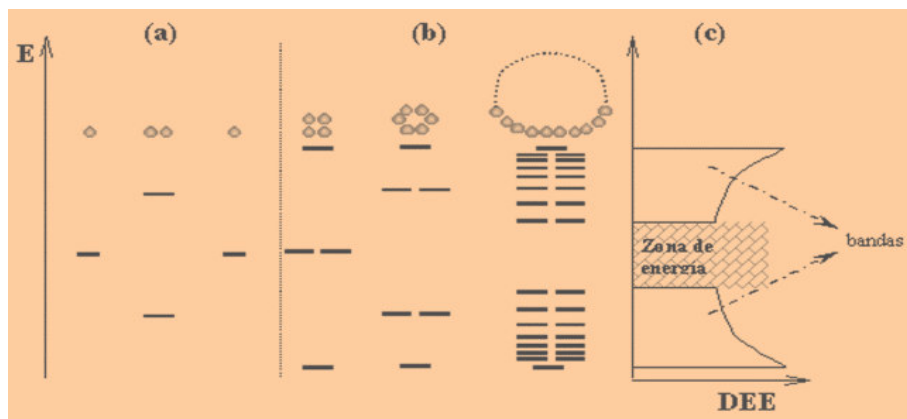
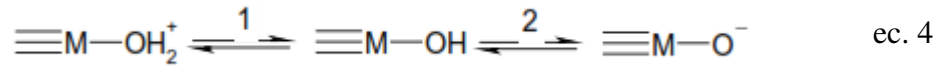


Figura 5. Formación de la estructura de bandas. Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos. a) orbitales moleculares resultantes del solapamiento de 2 átomos, cada uno con único orbital atómico. b) cadenas de 4, 6 y n átomos. c) densidad de estados de energía y como resultado la estructura de bandas para una cadena de átomos. **DEE**: densidad de estados de energía [83].

4.2.1 Óxidos Mixtos SC

Un óxido se puede definir según su electronegatividad (χ) y su dureza química (η). Esta última se define para el caso de elementos representativos, como la diferencia energética entre la parte inferior de un orbital metálico vacío ns^0 (banda de conducción) y la parte superior de un orbital lleno en el átomo de oxígeno $2p^6$ (banda de valencia). Los óxidos pueden ser ácidos, básicos y neutros. Un óxido ácido fuerte posee una η y χ baja. La basicidad de un anión es función de la acidez del catión al que está unido, el cual, induce su polarización. De ésta forma, los aniones poseen diferente

fuerza básica dependiendo del contra-ión. La química superficial de los óxidos está gobernada por interacciones ácido-base [9], [93], [94]. El comportamiento ácido-base de grupos hidroxilo superficiales se interpreta como:



El número 1 en ec. 4 corresponde al equilibrio en condiciones ácidas y el 2 al equilibrio en condiciones básicas. La acidez de los óxidos se relaciona con la electronegatividad del catión. Cuanto más electronegativo sea, más ácido es el óxido. Adicionalmente, el comportamiento ácido de los cationes depende del radio iónico y la electronegatividad, mientras que las propiedades básicas se relacionan con el grado de covalencia de los compuestos [95], [96], [13]. Así, el MgO se clasifica como básico, mientras que Al₂O₃ y Fe₂O₃ son ácidos.

La actividad de un semiconductor fotocatalítico es determinada por la cristalinidad, tamaño del cristal, tamaño de partícula, cantidad e identidad de defectos y grupos hidróxido superficiales, los cuales, dependen de su síntesis [89], [97].

La síntesis de SC puede resultar en irregularidades en el seno y superficie del material y esas irregularidades están asociadas a estados electrónicos superficiales, los cuales, difieren en su energía de las bandas de energía presentes en el seno del material. Esos estados energéticos pueden actuar como trampas de recombinación del hueco-electrón. Por calcinación de las HTs sintetizadas se obtienen los óxidos mixtos con propiedades básicas. Las partículas de un SC tienen una alta densidad de defectos en su red cristalina, normalmente en su superficie y la naturaleza de éstos defectos locales depende fuertemente de los métodos de síntesis empleados y en muchos casos subsisten como transportadores de los portadores libres de carga. Por encima de la excitación óptica, existe alta

probabilidad de que los portadores libres de carga sean rápidamente atrapados en los defectos [98], [99].

4.2.2 Modificación de Semiconductores (SC)

El desarrollo de SC no sería posible si no se tuviese la libertad de agregar al material puro, cantidades pequeñas de sustancias que actúen como dopantes (impurezas) y que añadan niveles intermedios a la estructura electrónica. De esta forma es posible crear SC que presenten conductividad extrínseca para una gama de T. Este resultado no puede lograrse sin más que añadir o quitar electrones al material puro original, ya que esto destruiría la neutralidad eléctrica del cristal. En cambio, podemos sustituir algunos de los átomos del SC original por otros diferentes que tengan un electrón de valencia de más o de menos [100].

Al elegir un átomo que tenga un electrón de valencia en exceso, este no ejercerá función alguna en el enlace y la energía requerida para liberarlo será mucho menor de la que haría falta para romper el enlace y liberar algún otro electrón. Es importante destacar, que el ion positivo que queda tiene alrededor suyo el mismo número de electrones que cualquiera de los átomos del SC original. Se trata, por lo tanto, de un electrón ligado. La propiedad que tienen de proveer un electrón libre al cristal sin crear un hueco al mismo tiempo ha hecho que se les denomine dopantes tipo "n", porque conducen la corriente principalmente mediante electrones de conducción, y es obviamente, de carácter negativo. En el caso, en que el material añada huecos sin añadir electrones de conducción correspondientes, se dice que es "tipo p", por cuanto la conducción es por huecos de carácter positivo. Por lo tanto, se tendrá que los huecos son los portadores mayoritarios en el material "tipo p", y los portadores minoritarios en el semiconductor "tipo n" [101].

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, cuando se sustituye un átomo por otro de carácter donador se está introduciendo al mismo tiempo un nivel de energía próximo al de la banda de conducción. De forma semejante cuando se dopa o introducen impurezas aceptadoras se están introduciendo niveles de energía próximos a la banda de valencia, (figura 6). Hay que tener en cuenta que lo que se está introduciendo en ambos casos es un nivel de energía y no una banda porque el número de átomos de impurezas es muy pequeño o dicho de otro modo, los átomos están tan separados que no existe interacción entre ellos [102], [103].

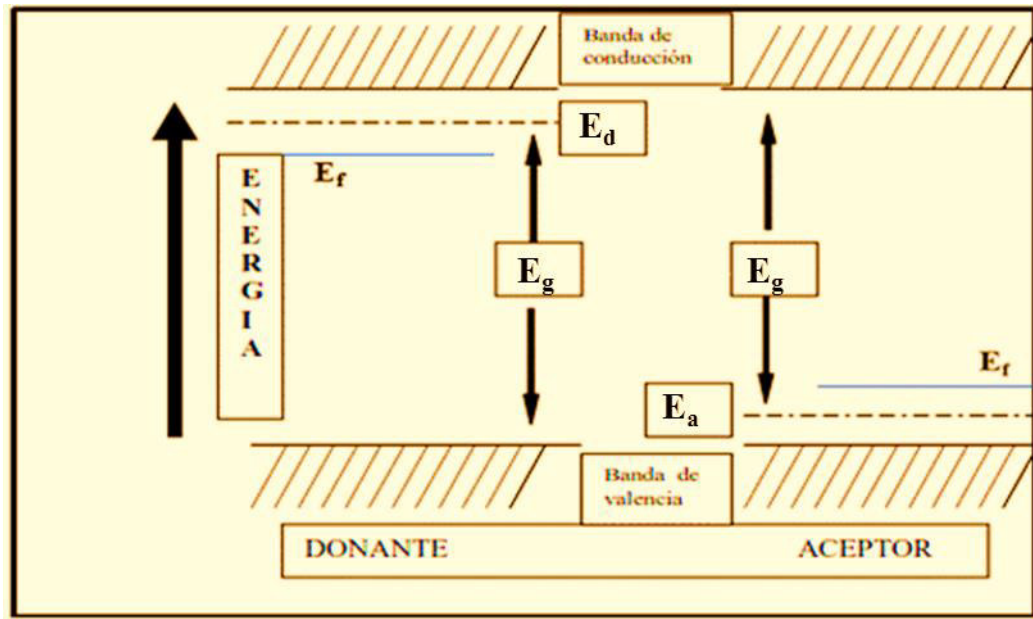


Figura 6. Situación de las bandas para un donante y un aceptor. E_a significa energía de los niveles localizados vacíos del átomo aceptor de energía próxima a la energía de la BV. E_d es la energía de los e^- en exceso de los átomos dadores. La posición relativa del nivel de Fermi E_f (potencial químico de los portadores de carga), depende de la concentración de e^- y h^+ , es decir del dopaje del SC [101].

Existen diferentes estrategias para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico por medio de modificaciones al SC [101], [104], [105], [106], entre ellas tenemos:

- a) Empleo de semiconductores acoplados: la iluminación y las interacciones entre ellos aumentan la eficiencia en el proceso de transporte de carga.

- b) Empleo de fotocatalizadores soportados o modificados superficialmente: tiene el objetivo de separar reacciones anódicas y catódicas disminuyendo así la velocidad del proceso de recombinación del par $h^+_{(BV)}/e^-_{(BC)}$.
- c) Modificación por dopaje del semiconductor: ésta incluye el dopaje con heterocaciones o nanopartículas para ampliar su respuesta a mayores rangos de λ y/o incrementar la eficiencia en la separación del par $h^+_{(BV)}/e^-_{(BC)}$.
- d) Síntesis de Nanocompositos: son sistemas híbridos o mixtos semiconductores/semiconductores o metal/semiconductores en los que al menos, una de las dimensiones de las fases se encuentra dentro del rango nanométrico. A la hora de sintetizar un nanocomposito, se pueden seguir los siguientes pasos:
 1. Dispersar las partículas de un componente en una matriz continua (soporte).
 2. Disponer los componentes en forma de capas apiladas
 3. Recubrir las partículas de un componente con las del otro
 4. Contactar (sin recubrir) las partículas de un componente con las del otro

En el caso de compositos semiconductor/semiconductor, para el caso de partículas recubiertas, se suele emplear nanopartículas de banda prohibida ancha recubiertas con nanopartículas de menor banda prohibida. Esto pasiva la superficie de la nanopartícula basal e incrementa sus propiedades de emisión de luz (núcleo-coraza o core-shell). Cuando se fotogeneran los electrones y huecos, se pueden confinar en una misma partícula o en ambas, dependiendo de la energética interfacial; si el hueco es confinado en la partícula basal y el electrón se deslocaliza para ambas nanopartículas, el sistema tendrá una fotoelectroquímica adicional. Desde el punto de vista de la fotocatalisis, se ha probado que el uso de compositos semiconductor/semiconductor mejora la fotoactividad. El acoplamiento de los 2 SC permitirá incrementar la separación de carga y en consecuencia el rendimiento cuántico global del proceso. Adicional a esto último, también permitirá extender el rango de energías de fotoexcitación del sistema, debido a los diferentes valores de banda prohibida de los SC.

Otra forma, es la modificación superficial mediante el depósito de metales nobles, normalmente Au, Pt, Ag, o Ir. Se trata de otro composito, en el que una de las fases es metálica y la otra semiconductor. El depósito metálico favorece un incremento en la velocidad de transferencia de carga hacia moléculas adsorbidas o en solución. También se puede extender la absorción del óxido hacia el visible debido a los plasmones superficiales de las nanopartículas depositadas.

Dentro de éstas estrategias, la tercera puede inducir modificaciones a nivel estructural y/o electrónico en el semiconductor, con estabilización de fases activas y favorecer la presencia de defectos estructurales en la red provocados al introducir heterocaciones o al modificar el tamaño de la

partícula cristalina. Estas modificaciones pueden proporcionar importantes mejoras del comportamiento fotocatalítico del material. Además, la presencia de un catión (dopante) en el seno de la red puede favorecer la actividad catalítica mediante la disminución en la velocidad del proceso de recombinación de carga y al mismo tiempo potenciar los procesos fotocatalíticos en la superficie metálica. Las especies dopantes generan niveles intermedios de energía en la banda prohibida del SC principal, logrando una disminución de ésta, al superponer sus niveles energéticos con los de dicho SC. Se han reportado que semiconductores acoplados y/u óxidos dopados con metales de transición y no-metales favorecen la ampliación de la zona de banda prohibida a la región visible [83], [84], [104].

El uso de dopaje con nanopartículas es con el fin de extender la fotorespuesta a un rango más amplio de λ y/o retardar la recombinación de los portadores de carga fotogenerados por mayor eficiencia en la separación del excitón. Algunos casos de modificación de SC por acople para la remediación de contaminantes orgánicos se han reportado, como la degradación de trinitrotolueno (TNT), fenol y sus derivados [107], [108], [109].

Por otra parte, en los SC acoplados hay 2 principales configuraciones: heteroestructuras SC acopladas y revestidas. Mientras que, el mecanismo de separación de cargas en SC acoplados y revestidos es similar, la transferencia de carga interfacial es diferente. En un SC acoplado (fig. 7a), las partículas están en contacto una con la otra y los h^+ y e^- están disponibles para reacciones de oxidación o reducción sobre la superficie de las diferentes partículas. En SC revestidos con estructura de núcleo-capa externa, toma lugar una rectificación de carga y solo uno de los portadores está accesible en la superficie (fig. 7b); el otro portador de carga es atrapado en el interior del SC [110], [111].

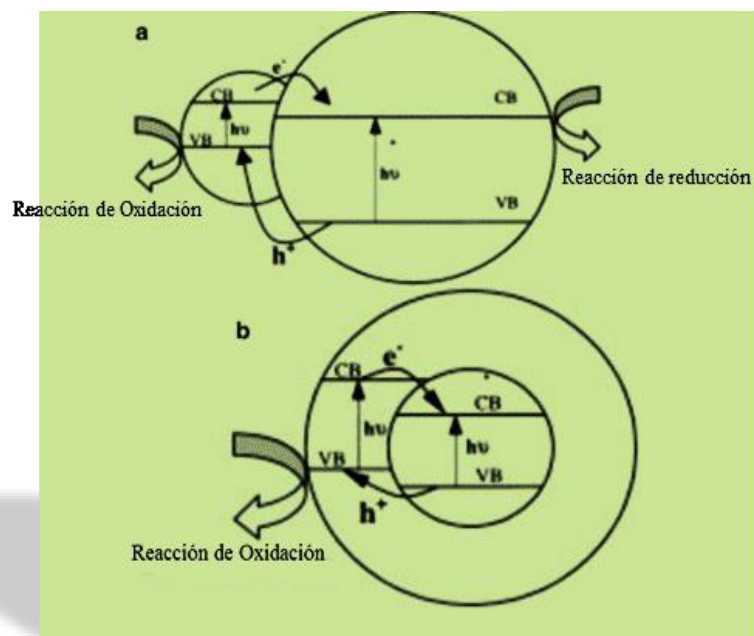


Figura 7. Separación de carga fotoinducida en estructura de SCs. a) acoplado b) nanocristales SC revestidos [84].

Serpone y col., reportaron la oxidación fotocatalítica de fenol, 2-clorofenol y pentaclorofenol con el nanocompuesto de CdS-TiO₂. Por un factor de 2, se incrementó la velocidad de degradación de fenol cuando el CdS-TiO₂ fue usado en vez de TiO₂ o CdS separadamente y propusieron un mecanismo similar a la reducción de trinitrotolueno (TNT) en condiciones anaerobias. En este caso, los electrones atrapados en el TiO₂ fueron colectados por el O para producir el anión radical superóxido, conduciendo a huecos que reaccionaron con el sustrato orgánico. Análogo comportamiento fue observado con CdS-WS₂. El éxito de este fotocatalizador fue debido a diferencias energéticas entre los bordes de la banda de conducción que promueven transferencia de electrones interpartícula [112], [113].

4.3 Nanopartículas de Hierro Cerovalente (nZVI)

Partículas de materiales semiconductores en el rango de nanómetros han sido objeto de mucha investigación en las últimas décadas. Estas frecuentemente se refieren como nanopartículas y suministran nuevas oportunidades en remediación ambiental, atribuidas a su baja relación de área superficial/volumen, efectos de tamaño cuántico y habilidad para cambiar sus propiedades superficiales a través de modificaciones moleculares [114]. Así, la fotorespuesta de SC de amplio BG puede ser extendido al visible por acople a un segundo SC o por la unión covalente de una molécula de colorante (sensitización). Además, los electrones en la banda de conducción del SC pueden ser usados para mantener un estado redox deseado y la modificación superficial puede también incrementar la estabilidad de los materiales y la reactividad. Gran parte de la fotocatalisis ambiental se produce con portadores atrapados, más que con electrones de la banda de conducción o huecos de la banda de valencia y el proceso de atrape, separa cargas e incrementa el tiempo de vida de equivalentes oxidantes y reductores, lo que conduce a un aumento en eliminación de contaminantes [115], [116].

El tamaño de las partículas es también importante en relación con el radio excitónico del material. El espectro óptico de muchos semiconductores nanocristalinos muestra un desplazamiento hacia el azul (hipsocrómico) así como el tamaño de la partícula disminuye. Los portadores de carga en las nanopartículas (NP) están confinados en 3 dimensiones y ocurren efectos debido al confinamiento cuántico. El par e^-h^+ es tal que la interacción coulombica es significativa y ello implica un estado de energía cinética más alta que en el seno del sólido. El efecto causa que la banda continua del sólido se desdoble en niveles cuantizados discretos y que la energía de banda prohibida aumente [117], [118], [119]. Una de las ventajas que presentan los materiales nanocristalinos es que,

por razones puramente geométricas, una mayor porción de los átomos que componen el sólido se encuentra en posiciones superficiales, por lo que son atractivos para catálisis.

Las nanopartículas de Fe^0 están compuestas de un núcleo, el cual, consiste principalmente de Fe metálico o cerovalente altamente poroso con una delgada cubierta externa formada por oxi-hidróxido de Fe (FeOOH) dependiendo de las condiciones durante su síntesis (figura 8). Las aplicaciones de Fe^0 cerovalente están basadas en propiedades electrodonoras, alta área superficial, semiconductividad y otras que favorecen la cinética de degradación en comparación con el seno del material [120], [121]. Adicionalmente, efectos sinérgicos en nanopartículas bimetálicas debido a intensificación de las interacciones electrónicas así como propiedades morfológicas y estructurales suman a su mejor actividad de degradación [122], [123], [124], [125].

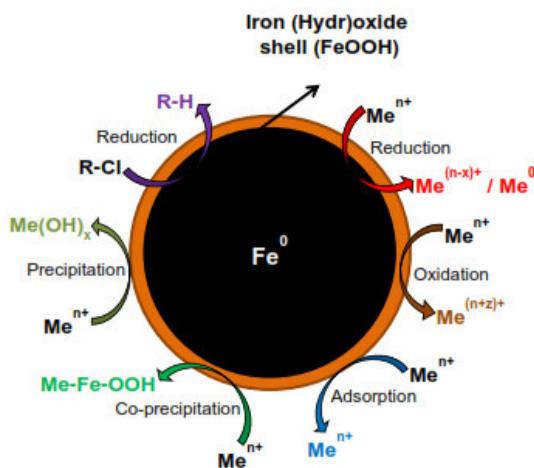


Figura 8. Modelo de Núcleo-Capa Externa de nZVI, describiendo los varios mecanismos para la remoción de contaminantes [81].

4.3.1 Estructura de las nZVI

Las nZVI tienen un tamaño menor que 100 nm en diámetro. En medio acuoso, reaccionan con H_2O para formar una capa externa de oxi-(hidróxido) de Fe . Como resultado, las nZVI tienen una estructura de núcleo -coraza (figura 8 y 9), la cual, puede diferir en tamaño, área superficial, grado de

cristalinidad y espesor o composición de la capa de óxido [121]. La capa externa de oxi-hidróxido distorsionada y delgada, permite la transferencia de e⁻ desde el metal a la superficie: i) directamente a través de defectos como huecos de alfiler u hoyos; ii) indirectamente vía la banda de conducción del óxido, impurezas o bandas localizadas y iii) por Fe⁺² estructural o adsorbido. Sumado a esto, la capa externa de oxi-hidróxido puede actuar como un eficiente adsorbente para contaminantes.

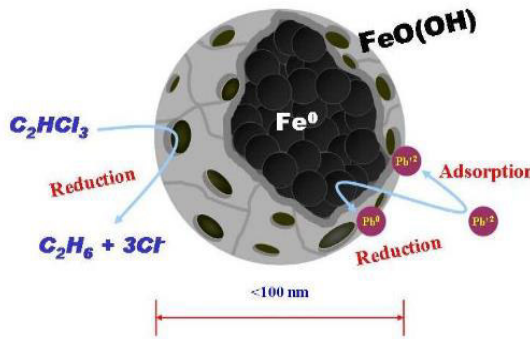


Figura 9. Visión 3D de nZVI. Obsérvese la porosidad de las nZVI. Son potencialmente benignas al ambiente y transformadas en Fe₃O₄ y Fe₂O₃ que abundan en la tierra [116].

4.3.2 Factores que Afectan la Reactividad de las nZVI

Adicional al grado de cristalinidad del núcleo de Fe⁰, la reactividad de nZVI se ve afectada por el área superficial, longevidad, pH de la fase acuosa, estabilizadores, concentración de contaminantes [120].

- Área superficial:** El área superficial de nZVI estabilizadas pueden ser mayores de 40 m²/g y para las no-estabilizadas pueden estar entre 15-35 m²/g. La presencia de un número más grande de sitios reactivos en nZVI al compararla con micro-ZVI, resulta en reactividad superior [127], [128], [129].
- Longevidad:** cuando la nZVI es expuesta al H₂O varios procesos ocurren. La capa de oxi-hidróxido original puede romperse por reacción con H₂O o autorreducción (reducción de la capa externa por Fe⁰ subyacente), así el Fe⁰ frescamente descubierto se oxida, teniendo aceptores de e⁻ en el agua, que se reducen. Además, las partículas pueden agregarse y una nueva capa de óxido de valencia mixta (Fe⁺² – Fe⁺³) formarse. La longevidad y oxidación resulta en pérdida de Fe⁰

disminuyendo los equivalentes reductores disponibles para reaccionar con el contaminante objetivo [130], [131].

- c) **Potencial de Hidrogeno (pH):** fuertemente influencia las reacciones redox que ocurren en la superficie nZVI por corrosión acelerada a bajo pH. (ec. 5)



y pasivación de la superficie de Fe a pH alto a través de la formación de oxi-hidróxido de Fe. La oxidación de Fe^0 en sistemas acuosos libera iones OH^- , que incrementan el pH del sistema (>8) [132], [133] como mostrado en la ec. 6.



Numerosos estudios han reportado un incremento en velocidades de reacción con disminución del pH en la deshalogenación reductiva de compuestos clorados. Esto puede ser atribuido a una mayor disponibilidad de e^- desde el núcleo de Fe^0 debido a disolución de la capa externa a pH bajo. El pH no solo afecta la velocidad sino también la trayectoria de reacción. A pH menor que 2 no tenemos nanopartículas. Así, las características de la capa externa de nZVI puede ser afectada por el pH. Liu y Lowry [134], sugirieron que diferentes fases pueden existir sobre la partícula a diferentes pH. Song y Carraway [135] propusieron que nZVI provenientes de reducción con borohidruro, están menos pasivadas que las micro-ZVI, debido a un menor efecto del pH en la constante de velocidad de reacción.

- d) **Estabilizadores:** diferentes sustancias (cubiertas) han sido usadas para estabilizar las nZVI. Esas cubiertas incluyen la goma guar, carboximetilcelulosa (CMC), sulfonato de poliestireno (PSS) y polimetilmetacrilato (PMMA), ácido poliacrílico (PAA), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), las cuales, se han aplicados de manera post-síntesis e in -situ, durante la síntesis de nZVI [123], [136], [137], [138], [139], [140], [141].

4.3.3 nZVI y su Encubrimiento con Polímeros

La literatura ha mostrado que con la estabilización post-síntesis, la reactividad usualmente se ve disminuida, mientras que, con el concepto in-situ, se mejora la reactividad y significativamente se eleva el área superficial [137] [141], [142], [143], [144]. El estabilizador incrementa la dispersión o reduce la aglomeración de nanopartículas a través de a) repulsiones electrostáticas (puesto que la adsorción de moléculas estabilizantes cargadas al metal resulta en un incremento de la doble capa eléctrica, lo que incrementa las repulsiones electrostáticas entre las partículas inmovilizadas) b) Incremento del impedimento estérico (la cubierta metálica constituida por estabilizadores estéricamente voluminoso, tales como polímeros impiden la atracción entre las partículas. Adicional a debilitar la interacción física, el encapsulamiento de nanopartículas con estabilizadores selectos puede también pasivar la reactividad superficial del medio circundante, como de la presencia de O₂ y H₂O. Aunque el efecto pasivante superficial de la reactividad puede también inhibir reacciones con los contaminantes, la reactividad neta puede ser sustancial debido a la significativa reducción en tamaño e incremento en área superficial por la estabilización [145], [146].

4.3.4 Métodos de Síntesis de nZVI encapsuladas/no encapsuladas.

La síntesis de nanopartículas se puede clasificar en 1) granular o microescala y 2) crecimiento nanoestructural (ésta última, consistente en la generación de nanopartículas por reacciones químicas y/o por medios mecánicos como la molienda, métodos químicos como grabado con ácido, y deposición de vapor químico (CVD) [147]. La segunda, involucra la nanoconstrucción de átomo por átomo o molécula por molécula vía síntesis química en fase gaseosa o en solución y es el enfoque más popular en la síntesis de nanopartículas [148]. Así, las nZVI han sido fabricadas por métodos

electroquímicos, reducción con H_2 gaseoso a elevada T, dispersión en vacío, deposición de vapor químico, descomposición de pentacarbonilo de Fe en solventes orgánicos o en Ar, por método sonoquímicos, entre otros [147], [149]. Varios investigadores han preparado nZVI por reducción de una sal de Fe^{+2} con $NaBH_4$ y una vez obtenidas son almacenadas en etanol 95 % y 4 °C [150], [151]. Por su parte He and Zhao [141] en el 2007, reportaron la síntesis de nZVI estabilizadas con carboximetilcelulosa (CMC) como pre-aglomerante, burbujeando las soluciones con N_2 con el sistema bajo condiciones anóxicas a través de vacío. Huang y col.[140] sintetizaron e inmovilizaron nZVI diseñando multicapas polielectrolíticas que servían como nano-reactores para la síntesis e inmovilización simultánea de la nanopartícula inorgánica. En este caso de síntesis in-situ, usando polielectrolitos como el ácido poliacrílico (PAA), nano-reactores son formados a nivel molecular, dentro de los límites de grupos funcionales de ácido carboxílico que se unen a los cationes metálicos en solución acuosa.

El principal obstáculo en la preparación de nZVI, es su tendencia a agregarse para formar partículas de mayor tamaño, reduciendo así su elevada área superficial. La química coloidal de estas nanopartículas es tal que tienden a aglomerarse y adherirse a su superficie. Así que, en varios casos la síntesis se realiza en presencia de estabilizadores tipo resinas poliméricas para prevenir la aglomeración, inclusive con el método de reducción de sales de Fe.

En este estudio, realizaremos la síntesis de nanopartículas con estabilización, buscando el menor tamaño e incrementar su área superficial, en presencia de una matriz estabilizante de ácido poliacrílico (PAA) para generar un compuesto, o material compuesto. Utilizaremos un medio de reducción con borohidruro debido a su rápida cinética con iones metálicos que a T de laboratorio mantendría la integridad de la interacción entre el polímero y los iones metálicos.

El hierro metálico actúa como una fuente de electrones y la capa de óxido (Fe_xO_y) facilita la sorción de contaminantes mientras se asegura la transferencia de electrones desde la cubierta metálica hasta el contaminante objetivo y así, intervienen en el mecanismo de reacción [152], [153], [154]. El tamaño de las partículas está inversamente relacionado con la reactividad, la movilidad en el medio y el potencial redox electrón-hueco para reacciones fotoquímicas selectivas debido a efectos de tamaño cuántico y a su relación grande área-a-volumen, lo cual, intensifica la densidad de los sitios de adsorción y catálisis [119], [155]. Por ende, es importante obtener nanopartículas bajo 100 nm con una distribución de tamaño estrecha y alta área superficial para asegurar un producto efectivo en la eliminación fotocatalítica del contaminante. Control de tamaño de partícula y estabilidad sin comprometer el propósito de uso (tales como remoción de contaminantes, dosificación de drogas, fotocatalisis, Imágenes de Resonancia Magnética (MRI), etc.), son cruciales para atender el uso al que se destinará. Por lo tanto, estrategias para controlar el tamaño favorecerán aplicaciones más efectivas de nZVI [141], [156], [157], [158].

Entre otros factores, un aspecto difícil en la síntesis de nanopartículas es la agregación, la cual, puede ser disminuida a través de modificación superficial de la nZVI con dispersantes, surfactantes e incluyendo polímeros [152], [159], [160], [161], [162]. Polímeros tipo polielectrolito tal como el ácido poliacrílico (PAA), imparten carga superficial negativa a la nZVI y proveen una doble capa electrostática y repulsión electrostérica [140], [160], [163], [164], [165]. El ácido poliacrílico tiene propiedades deseables para fotocatalisis en medio acuoso tal como hidrofiliidad, transparencia, resistencia, estabilidad fotoquímica y mecánica [166], [167], [168], [169], [170]. Además, polielectrolitos como el PAA son muy sensibles al pH. A bajo pH, la estructura de sus cadenas no cambia. Aunque a pH más altos, el PAA está completamente cargado o disociado [164], [165],

[171], [172]. Adicionalmente, las propiedades finales de los nanocompositos dependen no solo de la estructura química y relación de los componentes sino también de la configuración física del estabilizante, lo cual, es afectado por su peso molecular, tamaño, forma y grado de dispersión de la partícula formada en el medio, que también alteran su uso práctico [155], [157], [164], [173], [174]. Kaczmarik. H. y col. [170] reportaron los efectos del tipo de estabilizante en las propiedades fisicoquímicas del nanocomposito ácido poliacrílico/Ag; sin embargo, ellos no analizaron la influencia del peso molecular (PM) del PAA. Recientemente, Sánchez L.M. y col. [175] investigaron los efectos del cambio en el peso molecular del PAA en el tamaño de partículas de óxido de hierro magnético. Ellos encontraron que, así como el PM incrementaba, el tamaño de las partículas disminuía y su distribución pasaba a ser más estrecha. En 2018, Song Y.L. y col. [157] realizaron 3 síntesis hidrotermales diferentes (180°C) de óxido de hierro (magnetita, Fe_3O_4) acoplada con PAA de diferente PM y estudiaron la distribución de tamaño por Dispersión de Luz Dinámica (DLD). Ellos observaron la tendencia de disminución en tamaño de partícula y cristalinidad cuando el PM del dispersante incrementaba y atribuyeron esto al arreglo espacial de las cadenas de PAA alrededor de la partícula que pudo favorecer o inhibir el crecimiento cristalino.

4.3.5 Híbridos con HTs

Varias HTs han sido modificados con especies metálicas adicionales, bien sea: a) sobre la superficie de las HTs (habilidad de adsorción) o b) en la capa de la brucita (habilidad de intercambio catiónico) o c) dentro del espacio interlaminar (habilidad de intercambio aniónico) para modificar los catalizadores. Los de tipo a, pueden ser preparados por inmovilización usando una solución de sales metálicas (o clústeres metálicos) con la HT vía adsorción. Los de tipo b pueden ser obtenidos por adición de compuestos metálicos a una solución que contenga los iones M^{+2} y M^{+3} durante la síntesis

de la HT. Junto con M^{+2} y M^{+3} , cationes metálicos son incorporados en la capa de la brucita. Tipo c, pueden ser obtenidos por reacción de intercambio aniónico.

Modificaciones con HTs se prestan para obtener sólidos interesantes desde el punto de vista de la fotocatalisis puesto que usualmente resultan en rangos de banda prohibida corta, lo cual, implica energías bajas que yacen en la región visible del espectro, lo que conllevaría a que procesos como la fotocatalisis usen la luz solar más eficientemente. Adicionalmente, las HTs son arcillas aniónicas de alta estabilidad, bajo costo, estructuras flexibles por efecto memoria, buena capacidad adsorbtiva y uso como soportes. No obstante, presentan una baja eficiencia ante irradiación con luz visible y una alta recombinación del par $e-h^+$. En aras de mejorar esto, diferentes investigadores han probado el acople de estas HTs con semiconductores y/o elementos dopantes que disminuyan la recombinación del excitón e incrementen la eficiencia fotocatalítica.

5 Capítulo II. Revisión Bibliográfica

5.1 Revisión Bibliográfica de HTs ZnAl y CuAl

El método de coprecipitación ha sido el más usado por varios investigadores, desde aproximadamente 1942 por Feitknecht, W. [4]. Una desventaja del método de coprecipitación en algunos casos es que, independientemente de la velocidad de agitación, el valor de pH instantáneo es variable en diferentes partes de la suspensión, por lo tanto, es difícil obtener HTs de alta cristalinidad [19], [44], [176]. A través de este método, pueden obtenerse óxidos mixtos con alta dispersión metálica, estabilidad en contra de sinterización y en muchos casos, áreas superficiales grandes. No obstante, algunos investigadores han introducido pequeñas variaciones a este método que en parte han superado los inconvenientes [57].

Varios investigadores insisten que la HT de CuAl es muy difícil de obtener debido al efecto Jahn Teller en el ion de Cu^{+2} . Alejandre y col. (1999) [25], aludieron que todos los metales divalentes de Mg^{+2} a Mn^{+2} forman HTs excepto el Cu^{+2} , el cual forma HTs sólo cuando está mezclado con otros iones bivalentes como en una HT terciaria. Alejandre y col. [25] intentaron obtener HTs de CuAl y la adquirieron con características difractográficas medianamente definidas. Su método fue diferente al de Yamaoka y col. [16] porque usaron trietilamina como agente precipitante. Otros métodos se han publicado como el de Herman. R.G. y col. [177] (1979) con el que se obtiene una HT de CuAl amorfa a partir de la descomposición de un complejo amoniacal de Cu sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La coprecipitación a pH constante y variable de mezclas de nitratos metálicos usando soluciones de $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ o $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$, proveen un pH que favorece la precipitación de Cu como un hidroxicarbonato. Usualmente, si no se usa un pH adecuado, se generan mezclas con otras fases como malachita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$), gerhardtita ($\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$), juangodoyita ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$) u otras fases oxidadas. En 1986, Reichle y col. [10], reportaron la formación de HTs CuAl- CO_3 cuando un gel es obtenido usando una solución de bicarbonato como el precipitante y alta T.

Otros investigadores han usado el mismo método de coprecipitación, tal como Bastianini y Col. [178], Fa. X. y Col., Cheng Y. y Col. [179], Theiss. F.L. [180], Jitianu. M. y Col. [72], Gastuche M.C. y Col. [181],

Taylor R.M. [63], sintetizó compuestos tipo hidrotalcitas por hidrólisis de una solución comenzando con un hidróxido precipitado y completamente hidrolizado de un segundo catión metálico. Esta técnica fue más rápida en la formación de esos compuestos que con síntesis previas

porque estuvo basada en una hidrólisis inducida donde el catión completamente hidrolizado causó la hidrólisis completa del segundo catión a un pH por debajo de aquel al que, regularmente ocurre.

Reichle. W.T. [10], sintetizó minerales arcillosos aniónicos con cationes divalentes como Mg, Ni, Co, Zn, Cu, etc. y trivalentes como Al, Cr, Fe, Sc con $M^{+2}/M^{+3} \sim 1-5$. En este trabajo, se determinó que la T y tiempo de cristalización, influenciaron el tamaño de partícula, morfología, área superficial, y aparición de otras fases.

Yamaoka.T. y col. [16], sintetizaron compuestos parecidos a HTs de Cu/Al adicionando una solución de carbonato de sodio 2M a la mezcla de nitratos de los respectivos metales con diferentes relaciones molares $Cu^{+2}/Cu^{+2} + Al^{+3}$ de 0.5 y $CO_3^{=}/Cu^{+2} + Al^{+3}$ de 20 sin tiempo de envejecimiento y a 30°C. Así, ellos obtuvieron una HT de CuAl suficientemente pura. Esta HT mostró excelentes propiedades como intercambiador aniónico de iones divalente y trivalentes en un rango de pH 6 – 9.

Miyata. S. [182], sintetizó una serie de compuestos tipo HTs y determinaron su estructura y propiedades fisicoquímicas por medio de microscopía electrónica, análisis químico, difracción de rayos X, análisis termal, espectroscopía IR, análisis textural, medidas de acidez-basicidad. La relación $Cu^{+2}/Cu^{+2} + Al^{+3}$ estuvo entre 0.6 – 0.9. Los aniones Cl^- , NO_3^- y ClO_4^- fueron fácilmente sustituidos por $CO_3^{=}$.

Sato. T. y col. [34], sintetizaron y estudiaron en detalle HT con cationes divalentes Mg^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} y trivalentes de Al^{+3} , Fe^{+3} y aniones de $CO_3^{=}$. Ellos estudiaron el límite de solubilidad del M^{+3} , su descomposición termal y mecanismos de reconstitución.

Trifirò. F. y col. [7], analizaron el método de preparación y los iones involucrados en la obtención de las arcillas aniónicas sintéticas. Ellos exitosamente obtuvieron el precipitado homogéneo por coprecipitación en una forma pura con una relación $M^{+2}/M^{+2} + M^{+3}$ entre 0.24 – 0.31 y correlacionaron el ion trivalente y el calentamiento con el área superficial y la porosidad.

Muñoz y col. [183] sintetizaron una HT de Cu/Al con una relación de $Al^{+3}/Al^{+3} + Cu^{+2}$ de 0.17 y usando CO_3^- como anión de compensación. Ellos variaron diferentes parámetros de síntesis con el propósito de encontrar la fase más pura con alta producción. El producto calcinado a 600°C fue evaluado en la reducción de NO. También, probaron la mezcla de HT y malachita en la misma reacción catalítica, compararon resultados y la influencia de otras fases. Adicionalmente, estudiaron las propiedades redox con reducción/oxidación usando ciclos de T programada (TPD/TPR/TPO), los cuales, mostraron diferencias en especies de Cu reducible. El precursor de HT Cu-Al más puro exhibió una excelente actividad y promovió baja producción de N_2O .

Una de las aplicaciones de las HTs de CuAl ha sido como un precursor catalítico debido a su excelente basicidad como óxidos mixtos después de su tratamiento termal. De manera que, esos óxidos mixtos han sido aplicados como catalizadores básicos para una variedad de transformaciones orgánicas tales como condensación aldólica, reacciones oxidativas, reformado de metanol, epoxidación de limoneno, síntesis de éteres, deshidrogenación de 2-octanol, aminación de alcoholes, etc.[184], [185], [184], [186]. Esas aplicaciones están basadas en sus ajustables propiedades tales como capacidad de intercambio iónico, excelente adsorción, estabilidad termal, retardante de llama, etc [6], [187], [188], [189], [190].

Las HTs de CuAl experimentan distorsión de la coordinación octaedral que conduce a una ganancia en energía, atribuidas al efecto Jahn Teller. En esta investigación fue menester optimizar

los parámetros de síntesis para la obtención de la HT CuAl. Varios investigadores han estudiado las condiciones de síntesis para adquirir la fase HT CuAl también, pero ésta aún presenta dificultades, en gran parte atribuidas al efecto Jahn Teller del ion Cu^{2+} . [25], [191], [192].

El método de precipitación consiste en la hidrólisis del Cu^{2+} bajo cambios de pH, los cuales, son relevantes para la preparación del material.

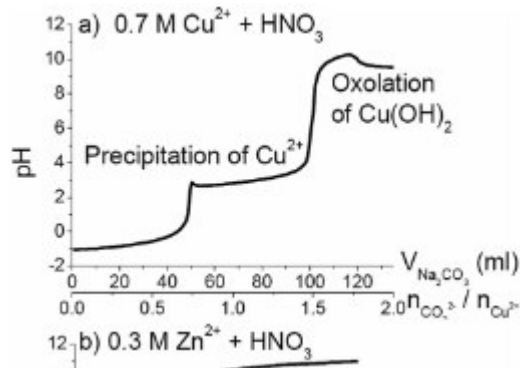


Figura 10. Curva de Titulación Relevante para la Coprecipitación del Precursor Catalítico Cu/ZnO usando Na_2CO_3 como Agente Precipitante [193].

Como se observa en la curva de titulación (fig.10), Cu^{2+} comienza a precipitar cerca de un pH de 3. Las condiciones de síntesis durante la precipitación y los pasos de envejecimiento pasan a ser clave para propiedades catalíticas. Variaciones en la fracción de carbonato, pH y T pueden tener un efecto significativo en el material metaestable resultante. Otros parámetros no químicos tales como, tamaño del lote, velocidad de agitación/geometría de mezclado también afectarán los resultados y reproducibilidad del producto [193].

A pesar de que es bien conocido que las HTs de CuAl son difícilmente sintetizadas por procedimientos comunes; en esta revisión, varios investigadores han obtenido HT de CuAl por coprecipitación de mezclas de nitrato metálicas usando urea, amoníaco, trietilamina, KOH, NaOH,

NaOH~Na₂CO₃ o NaHCO₃~Na₂CO₃ como agentes mineralizantes. Las excepciones a esos métodos comunes son las técnicas usadas por Herman R.G. y col. [177] y Ayala. A. y col. [194] Herman R.G. y col. [177] obtuvieron la HT de CuAl por descomposición de un complejo amoniacal sobre γ -Al₂O₃ en vacío, mientras que Ayala y col. [194] prepararon el gel de los nitratos metálicos usando NaOH a pH constante de 9, luego sometieron los geles a microondas para obtener diferentes HTs, entre ellas la de CuAl.

Recientemente, Velu y Swamy [184] establecieron que la HT pura cristalina de CuAl puede ser sintetizada por coprecipitación usando NaOH~Na₂CO₃ como agente mineralizante y sales metálicas con una relación molar de $\text{CO}_3^- / \text{Cu}^{+2} + \text{Al}^{+3} = 20$ y una baja relación molar $\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ (aproximadamente igual a 0.5), sin digestión de la mezcla pastosa. Entre dificultades asociadas a la síntesis de HTs de CuAl están la mezcla del producto de interés con otras fases (tal como Na₂Al₂O₃(CO₃)₂.2.9H₂O, malachita (Cu₂(CO₃)(OH)₂), gerhardtita (Cu₂(NO₃)(OH)₃, juangodoyita (Na₂Cu(CO₃)₂), Cu₂(OH)₂CO₃, lo cual, es atribuido al efecto Jahn-Teller del Cu⁺². Además, el producto resultante puede verse mezclado con nitratos metálicos en algún rango durante el ajuste del pH.

Varios reportes han mostrado que óxidos mixtos derivados de HT CuAl proveen una actividad alta y estable en la oxidación de alcoholes e hidrocarburos, reacción de desplazamiento de agua, reducción de NO_x y SO_x debido a la formación de CuO dispersado en los óxidos multicomponentes. El trabajo en catálisis con ésta clase de compuestos comenzó con las investigaciones de Zelinski y Kommarewsky [195], publicadas en 1924, quienes reconocieron que catalizadores coprecipitados de NiAl presentaban buena actividad en reacciones de hidrogenación y luego, el trabajo de Molstad y Dodge [196] sobre la preparación de óxidos mixtos de Zn y Cr para la síntesis de metanol.

Por otra parte, en un artículo de Abderrazek y col. [197] (2016), la HT de ZnAl fue preparada por el método de coprecipitación a baja sobresaturación, a un pH constante de 10 y a T de laboratorio. La mezcla de sales metálicas fue lentamente añadida a la solución de Na_2CO_3 y el pH se mantuvo en 10 con una solución 2M NaOH.

Ballarin y col. [198] (2016), prepararon HT por el método de coprecipitación a pH variable donde la mezcla de soluciones de sales nitrato Zn y Al (solución A) fue progresivamente añadida a la solución B (0.25 M Na_2CO_3). Posteriormente, el pH fue ajustado a 9.0 con goteo adicional de 1M NaOH. La HT de ZnAl resultante fue mezclada con nanopartículas de Ag para formulaciones cosméticas.

Liu. J. y col. (2014) [60], obtuvieron la HT ZnAl por el método de coprecipitación con urea e investigaron su comportamiento termal, estructural, composición y propiedades morfológicas de la HT con relaciones molares Zn/Al entre 0.25 – 8 por TGA-DTA, DRX, FT-IR, SEM. Solo las relaciones molares de 0.5, 1, 2 resultaron en HT pura. Las relaciones molares por encima y por debajo de este rango, resultaron en formación de HT ZnAl-CO_3^- mezclada con AlOOH y $\text{Zn}_4(\text{CO}_3^-)(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. El DRX de la muestra calcinada a 900 °C mostró que la HT preparada con diferentes relaciones molares fueron buenos precursores de los óxidos mixtos o fases tipo espinela.

Belleza. F., y col. (2012) [199], intercalaron 5-fluorouracilo en una nanohidrotalcita de ZnAl, a través del equilibrio de 1g de la HT ZnAl-Br en solución acuosa con 0.616 g de 5FU en 47 mL de NaOH 0.2M en agua desionizada descarbonatada (con una relación molar Br/5FU de 0.5). la mezcla fue agitada por 24 horas bajo atmósfera de N_2 a 40°C. Realizaron pruebas de dosificación del 5FU desde el composito en diferentes medios a 37°C por adición de 50 mg del composito en 200 mL de

solución. Bajo constante agitación de 100 rpm, alícuotas de 3 mL fueron retiradas a intervalos de tiempos específicos. Estas muestras fueron filtradas, adecuadamente diluidas y monitoreadas por UVVis a 265 nm. La actividad farmacéutica del 5FU incrementó cuando este fue soportado en nanopartículas de HT ZnAl y el efecto fue más pronunciado hacia células tumorales que son menos sensitivas al 5FU libre.

Benito y su grupo [200] (2008), prepararon ZnAl-CO₃ por coprecipitación siguiendo una variable de tratamiento hidrotermal bajo irradiación de microondas y estudiaron la influencia de composición y condiciones de irradiación. Aquellos con relaciones molares Zn⁺²/Al⁺³ de 2 y añejada a 100 °C fueron compuesto bien cristalizados y se evitó la segregación del ZnO. Así como el tiempo de irradiación se extendió, la sinterización influyó en las áreas superficiales. Por otro lado, el calentamiento a 125 °C condujo a segregación de ZnO aún con tiempos de tratamiento muy cortos. Los resultados evidenciaron que el rápido calentamiento con microondas no previno la segregación de Zn⁺² en las capas tipo brucita cuando la relación Zn⁺²/Al⁺³ fue 3. Así que la radiación por microondas acelera la segregación y cristalización del ZnO.

Chitrakar y col. (2008) [201], reportaron la preparación por mezclado del óxido metálico divalente sólido (ZnO) con una solución del cloruro metálico trivalente (AlCl₃) a 30°C. Hasta entonces, era el método más reciente que no requería control del pH ni adición de un exceso de la solución de la sal metálica trivalente. La descomposición termal de HTs conduce a óxidos mixtos y la basicidad de éstos puede variar de acuerdo con la naturaleza de los cationes, el anión que compensa la carga de las láminas y la T de activación.

Carriazo y col. (2007) [12], siguieron el método estándar de precipitación y usando cloruro metálico, obtuvieron bajo atmósfera de N₂ hidrotalcitas de Mg⁺² y Zn⁺² (M⁺²) con Al⁺³ y Fe⁺³ como

(M⁺³). Después de su calcinación, los sólidos mixtos se probaron en la remoción de Cr⁺⁶ desde soluciones acuosas. Todas las pruebas de adsorción fueron llevadas a cabo a 30 °C y bajo 2 diferentes condiciones de agitación: a) con baño termostático y agitación magnética y b) en un baño con US. La única diferencia entre estos últimos fue el tiempo para llegar al equilibrio que para el caso de US fue menor. Estos experimentos evidenciaron que las hidrotalcitas con cloruro intercalado fueron mejor adsorbentes que la hidrotalcita con CO₃⁼ intercalado y en estas últimas, su capacidad de adsorción incrementó con el incremento en el área superficial: MgAlFe > MgAl > MgFe > ZnAl.

Tu. S. y Chen.Y.(1999) [202], reportaron resultados de análisis térmico de HTs ZnAl de diferentes relaciones molares (1,2,3,6), los cuales, evidenciaron la descomposición en 2 etapas de la HT ZnAl, correspondientes con 2 picos endotérmicos en 180 y 220 °C. Sus óxidos mixtos fueron obtenidos después de 400 °C y sus difractogramas coincidieron con el ZnO, excepto para la muestra con relación molar 6. Estos óxidos mixtos mostraron acidez superficial similar apoyada con resultados de adsorción microcalorimétrica de NH₃ y la basicidad de estas muestras incrementó de acuerdo con ZnO > HT Zn⁺²/Al⁺³ (razon molar = 6) > HT Zn⁺²/Al⁺³ (razon molar = 1) > Al₂O₃.

5.1.1 Revisión Bibliográfica de Nanocompositos de nZVI-PAA

La preparación nZVI por reducción de una sal de Fe con NaBH₄ se ha generalizado y una vez obtenidas se almacenan en etanol 95 % y 4 °C [145]. No obstante, el principal obstáculo en la preparación de nZVI, es su tendencia a agregarse para formar partículas de mayor tamaño, reduciendo así su elevada área superficial [139], [141].

En el 2005, Huber [203] trató de encontrar surfactantes más pequeños que produjeran poca degradación de las propiedades magnéticas con el fin de minimizar este tipo de interacciones entre

las partículas y así disminuir su agregación. El surfactante elegido fue el 2,4-pentadiona (acetilacetona), el cual, produjo nZVI altamente magnética con pocos impedimentos estéricos entre ellas. Para sintetizar la nZVI, el pentacarbonilo de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) fue goteado en una solución caliente de 2,4-pentanodiona disuelta en dioctil-éter. Micrografías TEM mostraron que se formaron nZVI de 6 nm, las cuales, se aglomeraron magnéticamente, pero éstas se dividieron por agitación violenta de la solución. Otros investigadores,^{81,82} han reportado la síntesis de nZVI por descomposición termal del $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Sun y col.(2007) [204] sintetizaron nZVI con estructura cúbica centrada en el cuerpo (ccc) de 15 nm y monocristalinas, por reacción a alta T del acetilacetonato de hierro $\text{Fe}(\text{acac})_3$ en presencia de alcohol, ácido oleico y oleylamina. Una vez expuestas al aire, esas nZVI fueron solo parcialmente oxidadas, resultando en np de Fe_2O_3 y su magnetización de saturación (σ_s) estuvo alrededor de 70 emu/g como magnetización de saturación.

Por su parte He. F. y Zhao. D. en el 2007 [141], reportaron la síntesis de nZVI estabilizadas con carboximetilcelulosa (CMC) como preaglomerante, burbujeando con N_2 el medio reaccionante reductor con borohidruro de sodio (NaBH_4).

Huang. Q. y col.[140] sintetizaron e immobilizaron nZVI diseñando multicapas polielectrolíticas en un soporte por medio del autoensamblaje de un par de polielectrolitos cargadamente opuestos. Esto funcionó como nanoreactor, en donde el ácido carboxílico se unió al catión metálico (Fe^{+2}) en solución acuosa. De esta manera, fue posible ajustar las propiedades y reactividades de la nZVI. Los polielectrolitos usados fueron hidrocloreuro de polialilamina y ácido poliacrílico y usaron el método de reducción química con NaBH_4 .

Cheong. S., Tilley R.D. y col. (2011) [205] usaron un complejo sándwich, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)$, como precursor para obtener nZVI monocristalinas bajo condiciones solvotermales. Las nZVI fueron sintetizadas por descomposición termal de $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_7)$ en presencia de oleylamina a $130\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de H_2 . Las así sintetizadas nZVI fueron expuestas al aire, generando np tipo núcleo-capa externa de Fe/óxido de Fe altamente cristalinas. Una vez el surfactante oleylamina fue reemplazado por ácido dimercaptosuccínico (DMMS), las nZVI cubiertas con este pudieron ser dispersadas en H_2O y estabilizadas por al menos 6 meses.

Por otro lado, Suslick y col. [206] han investigado la sonoquímica aplicada a la síntesis de nZVI. Ellos han trabajado en la sonólisis del pentacarbonilo de Fe, un compuesto organometálico volátil, para producir nZVI amorfas. El grupo de Suslick⁹² ha estado trabajando con esta técnica para diferentes aplicaciones y una de ellas ha sido el uso sintético especial del ultrasonido para crear superficies altamente reactivas y limpias sobre metales.

Zhang en 2003, [207] presentó una visión en conjunto de la síntesis, caracterización y uso de nZVI y nanopartículas bimetálicas (npbs) tales como Fe^0/Pd^0 , Fe^0/Pt^0 , Fe^0/Ag^0 , Fe^0/Ni^0 , Fe^0/Co^0 y Fe^0/Au^0 para remediación ambiental. La reactividad de las nZVI se incrementó significativamente al depositar una pequeña cantidad ($<0.1\%$) de un metal noble (Pd, Pt, Au) en la superficie del Fe. Esas npbs pudieron reducir una variedad de polutantes orgánicos tipo iones inorgánicos en soluciones acuosas a subproductos menos recalcitrantes y tóxicos.

5.1.2 Revisión Bibliográfica de Híbridos de nZVI-PAA-HTZnAl

Mourid. E., y col. (2020) [208], estudiaron la reducción de ácido clorhídrico en aguas contaminadas usando la HT ZnAl calcinada, la cual, fue elegida por su alta capacidad de adsorción,

no generación de lodo y reciclabilidad. Los resultados exhibieron una máxima capacidad de retención que sobrepasó los 2220 mg/g y su valor de entalpía sugirió un proceso físico de adsorción con una rata de remoción que alcanzó 90 % y la cantidad remanente quedó por debajo de los límites permitidos. La remoción se atribuyó a retención del contaminante por interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno en la superficie de la HTZnAl. Sus cinéticas fueron de pseudo segundo orden e isothermas de Freundlich tipo s, que implicaron una adsorción cooperativa.

Li. Z y col. (2018) [209], sintetizaron compositos de nanopartículas de Ag con HT ZnAl por mecanoquímica y evaluaron su fotoactividad en degradación de naranja de metilo con irradiación visible. Análisis de fotoluminiscencia y espectroscopía de impedancia electroquímica, demostraron que la excelente actividad fue debida al plasma superficial de las nanopartículas de plata y la barrera schottky entre la Ag y la HT ZnAl. Al tiempo, ésto promovió la eficiente adsorción de los fotones resonantes en el composito y la subsecuente transferencia de electrones a la banda de conducción de la HT que permitió una eficiente separación del par $e-h^+$ fotogenerado y una actividad de aproximadamente 95%. La HT ZnAl con 4% de nanopartículas de Ag exhibió la más alta actividad y estabilidad después de varios ciclos catalíticos.

Yang.Y., y col., (2017) [210], reportaron una estrategia para el crecimiento "in situ" de zeolitas de imidazole (ZIFs) en HTs para formar compositos porosos. La HT de ZnAl con diferente relación molar Zn/Al fue preparada y usada como matrix para el crecimiento de ZIF-8 en su superficie. Con dichas HTs realizaron pruebas de remoción de As^{+5} de soluciones acuosas. Después del crecimiento "in situ" del ZIF-8, se observaron los cristales ZIF y la superficie de la HT rugosa. A una relación molar Zn^{+2}/Al^{+3} baja, la morfología, área superficial de los compositos ZIF/HT y el contenido de ZIF en el composito fueron escasamente afectados por la relación molar Zn/Al. Con una mayor relación

molar, la cantidad ZIF disminuyó y el área superficial fue mucho menor. La capacidad de remoción de As^{+5} fue alta con el composito que para los materiales individuales (ZIF-8 o la HT ZnAl).

Mikami y col. (2016) [211], prepararon diferentes fotocatalizadores por 3 métodos para degradación de fenol, tipo compositos de la forma HTZnAl-npAu. De los 3 métodos, el de reconstrucción consistió en la reproducción estructural de la HT ZnAl en solución acuosa de $\text{Au}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ y bajo irradiación solar, produjo los compositos con la mayor actividad catalítica. Los autores verificaron por análisis EXAFS (Espectroscopía de Estructura Fina por Absorción Extendida de Rayos X, traducción del Ingles) y XANES (Espectroscopía de Absorción de Rayos X Cerca de la Estructura del Borde, traducción del Inglés) que los diferentes estados de oxidación presentados por las npAu (Au^0 , Au^{+3} , $\text{Au}^0/\text{Au}^{+3}$) fueron debidos a transferencia de electrones desde la HT ZnAl a la npAu durante el proceso de reconstrucción.

Zhang y col. (2013) [212], prepararon nanocompuestos tipo óxidos doble laminares-Au, por medio de un proceso de calcinación simple del nanocomposito de la HT ZnAl intercalado con AuCl_4^- . Encontraron que el naranja de metilo podía ser removido de soluciones contaminadas usando solo 2,5 mg del Au/ óxido ZnAl. La data de adsorción coincidió con el modelo de Langmuir y la capacidad de adsorción saturada de los nanocompuestos de Au/óxido ZnAl fue de 627.51 mg/g (adsorción superior a los más comunes adsorbentes) bajo condiciones ambientales.

Chen y col. (2019) [213], prepararon la HT ZnAl por precipitación con urea y el nanocomposito de HTZnAl- $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ fue posteriormente sintetizado por precipitación y descomposición termal. Inicialmente, la mezcla de la HT ZnAl y Ag_2O fue disuelta en 200 mL de una solución alcohólica (alcohol:agua 1:1) y luego fue adicionada una solución de NaOH 2.0 M a

goteo hasta un pH final de 14, lo que terminó con la formación de AgOH, el cual por inestabilidad, se disoció rápidamente a Ag₂O. Este fué centrifugado, lavado y secado a 80 °C, lo que conllevó a la formación parcial de nanopartículas de Ag⁰. Los autores variaron el peso porcentual de Ag y evaluaron el producto resultante en la fotodegradación de tetraciclina. El composito con 10% de Ag mostró la mayor fotoactividad, incluyendo a 5 ciclos catalíticos. Los excelentes resultados fueron atribuidos al plasmón de resonancia superficial de la Ag y a la eficiente separación del excitón y esto lo dejó como un óptimo fotocatalizador para remediación Ambiental.

Hadnadjav-Kostic y col. (2017) [214], implementaron un método de síntesis costo-efectivo, simple e innovador para la obtención de la HT-TiO₂ como fotocatalizadores y correlacionaron los parámetros de síntesis con la fotoactividad en purificación de aguas. Los resultados confirmaron que este innovador método de impregnación en solución básica favorecía interacciones entre fases activas promoviendo efectos sinérgicos e interacciones complejas entre TiO₂ 3% y el óxido mixto ZnAl mostrando una actividad similar al del TiO₂ y mejorando la actividad antibacterial.

Wu y col. (2016) [215], prepararon compositos de Cu₂O/HTZnAl y los evaluaron en la fotodegradación de naranja de metilo con luz visible. Estos autores valoraron diferentes parámetros de síntesis como la relación molar del Cu/HTZnAl calcinado, T de calcinación y concentración inicial del naranja de metilo. La mayor actividad (90.18%) fue observada para una relación molar Cu/HTZnAl calcinada de 1:1, una T de calcinación de 500 °C y concentración inicial de naranja de metilo de 20 mg/L. Aún más, después de 3 ciclos catalíticos, la actividad se mantenía en 80 %.

También, como mencionado en la página 52 y 53, Ballarin y col. (2016) [198] obtuvieron HT ZnAl y la modificaron con nanopartículas de Ag para formulación cosmética. Similarmente, Bellezza

y col. [200] sintetizaron nano-HT de ZnAl y le intercalaron 5-fluorouracilo como droga modelo para evaluar su rata de dosificación.

Ambrogi. V. y col. (2012) [216], almacenaron aniones del ácido kojico (KOJ, 5-hidroxi-2-(hidroximetil)-4-pirona) en la región interlaminar de una HT por un mecanismo de intercambio aniónico realizado en condiciones anhidras. Para esto, la HT ZnAl fue elegida el soporte laminar por sus propiedades de fotoprotección y facilidad para dosificar medicamentos. La banda ancha entre $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ indicó enlaces de hidrogeno unidos a grupos hidroxilo de los estrechamientos de la capa de hidróxido con el compuesto intercalado. Además, el termograma de la HT ZnAl-KOJ no mostró el pico endotérmico del KOJ, lo que significó que un nuevo compuesto fue producido y que el KOJ fue intercalado [216]. Para evitar pérdidas de KOJ causada por pérdidas de agua, realizaron una formulación en un ointment auto-emulsificante libre de agua diseñado para ser esparcido en la piel húmeda.

Carriazo.D. y col. en 2011 [217], obtuvieron 2 series de HT ZnAl con diferentes relaciones molares por coprecipitación de las sales metálicas correspondientes. Durante su calcinación ($500 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), sólidos óxidos mixtos con diferentes características fueron obtenidos. ZnO y la fase espinela de ZnAl_2O_4 fueron formadas y su cristalinidad incrementó, así como la T incrementaba. La espinela pura fue obtenida con un post-tratamiento básico en NaOH de las muestras calcinadas a 800°C . Todas las muestras las probaron en la fotodegradación del 2-propanol en un régimen sólido-gas y su actividad fotocatalítica incrementó con el incremento en la relación molar y la T de calcinación.

En la siguiente sección, describiremos las condiciones de preparación de la HT CuAl y el propósito fue obtener la HT CuAl pura en lo posible, con un buen rendimiento y baja relación de carbonatos.

6 Capítulo III. Desarrollo Experimental

6.1 Metodología de la Síntesis de la HT CuAl

Soluciones acuosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fermont, Monterrey, MX) fueron preparadas. Todas las síntesis de este trabajo, mantuvieron una relación molar $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ igual a 3 y fueron realizadas por el método de coprecipitación a pH variable. Cantidades pesadas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en relación molar $\text{Cu}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ igual a 3, fueron disueltas en agua desionizada. Entonces, una mezcla acuosa de X cantidad de Na_2CO_3 y Y cantidad de NaOH fue usada como agente precipitante (de acuerdo con la tabla 1). Mientras la disolución de las sales metálicas fue agitada lenta pero progresivamente, se adicionaron gotas de la mezcla precipitante hasta un ajuste de pH ligeramente por encima de 9.00. Entonces, este sistema de reacción fue dejado en reflujo entre 60~85 °C desde 24 a 96 horas bajo una constante agitación de 300 rpm. Finalmente, se filtró y lavó con agua desionizada caliente y secado a 70 °C durante la noche (tabla 1 muestra las variables de síntesis de la HT CuAl y figura 11 fue el montaje experimental de dicha síntesis).



Figura 11. Montaje experimental para la síntesis de HTs.

Tabla 1. Variables de la Síntesis del HT-CuAl, Método de Coprecipitación.

T°C	pH	t.e.	$X_{\text{Na}_2\text{CO}_3}/Y_{\text{NaOH}}$	$\frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{Cu}^{+2}+\text{Al}^{+3}}$	Pesos de los precursores	W(g)	N
65.0	9.10	24 h	X= 2 M Y=3M	37.59	2.4168gCu ⁺² ;1.2493gAl ⁺³		A1
75.0	9.10	24 h	X= 2 M Y=3M	37.59	2.4163gCu ⁺² ;2496gAl ⁺³		A2
85.0	9.10	24 h	X= 2 M Y=3M	37.59	2.4162gCu ⁺² ;1.2496gAl ⁺³		A3
75.0	9.00	24 h	X=4.28M Y=5M	40.22	4.8321gCu ⁺² ;2.4763gAl ⁺³	1.7972g	B1
80.0	9.00	24 h	X=4.28M Y=5M	40.22	4.8321gCu ⁺² ;2.4759gAl ⁺³	1.7048g	B2
65.0	9.20	24 h	X= 2 M Y=3M	7.51	12.0781g Cu ⁺² ;6.2278g Al ⁺³	6.2748g	C1
75.0	9.20	24 h	X= 2 M Y=3M	7.51	12.0782g Cu ⁺² ;6.2271g Al ⁺³	5.9669g	C2
85.0	9.20	24 h	X= 2 M Y=3M	7.51	12.0789g Cu ⁺² ;6.2272g Al ⁺³	6.2087g	C3
72.0	8.00	96 h	X= 2 M Y=3M	7.51	12.0790g Cu ⁺² ;6.2271g Al ⁺³	6.8000g	D1
74.0	9.24	96 h	X= 2 M Y=3M	7.51	12.0734g Cu ⁺² ;6.2283g Al ⁺³	6.1000g	D2
77.0	11.16	96 h	X= 2 M Y=3M	7.51	12.859g Cu ⁺² ;6.2279g Al ⁺³	3.9000g	D3
71	9.24	96 h	X= 2 M Y=3M	7.51	11.6315g Cu ⁺² ;6.2283g Al ⁺³	6.3801g	E1
75	9.24	96 h	X= 2 M Y=3M	7.51	11.6299g Cu ⁺² ;6.2288g Al ⁺³	6.4588g	E2
77	9.24	96 h	X= 2 M Y=3M	7.51	11.6312g Cu ⁺² ;6.2281g Al ⁺³	6.6182g	E3
65	9.21	48 h	X= 2 M Y=3M	7.51	11.6371g Cu ⁺² ;6.2275gAl ⁺³	6.7103g	F1
70.6	9.24	48 h	X= 2 M Y=3M	7.51	11.6329g Cu ⁺² ;6.2276gAl ⁺³	6.6380g	F2
74	9.24	48 h	X= 2 M Y=3M	7.51	11.6304g Cu ⁺² ;6.2271gAl ⁺³	6.7872g	F3

*: se incrementó a 70 °C después de 12 h; t.e.: tiempo de envejecimiento; W(g): peso final del producto. Todas las síntesis tuvieron una razón Cu⁺²/Al⁺³ constante e igual a 3. N: nomenclatura de cada experimento.

Para la obtención de la HT CuAl fue importante controlar las variables de síntesis, de manera que se asegurara la reproducibilidad de sus cristales. El primer conjunto de síntesis (A) fue llevada a cabo a un tiempo de envejecimiento constante de 24h, pH de 9.10 y una relación molar CO₃⁼/Cu⁺² +Al⁺³ de 37.59 con Ts variadas (tabla 1). En todas las 3 síntesis se logró un patrón similar de DRX que coincidió con el ICDD # 41-254 para tenorita (CuO). El conjunto B comenzó con un ligero cambio en el pH hasta 9.00, manteniendo el mismo tiempo de envejecimiento como en la previa y una relación molar CO₃⁼/Cu⁺² +Al⁺³ de 40.22. A 75 °C, el patrón de DRX correspondió a tenorita (B1). A 80 °C (B2), el patrón de DRX se asemejó al CuO, no obstante, fue notable una señal curva y ancha alrededor de 11.70 (2θ), la cual, es

característica de HTs. Esto puede ser considerado como indicación de una ligera formación de la fase HT bajo estas condiciones. Para el grupo C, la T se varió de 65 a 85 °C. Para las 3 síntesis (pH de 9.20 y 24 h como tiempo de envejecimiento, fueron constantes), los patrones de DRX correspondientes fueron similares. Si se observan los picos principales en estos difractogramas, se identifican las fases malachita, CuO e HT en bajo porcentaje. Adicionalmente, a mayor T la fase malachita incrementó su intensidad (C3). Con estas condiciones, la HT no pudo distinguirse y la intensidad de las señales para CuO ligeramente se aminoraron. Con los parámetros C, la T no ejerció un efecto significativo en el patrón de difracción cuando el tiempo de envejecimiento y pH se mantuvieron constantes, como se evidencia en la similitud de los difractogramas C1, C2 y C3. Además, con una disminución en la relación $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}^{+2} + \text{Al}^{+3}$ desde B a C se aprecia que ligeros cambios de pH provocaron diferencias notables en los difractogramas (B – C). Con las condiciones C en adelante no se cambió la relación $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}^{+2} + \text{Al}^{+3}$ y se mantuvo en 7.51. Así que, el grupo D fue trabajado con la misma relación $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}^{+2} + \text{Al}^{+3} = 7.51$ como en el conjunto C; además, con D se mantuvo el tiempo de envejecimiento constante (96h) y se varió pH y T. Bajo condiciones D1, la mejor similitud fue con la fase malachita (ICDD # 41-1390). El producto obtenido con las condiciones D2 (74°C/pH9.24/t96h) fue análogo al ICDD # 037-0630, correspondiente a la fase HT $\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mezclada con muy bajo porcentaje de CuO y es la presentada aquí con las mejores características propias de HT CuAl. La reflexión en 11.98 (2 θ), característica de la HT fue claramente observada en D2, no obstante, cambios en T mostraron diferencias significativas de dicha señal en D1 o D3. Para condiciones D3, la mejor similitud fue tenorita (CuO, ICDD 41-254). El grupo E fue llevado a efecto a pH y tiempo de envejecimiento constante de 9.24 y 96 h, respectivamente con T variables de 71, 75 y 77°C. A 71 °C, CuO no fue notado. A 75 y 77 °C, el CuO fue visible con su reflexión en 38.82 (2 θ ,

3035i). En este caso, gran parte de las señales correspondieron a malachita y estas señales no tuvieron un cambio notable con el incremento en T. El grupo F fue efectuado a un tiempo de envejecimiento y pH constante de 48h y 9.24, respectivamente. Aunque fue notado la presencia de malachita a 70.6°C, es indudable la señal para HT a ésta T (F1) y aumentada a 65°C (F1) y aun mayor a 74°C (F3). La reflexión en 11.96 ° (2θ) para la HT sobresale bajo esas condiciones, aunque no supera ni en intensidad ni en pureza a la obtenida bajo las condiciones D2. A 65°C/pH9.21/48h (F1), la intensidad de la señal de HT estuvo alrededor de 8954i, la cual, cambió a 4384i en F2 (70.6°C) y a 17112i en F3 (74°C). El propósito fue establecer las condiciones óptimas para obtener la fase HT con bajo porcentaje de impurezas. Este ajuste preliminar de las condiciones de síntesis nos condujo a mejorar la obtención de la fase HT de CuAl con las condiciones D2.

La muestra D2, fue elegida para su completa caracterización. Para el material resultante y su producto calcinado, sus patrones de DRX, composiciones finales, áreas superficiales, determinación de banda prohibida, y Microscopía Electrónica de Escaneo (SEM), difirieron [218], [219].

6.2 Caracterización de la HT CuAl

Los patrones de DRX fueron tomados con un difractómetro Brucker D8 Advance (UAMI-MX) con radiación monocromática de longitud de onda Cu-K α igual a 1.54184 Å. Se usó un generador de poder de 30 kV y 10 mA bajo modo rápido PSD continuo. El análisis fue llevado a cabo sobre un rango de 2θ entre 10-70° con tamaño de paso 0.3° y tiempo de conteo de 2 s.

Los espectros de absorción UV Vis–NIR fueron tomados con un Espectrofotómetro Cary 5000 UV Vis NIR (UAMI-MX) desde 200 – 800 nm con esfera de integración para reflectancia difusa. La data fue procesada usando el software Cary Eclipse y la energía de banda prohibida (Eg) fue estimada del espectro de reflectancia obtenido con dicho espectrofotómetro. La evaluación de la energía de banda prohibida (Eg) de las muestras calcinadas fue calculada usando la función Kubelka-Munk (ec.7).

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad \text{ec. 7}$$

Donde R es la reflectancia en % del espectro de absorción UV-Vis convertido.

El análisis térmico fue realizado con un termoanalizador Instruments TA SDT Q600 (UG, Guanajuato, México) a una rata de calentamiento de 10°C/min hasta 1100 °C en atmósfera de aire con un flujo de 20 mL/min y usando 5 mg de muestra y Al₂O₃ como referencia.

Un microscopio Raman Thermo Fisher Scientific con un láser de 780 nm fue usado en un intervalo de 50-3000 cm⁻¹ con un lente de 50X.

El espectro IR con transformada de Fourier fue obtenido con un modelo Perkin Elmer 2000 (UG, Guanajuato, México) con una resolución de 4 cm⁻¹ y 20 escaneos desde 400 – 4000 cm⁻¹, usando el tratamiento con KBr.

Las medidas de absorción-desorción de N₂ fueron determinadas en un equipo Micromeritics Tristart II Plus 2.03 (UG, Guanajuato, México) con las muestras previamente secadas a 150°C por 4 horas, con desgasificación a 180 °C y presiones de vacío de hasta 0.5 mmHg. El modelo de BET (Brunauer, Emmett-Teller) fue usado para obtener el área superficial.

Las microscopías fueron tomadas con un microscopio electrónico de escaneo ZEISS 1550VP (UG, Guanajuato, México).

6.3 Metodología de la Síntesis de la HT ZnAl

La HT de ZnAl de este trabajo fue preparada por el método de la urea [49], [220]. Este método es lento, y se controla por T. Lo anterior conduce a un bajo grado de sobresaturación durante la precipitación.

En este trabajo para obtener una relación molar Zn^{+2}/Al^{+3} y fracción molar de $(NH_2)_2CO/(Al^{+3} + Zn^{+2})$ igual a 3.00, 3.528 moles de urea sólida fueron añadidos a la mezcla de 0.1678 moles de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y 0.5034 moles de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. La solución completa fue mantenida a 70 °C por 36 horas con agitación constante. El producto fue separado de la solución madre y lavado con H_2O desionizada hasta pH 7 de las aguas de lavado. El sólido fue secado a 80 °C y almacenado en un vial para caracterización posterior.

6.4 Caracterización de la HT ZnAl

El difractograma de rayos X fue medido usando un difractómetro Brucker D8 Advance (UAMI-MX) con radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.15405$ nm), operada con 30 kV y 10 mA bajo el detector sensitivo positivo continuo (PSD) en modo rápido, en un rango 2θ entre 10-70 ° con paso de rastreo de 0.3° y tiempo de conteo de 2 s.

Las medidas de radio hidrodinámico (hd) fueron llevadas a cabo usando un equipo Malvern Panalytical Zetasizer Nano-ZS (Universidad de Concordia, Montreal, QC, Canadá) a través de análisis de Dispersión de Luz Dinámica (DLD) con un láser He-Ne de 663 nm a un ángulo de 90°. Las muestras fueron sonicadas por 30 minutos antes del DLD; 0.7 mL de solución y concentración de muestra de 0.05 mg/L fueron usadas.

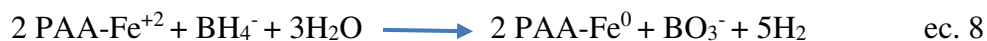
El espectro de absorción UVVis fue medido en un Espectrofotómetro UVVis Evolution 220 (Polytechnique de Montreal, Montreal, QC, Canadá) desde 200 – 800 nm. El instrumento trabajó con un ancho de banda de 2 nm, una velocidad de escaneo de 420 nm/min y la data fue procesada usando el software Thermo Insight.

Los espectros FTIR fueron tomados en el modo de transmisión usando un equipo Thermo Scientific Nicolet iSS (Universidad de Concordia, Montreal, QC, Canadá) equipado con un accesorio ATR iDS para reflectancia total atenuada.

Las medidas de área superficial fueron tomadas de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno aplicando el método BET y usando un Quantachrome Autosorb 3B (UAMI-MX).

6.5 Metodología de la Síntesis de Nanocompositos de nZVI-PAA

El método de reducción con pre-aglomeración o post-enlazante fue usado con PAA como estabilizante y dispersante. Agua y todas las soluciones fueron previamente purgadas con gas Ar por 10 minutos. Primero, 0.0716 moles de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fueron pesados considerando la estequiometría de la siguiente reacción, tal que $0.0716 \text{ moles } \text{Fe}^{+2}/\text{BH}_4^- = 2.00$:



Después de preparar 1L de una solución al 2 % de PAA, 100mL de ésta, se colocaron en un balón de fondo redondo de 500 mL a 150 rpm y por 1 hora bajo vacío. Subsecuentemente, burbujeo de Ar fue introducido en una forma periódica y de acuerdo con las condiciones de vacío. Entonces, la solución sonicada de FeSO_4 fue goteada lentamente en la solución PAA mientras el vacío se suspendía y el burbujeo de Ar continuaba. De esta manera, una

encapsulación inicial por PAA del Fe^{+2} ocurrió. Aunque, la adición de FeSO_4 finalizó, el periódico burbujeo de Ar (on/off) continuó de acuerdo con las condiciones de vacío por 10 minutos más. Entonces, la adición del agente de reducción comenzó gota a gota. Inmediatamente después de la adición del NaBH_4 , un precipitado negro correspondiente a las nZVI fue observado. Posteriormente, el vacío reinició y se mantuvo por 0.5 h, mientras el flujo de Ar fue bastante disminuido hasta que el burbujeo de H_2 finalizó (ver figura 12). El sólido fue centrifugado a 8000 rpm por 15 min y lavado 5 veces con 99% etanol (anhidro). El secado fue realizado en un horno de vacío a 40°C toda la noche (16 h). La nomenclatura es referida como nZVI equivalente a nanopartículas de hierro cerovalentes, seguida por el PM (kDa) y las letras **b** y **a**, para expuesto al aire ambiental inmediatamente después de síntesis (8 horas, no lavadas) y aquellas que no fueron expuestas a aire, respectivamente.



Figura 12. Montaje experimental de la síntesis de nZVI-PAA

6.6 Caracterización de Nanocompositos de nZVI-PAA

Los difractogramas de rayos X fueron medidos usando un difractómetro Brucker Phaser D2 (Universidad de Concordia, Montreal, QC, Canadá) con radiación Cu K α ($\lambda = 0.15405$ nm), operada con 30 kV y 10 mA bajo el detector sensitivo de posición continua (PSD) en modo rápido, en un rango 2θ entre 10-70 ° con paso de rastreo de 0.3° y tiempo de conteo de 2 s.

Las medidas de radio hidrodinámico (hd) fueron llevadas a cabo usando un equipo Malvern Panalytical Zetasizer Nano-ZS (Universidad de Concordia, Montreal, QC, Canadá) a través de análisis de Dispersión de Luz Dinámica (DLD) con una laser He-Ne de 663 nm a un ángulo de 90°. Las muestras fueron sonicadas por 30 minutos antes del DLD; 0.7 mL de solución y concentración de muestra de 0.05 mg/L fueron usadas.

Las micrografías de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) del nZVI-1250PAA y nZVI-5.1PAA fueron tomadas con un microscopio Oxford TEM (Polytechnique de Montreal, Montreal, QC, Canadá) operado a 200 kV y usando una cámara ultrascan megapixels Gatan para adquirir las imágenes. Difracción Electrónica de Área Selecta (SAED) fue adquirida en zonas específicas para medir las distancias interplanares de algunos cristales y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) acoplada al Microscopio Oxford y usada para verificar los elementos presentes en las mismas áreas.

El espectro de absorción UVVis fue medido en un Espectrofotómetro UVVis Evolution 220 (Polytechnique de Montreal, Montreal, QC, Canadá) desde 200 – 800 nm con esfera de integración para reflectancia difusa. El instrumento utilizó un ancho de banda de 2 nm, una

velocidad de escaneo de 420 nm/min y la data fue procesada usando el software Thermo Insight. Se usó la función Kubelka-Munk para estimar la energía de banda prohibida.

6.7 Metodología de la Obtención del Híbrido de nZVI-PAA-HTZnAl

Una determinada cantidad de partículas de nZVI equivalente a 1 y 5 % con respecto al peso porcentual de la HT ZnAl, se disolvió en 250 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ anhidro y sometido por $\frac{1}{2}$ hora a vacío y burbujeo recurrente con Ar. Posterior a esta $\frac{1}{2}$ hora, se añadió 1.0 mL de agua y se colocó en US por 10 minutos. Separadamente, una mezcla de la HT ZnAl en 10 mL de metóxido de potasio y 50 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ fué preparada. Luego, esta mezcla fue adicionada gota a gota a la solución previa. Finalmente, este sistema se mantuvo a 45 °C por 1 hora con fuerte agitación magnética (1200 rpm). Posterior a esto, el sólido se retiró usando decantación y centrifugación. De último, se lavó y centrifugó 5 veces con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ anhidro. Posteriormente, se secó al vacío en atmósfera de N_2 por 1 día (ver figura 13).



Figura 13. Montaje experimental de la obtención del nZVI-PAA-HTZnAl.

6.8 Caracterización del Híbrido nZVI-PAA-HTZnAl

El difractómetro usado para adquirir los difractogramas fue un Brucker Advance D8 (Polytechnique de Montreal, Montreal, QC, Canadá), equipado con una fuente de Cu K α ($\lambda=0.15405$ nm), operado con 30 kV y 10 mA y un paso de 0.02 °/s.

El Espectrofotómetro UVVis fue un ThermoFisher Scientific (Polytechnique de Montreal, Montreal, QC, Canadá) con esfera de integración para reflectancia difusa (DRS). El instrumento usó un ancho de banda de 2 nm y una velocidad de escaneo de 420 nm/min en el rango de 800-200 nm. La data fue procesada usando el software Thermo Insight. La determinación de la energía de banda prohibida (BG) fue realizada midiendo el espectro UVVis de absorción de cada una de las muestras y trazando una gráfica de la función Kubelka-Munk versus energía (eV).

7 Capítulo IV. Resultados Y Discusión

7.1 Resultados y Discusión - HT CuAl

El difractograma para la HT CuAl (D2) presentó las reflexiones agudas y simétricas de los planos cristalográficos (003), (006) y (009) características de hidrotalcita cristalina con pocos picos de baja intensidad de CuO (ver fig. 14, correspondientes con los experimentos D2 de la tabla 1). El patrón de DRX del producto resultante acordó con el archivo ICDD No. 037-0630 con fórmula general $\text{Cu}_6\text{Al}_{12}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, laminarmente estructurada con sistema monoclinico y empaquetamiento cristalográfico romboedral. Esta HT pertenece al grupo espacial R-3m y sus parámetros de celda unidad fueron calculados usando $a=b=2d_{110}$, $c=3d_{003}$ (mostrados en tabla 2). Su patrón de difracción se caracterizó por reflexiones en $2\theta = 11.91^\circ$,

23.81°, 35.78°, 40.54°, 48.32°, 60.78°, 61.98°, los cuales, provienen de la reflexión de sus planos cristalográficos (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113). El diámetro del cristalito calculado por medio de la ecuación de Debye-Scherrer [$\Gamma = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$] fue 35 nm, donde Γ es el tamaño del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo Bragg de difracción en radianes, β es el ancho a la mitad de la altura del pico más intenso y característico de la fase (FWHM, siglas en Inglés), K es un factor de forma equivalente a 0.90. Los parámetros del enrejado calculados fueron $c=22.28 \text{ \AA}$ and $a=2.99 \text{ \AA}$, respectivamente.

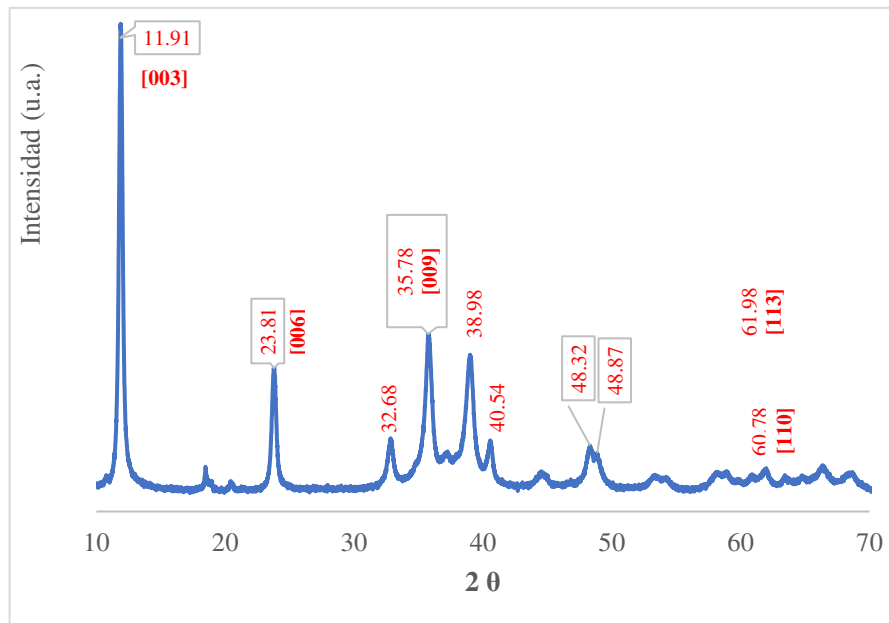


Figura 14. Difractograma de la HT CuAl.

Tabla 2. Parámetros de Celda y Distancias Interplanares, HT CuAl

[hkl]	2θ	d (nm)	I (%)
[0 0 3]	11.91	0.7427	99.86
[0 0 6]	23.81	0.3737	34.84
[0 0 9]	35.78	0.2510	41.41
[1 1 0]	61.98	0.1497	15.32
c= 22.28 Å		a= 2.99 Å	

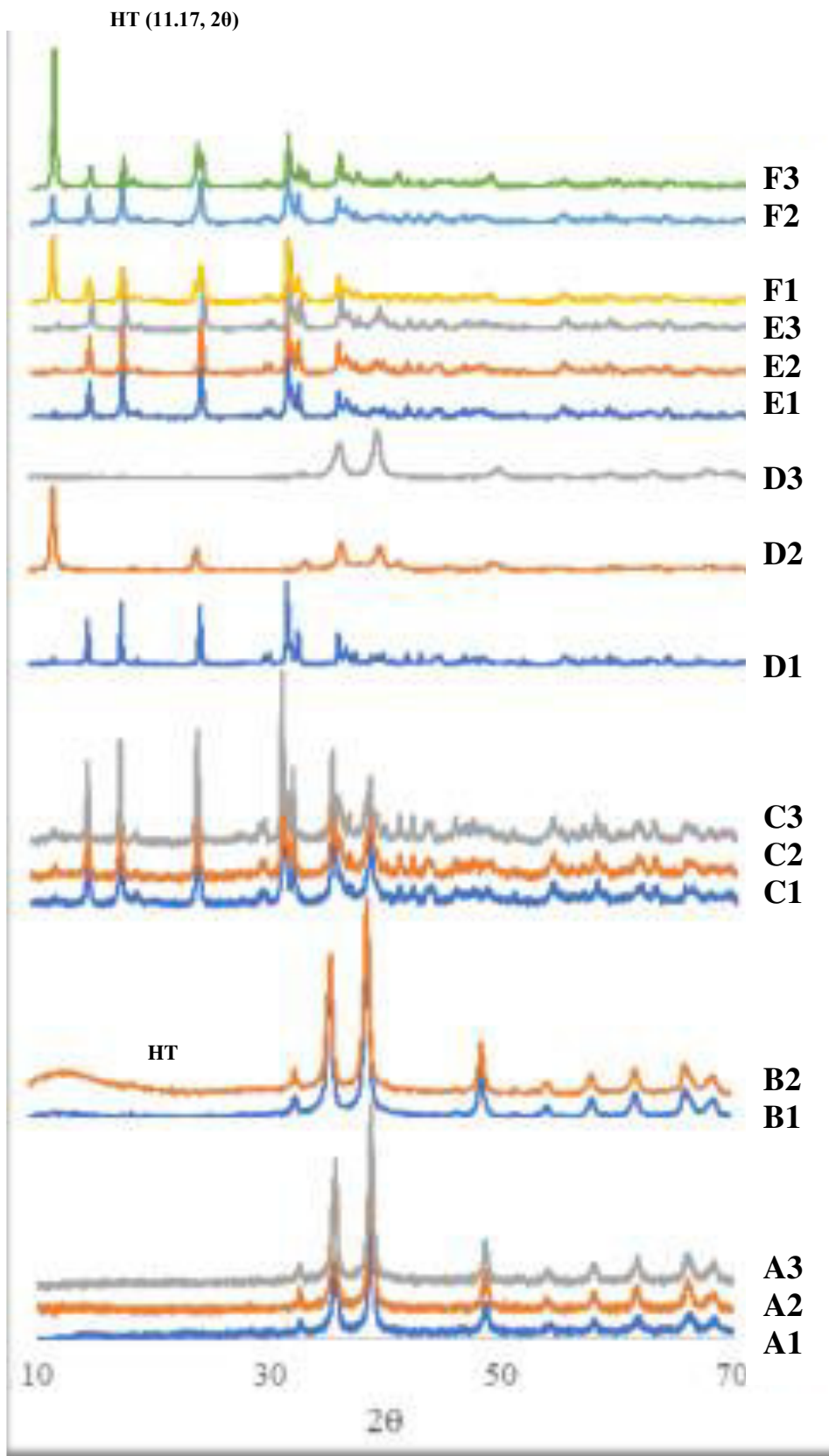


Figura 15. Difractogramas de Rayos X de los Productos Obtenidos bajo Diferentes Variables.

Al mantener $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}^{+2} + \text{Al}^{+3} = 7.51$, pH y T constante, así como el tiempo de envejecimiento incrementó (24 a 48h, marcados en azules, tabla 1), los patrones de DRX cambiaron bajo un grupo de condiciones al otro. Con el tiempo de envejecimiento más bajo (24h), tendió a formarse una mezcla de malachita y CuO con solo una señal observable muy baja en ~ 11.75 (2θ) típica de HT (difractograma C2, fig. 15). A 48h se observaron señales de HT bien definidas pero acompañadas con un apreciable porcentaje de impurezas, tal como CuO y rastros de malachita (difractograma F3, fig. 15). Con la relación $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}^{+2} + \text{Al}^{+3}$ más alta, no hubo presencia importante de HT y mas bien se observó una mezcla de tenorita con malachita (difractogramas B1 y B2, fig. 15). Cuando la relación $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cu}^{+2} + \text{Al}^{+3}$ disminuyó a 7.51 y el pH alrededor de 9.20 se mantuvo, mientras se conservaba el mismo tiempo de añejamiento (24h), se obtuvieron patrones similares de DRX a diferentes temperaturas (65, 75 y 85°C). En este último caso, se observó una mezcla de malachita, tenorita y dependiendo de la T, se notó un porcentaje muy bajo de HT (difractogramas C1, C2 y C3, fig.15). Al incrementar T, la intensidad de la señal de malachita incrementó, la señal de la HT no pudo sobresalir y las reflexiones del CuO disminuyeron. Así como el tiempo se incrementó, las reflexiones de CuO y malachita tendieron a disminuir, mientras que las señales de HT adquirieron distinción. De manera que, a 96h las reflexiones de HT CuAl sobresalieron como la fase mayoritaria (difractograma D2, fig.15). En el grupo D, la relación de carbonatos se mantuvo igual a 7.51 y un tiempo de añejamiento de 96 h, con T variables de 72, 74 y 80 °C y pH de 8.00, 9.24 y 11.16 respectivamente. Bajo las últimas condiciones, la fase HT fue obtenida con pequeño porcentaje de impurezas. Se observó un patrón de DRX característico de HT libre de CuO si el pH se mantenía en 9.24, la T en 74°C y el tiempo de maduración en 96 h.

La HT CuAl calcinada a 300 °C por 4 horas correspondió principalmente con CuO, como

la fase mas cristalina y en mayor proporción, de acuerdo con su archivo de la ICDD, su análisis térmico y varias referencias [184], [185], [188], [190], [191], [221], [223]. Adicionalmente, a esta temperatura se observó una muy incipiente formación de la fase espinela CuAl_2O_4 . En la HT CuAl calcinada, los picos entre 35 y 40° (2θ , figura 16) son característicos del CuO y son los más intensos en este patrón de DRX. Los pico que aparecen en 32.64 , 66.28 y 68.61 (2θ) corresponden con CuAl_2O_4 (figura 16).

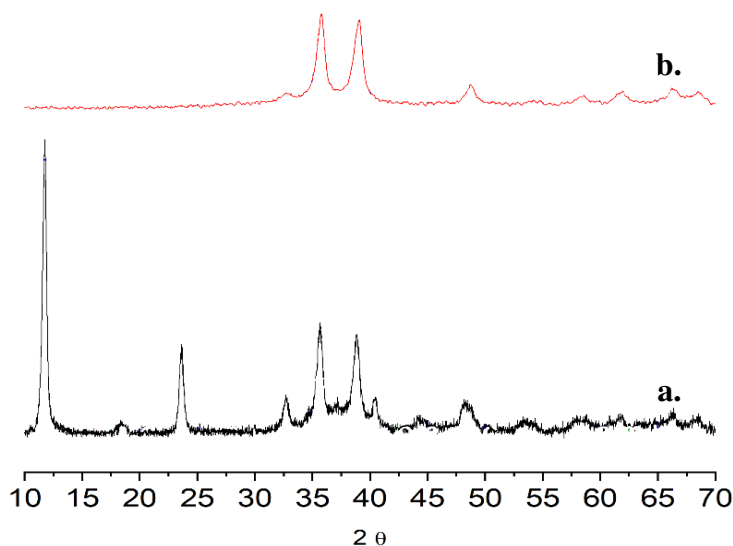


Figura 16. a) Difractograma de la HT CuAl a 70°C **b)** Difractograma de la HT CuAl calcinada.

Un desplazamiento posicional de los planos 00l hacia 2θ más altos, denotaría una disminución en el espacio basal, por lo que el parámetro del enrejado c , se aminoraría. Adicionalmente, el parámetro del enrejado a fue más bajo con respecto a la HT MgAl obtenida en nuestro grupo de investigación y se ha sugerido el efecto Jahn Teller como la principal causa, puesto que este genera distorsión octaédrica y provoca elongación de los octaedros de tales láminas, disminuyendo las distancia $\text{M}^{+2}\text{-M}^{+2}$ sobre ellas (a). El efecto Jahn Teller llevaría al achatamiento de las capas y que los CO_3^{2-} interlaminares disminuyan en cantidad. Un valor de c grande facilita la difusión e interacción de las moléculas de H_2O con los carbonatos presentes en

la región interlaminar.

Se evidenciaron varios procesos durante el calentamiento de la HT para su análisis térmico. La primera transición importante en el análisis termogravimétrico (ATG, fig. 17) se halla entre 100.00 y 159.66 °C, que se puede vincular a un pico endotérmico en aproximadamente 152°C en el análisis termodiferencial (ATD, fig. 17) con pérdida del 8.98 % relacionada a remoción de H₂O fisisorbida en la superficie de los sólidos. Entre 160.00 y 230.49°C, se observó una pérdida del 7.04 % relacionada al pico endo en aproximadamente 253.00 °C del ATD debido a pérdida de H₂O interlaminar. La pérdida siguiente entre 261.00 – 594.00 °C fue de 4.67 % con una segunda pérdida de agua interlaminar entre 594.11 y 655.00 °C. Los CO₃⁼ están enlazados en la estructura de manera mono y bidentada. Alejandro y col.[25], detectaron 2 pérdidas de CO₃⁼ por Espectrometría de Masas (EM). A una temperatura por debajo de 300 °C y otra aproximadamente a 530 °C que correspondió a 2 tipos de uniones de CO₃⁼ a las láminas en el espacio interlaminar. Así se tiene el CO₃⁼ monodentado que se descompone a la temperatura más baja mientras que el bidentado a la temperatura más alta (más de 500°C). A 300 °C con pérdida de los CO₃⁼ interlaminares, comienza a transformarse la HT CuAl pilareada en una mezcla de óxidos e inicia el colapso estructural.

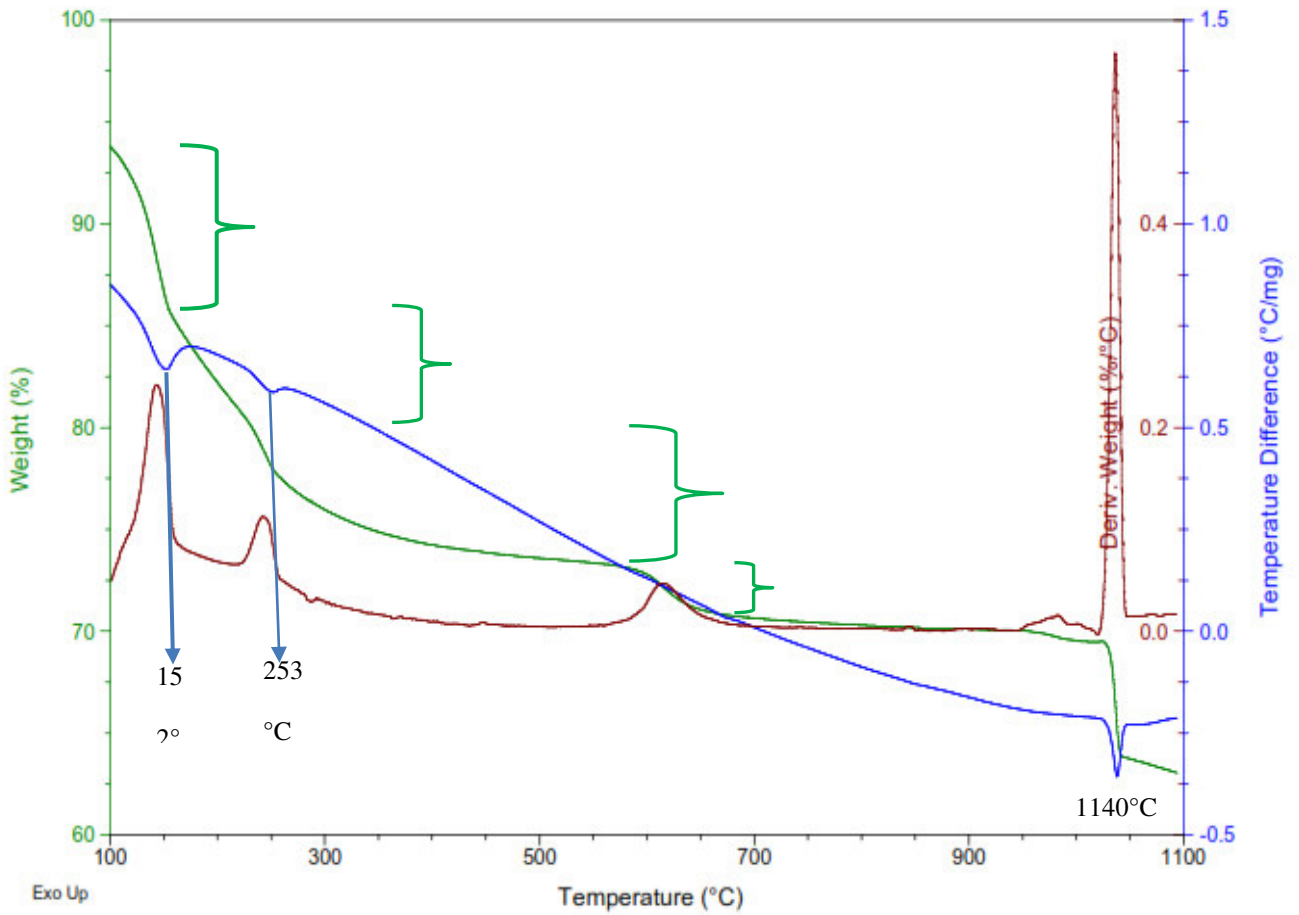


Figura 17. ATG/ATD de la HT CuAl obtenida con las mejores características.

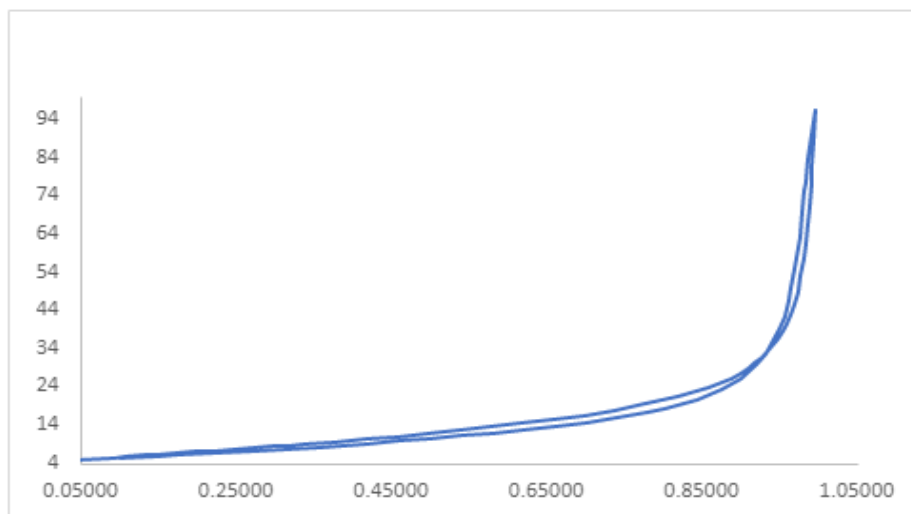


Figura 18. Isotherma de Adsorción de N₂ para la HT CuAl.

Tabla 3. Parámetros de Análisis Textural

Nombre	A_{BET} m^2/g	V_{poro} cm^3/g	D_{poro} (nm)	$\text{Al}^{+3}/$ $\text{Cu}^{+2} + \text{Al}^{+3}$	$\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}$
HT CuAl	7.4291	0.0571	5.7686	0.29	~ 2.5

La tabla 3 resume datos importantes de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 . La muestra HT CuAl presentó un rango amplio de tamaño de poros, extendiéndose a macroporos. El análisis superficial muestra baja área con isoterma tipo III, lo que indica poca interacción adsorbente-adsorbato. La HT CuAl mostró un área de $7.4291 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que se explicó por el efecto Jahn Teller que implica un pobre ordenamiento a largo rango.

La *evaluación de la energía de los saltos de banda* (band gap energy, E_g por sus siglas en Inglés) fue llevada a cabo usando la función Kubelka-Munk (K-M), $F(R) = (1-R)^2/2R$, donde R es el % de reflectancia del espectro UV-Vis con reflectancia difusa (DRS) (fig. 19). Los valores de E_g son reportados en la tabla 4, donde puede observarse que los E_g corresponden con la región visible. Si mantenemos el tiempo de maduración constante e incrementamos el pH, se nota una disminución en el E_g . Indicando que, a mayor pH, los iones OH^- que se espera se vayan incorporando a la estructura laminar del precipitado, estarían más débilmente enlazados al Cu^{+2} , al tiempo, que éste estaría más propenso a ser lixiviado. En la fig. 19 y tabla 4, es notable un $E_g = 1.34 \text{ eV}$ para la HT CuAl calcinada.

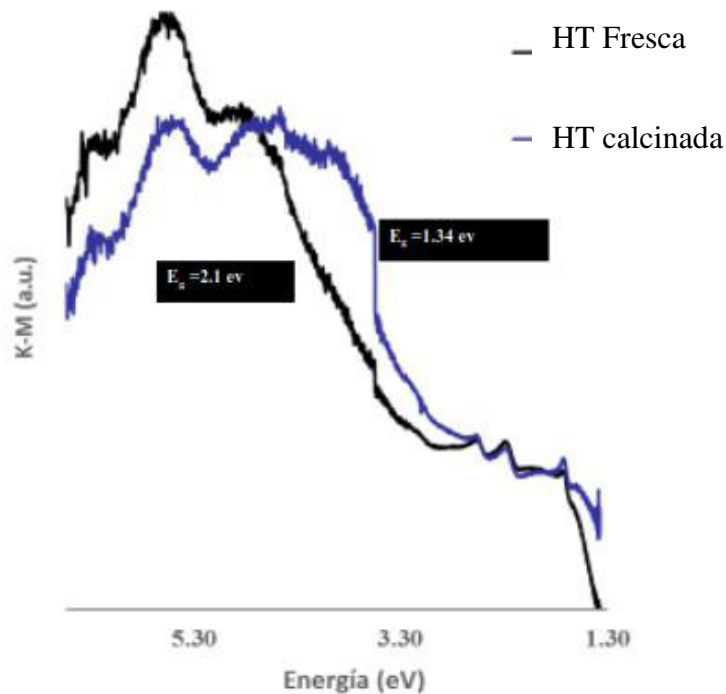


Figura 19. Energía del Salto de Banda Prohibida para la HT CuAl fresca y calcinada.

Tabla 4. Energías de Banda Prohibida para algunos de los Productos Obtenidos.

E_g (eV)	Condiciones de síntesis
*2.91	H3/8.00, 96 h maduración
*2.10	H3/9.24, 96 h maduración
*1.22	H3/11.16, 96 h maduración
1.34	H3/9.24/300, 96 h maduración

Las micrografías (fig. 20a) se asemejan a copos de algodón, causada por láminas arregladas al azar e irregularmente, exhibiendo una estructura de capas con dispersión cristalina y porosidad apreciable. Se observan pequeños agregados de 3500 – 3800 nm. En el mapeo elemental (Fig 20 c y d), puntos blancos son asignados en gran parte a Cu con zonas azules más dispersas identificadas como Al. La micrografía de la HT calcinada a 300°C (fig. 20b, derecha) indica aglomerados más definidos que en la fresca, lo que es atribuido a la deshibroxilación y

descarboxilación que a esta T ya ha avanzado. A esta temperatura de calcinación, ya se observa pérdida de la estructura tipo hidrotalcita, como se puede constatar en su difractograma donde -

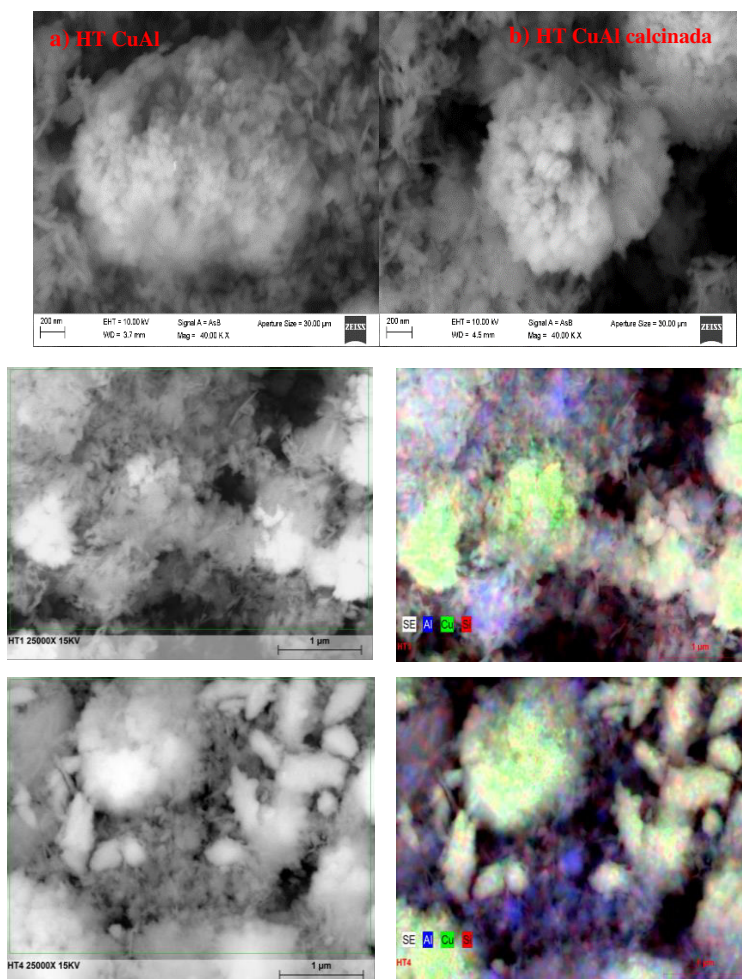


Figura 20. Microscopia Electrónica de Escaneo (MEE) a) HT CuAl fresca b) HT CuAl 300 °C c) Mapeo Elemental para EDS HT CuAl (lado derecho) d) Mapeo Elemental para HT CuAl calcinada.

mayoritariamente se identifica la fase CuO (ICDD 070-6831).

Con el fin de complementar la información estructural, el FTIR de la HT CuAl fue tomado (fig. 21) y reveló bandas características del compuesto tipo HT. La banda fuerte y ancha centrada en 3450 cm^{-1} es atribuida a vibraciones de estrechamiento del enlace O-H de los grupos

hidroxilo y moléculas de agua. La banda débil en 1634 cm^{-1} puede ser asignada a la vibración de flexión de los grupos hidroxilo de moléculas de H_2O interlaminares (H-O-H).

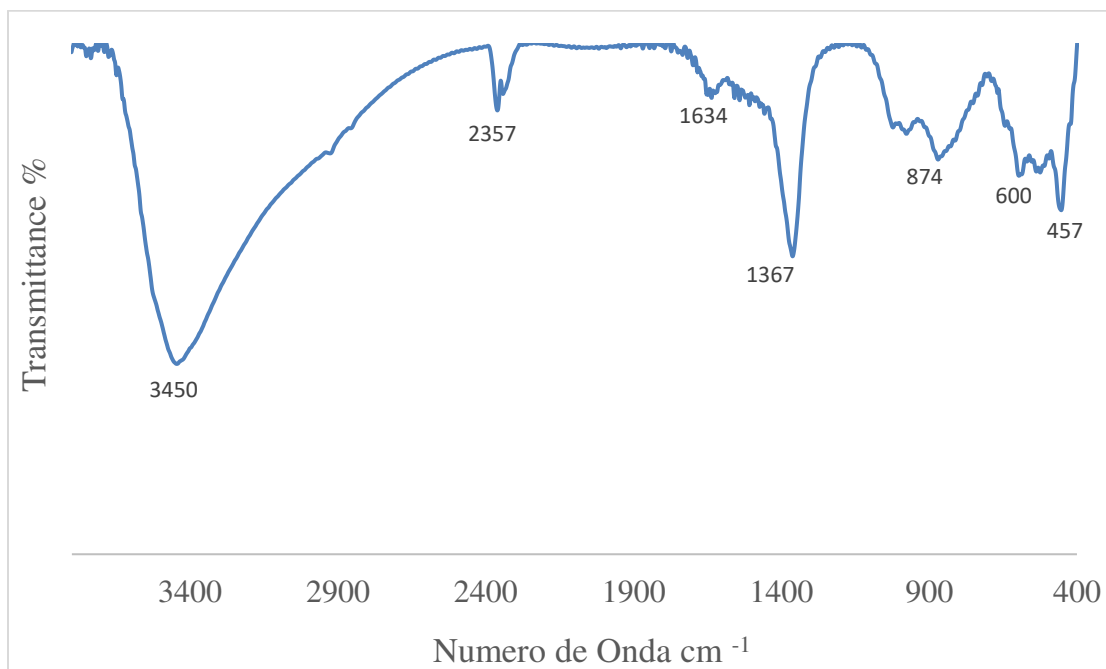


Figura 21. Espectro FTIR de la HT CuAl.

La banda en 1367 cm^{-1} (ν_3) característica del ion CO_3^{2-} , específicamente asignada a la vibración C-O que interactúa con grupos OH de la red cristalina [221]. Las bandas que aparecen por debajo de 1000 cm^{-1} son atribuidas a los enlaces metal-oxígeno (M-O-H) presentes en las láminas.

Las bandas en 457, 600 y 874 cm^{-1} están adscritas a grupos condensados de Al-O, la traslación del enlace Cu-Al-OH y la deformación del Al-OH, respectivamente.

En su espectro Raman (fig. 22) se observan señales características de la HT con los modos de traslación y deformación del M-OH de las láminas en 1049.50 cm^{-1} , vibraciones puente $\text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ interlaminares entre 2700 y 3000 cm^{-1} , estrechamientos simétricos del CO_3^{2-} libre

en 1448.70 cm^{-1} y señales correspondientes a modos de estrechamiento y flexión de los enlaces Al-O-Al, O-Cu-O, Al-O del enrejado cristalino por debajo de 600 cm^{-1} . Es de señalar que en el espectro Raman, se observan los modos de vibración Cu-O del CuO que se suman a las evidencias de pérdida de estructura laminar de la HT CuAl. Características bandas Raman relacionadas con los aniones CO_3^{2-} , OH^- y unidades de H_2O fueron identificadas. Bandas en aproximadamente 1085 y 1077 cm^{-1} fueron atribuidas a modos de estrechamiento simétrico ν_1 del CO_3^{2-} en el enrejado y aniones CO_3^{2-} interlaminares, respectivamente.

El espectro Raman de CuAlH sin calcinar, muestra señales características de CO_3^{2-} . Así, la señal entre $1050\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ es debido a una disminución en simetría del CO_3^{2-} cambiando de D_{3h} a C_{2s} . La señal en 479.63 cm^{-1} asociada al estiramiento del enlace Al-O-Al. En 542.31 atribuida a vibraciones de los enlaces Al-O-Cu y 507.00 cm^{-1} atribuida a vibraciones del enlace Cu-Al. La banda en 1335.87 cm^{-1} puede ser atribuida a CO_3^{2-} también.

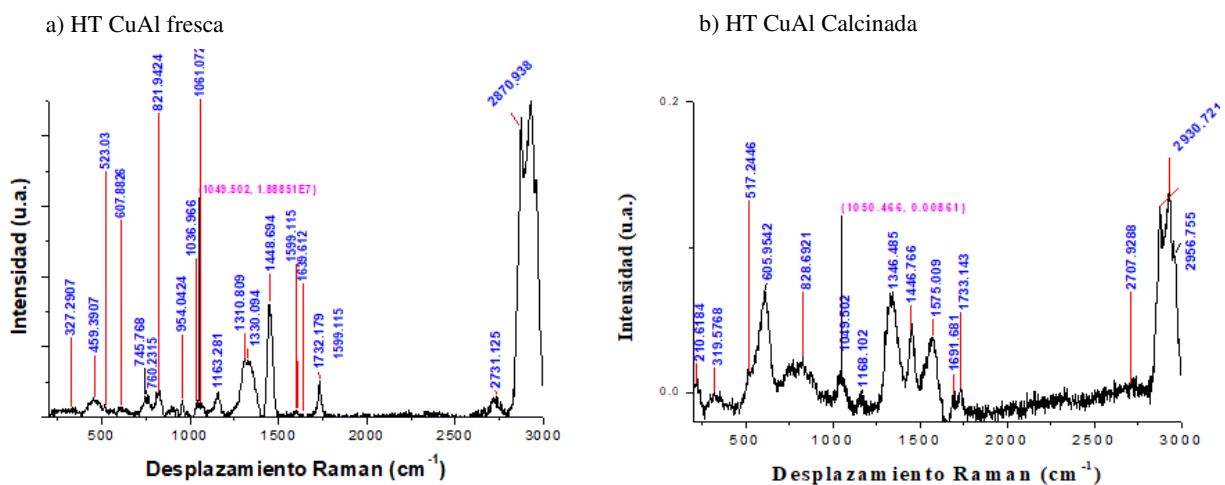


Figura 22. Espectro Raman de a) HT CuAl fresca b) HT CuAl calcinada

Se sabe que el CO_3^- se une tanto al H_2O interlaminar como a los OH^- superficiales. La banda en 553 cm^{-1} parece ser única de la estructura de HT y sugieren que es debida al modo de deformación del enlace Al-O-Al o a un modo de estrechamiento Al-O seguida por H_2O ligeramente coordinada al CO_3^- interlaminar.

Tabla 5. Asignación señales Raman de la HT CuAl [183], [222], [223]

$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Asignación
2700-3000	Vibraciones puente CO_3^- -- H_2O interlam.(2731.12; 2870.93;
1448.70; 1061.07	Estrechamiento simétrico del CO_3^- libre
1049.50	Modos de traslación y deformación del M-OH de las capas de
607.88	Modo de estrechamiento del Cu-O
523.03	Deformación Al-O-Al o estrechamiento Al-O en estructura de
459.39	Modos de flexión del O-Cu-O
327.29	Modos de flexión del O-Cu-O

Tabla 6. Asignación señales Raman de la HT CuAl calcinada [222], [223]

$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Asignación
2700-3000	Vibraciones puente CO_3^- -- H_2O interlam.(2707.92;2867.08;2930.72 cm^{-1})
1446.77	Estrechamiento simétrico del CO_3^- libre
1050.47	Modos de traslación y deformación del M-OH de las capas de hidróxidos
605.95	Modo estrechamiento Cu-O
517.24	O-Cu/CuO
319.58	O-Cu/ CuO
210.61	O-Cu/ CuO

7.2 Resultados y Discusión - HT ZnAl

Los patrones de DRX del producto (fig.23) acordó con el ICDD No. 038-0486 con fórmula general $Zn_6Al_{12}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [180], sistema trigonal y empaquetamiento cristalográfico romboedral. Esta HT pertenece al grupo espacial R3m y sus parámetros de celda cristalina unitaria fueron calculados mediante $a=b=2d_{110}$, $c=3d_{003}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Su patrón de DRX se caracterizó por reflexiones característica en $2\theta = 11.63^\circ$, 23.44° , 34.61° , 39.22° , 46.91° , 60.33° , 61.63° , lo cual, corresponde a los planos de reflexión para HTs (003), (006), (009), (012), (015), (018), (110) y (113). El diámetro del cristalito calculado por medio de la ecuación de Debye-Scherrer [$\Gamma = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$] fue 35.6351 nm y los parámetros calculados del enrejado cristalino fueron $c=22.82 \text{ \AA}$ y $a=3.01 \text{ \AA}$, respectivamente (ver p 75 para definición de los parámetros).

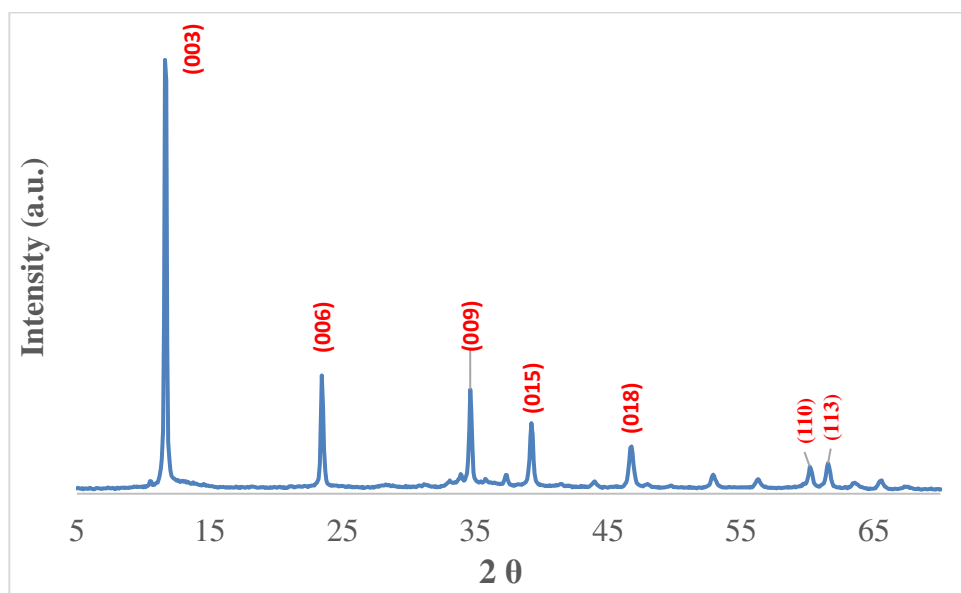


Figura 23. Difractograma de la HT ZnAl sintetizada en el laboratorio.

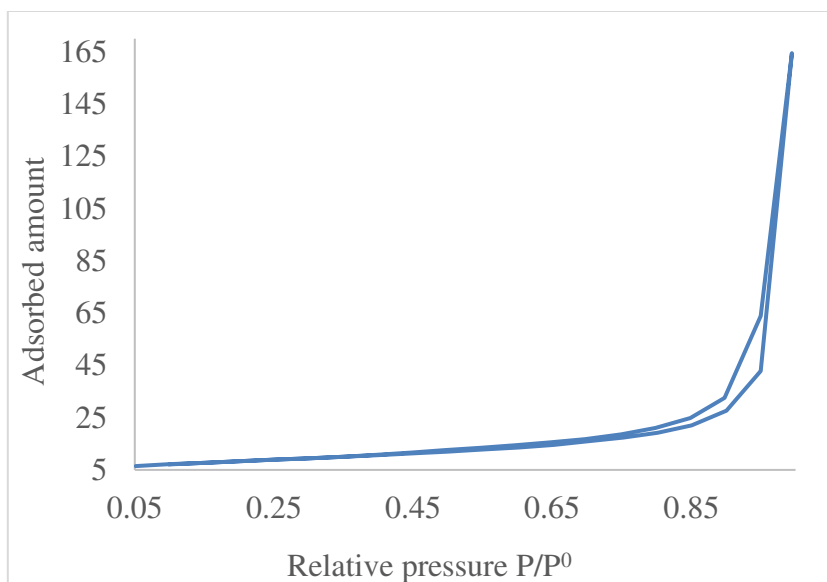


Figura 24. Isotherma de adsorción/desorción N₂ para la HT ZnAl.

El área superficial específica obtenida por el método BET (Brunauer, Emmett and Teller) fue 29.28 m²/g. De acuerdo con Thommes. M. y Col.[224], la HT ZnAl presentó una isoterma tipo IVa con un loop de histéresis H3 muy estrecho (fig. 24), lo cual, indicó la presencia de poros muy simétricos relacionados a alta cristalinidad. Con ésta isoterma, la condensación capilar ocurrió simultáneamente con la histéresis porque el ancho de los poros excedió el "ancho crítico". En este caso, la adsorción de N₂ en poros cilíndricamente supuestos a 77 K, presentarán histéresis para poros más grandes de 4 nm de diámetro. De ésto, se concluyó que ésta HT sintetizada de ZnAl tuvo poros simétricos con diámetros comenzando de 4 nm, los cuales, lo clasifica como material mesoporoso.

El ATG de HT ZnAl en aire mostró un comportamiento similar al realizado en atmósfera de nitrógeno, lo cual, pudo ser resumido en 3 rangos de T correspondientes a diferentes pérdidas de masa (fig. 25).

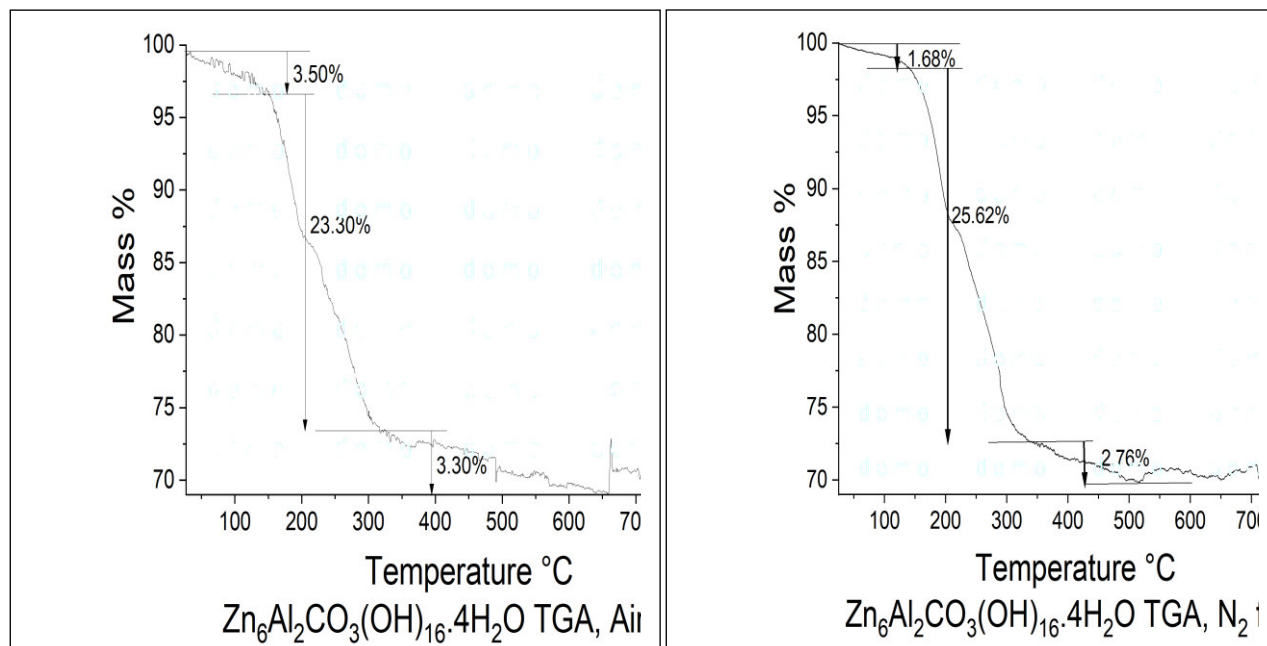


Figura 25. Curvas de análisis termogravimétrico (ATG) para el HT ZnAl en atmósfera de aire y N₂.

Particularmente, en atmósfera de aire, la primera pérdida estuvo entre 27- 150.2787 °C y correspondió a 3.5 % de pérdida de masa; la próxima fue entre 150.2787 y 322.9589 °C con 23.30 % de la masa total; la 3ra estuvo entre 322.9589 y 640.1920°C con 3.30 % de pérdida de masa. Aunque, se notan oscilaciones entre 500-600°C, una estabilización en la señal comienza a observarse, sugiriendo que, en este rango, se están obteniendo los últimos residuos.

La primera pérdida fue asignada a H₂O débilmente adsorbida sobre la superficie (H₂O fisisorbida) o H₂O de evaporación. Luego, se observa la pérdida de masa más grande e indicaciones de más fenómenos ocurriendo, lo cual se confirma con el análisis termodiferencial (ATD, fig. 25).

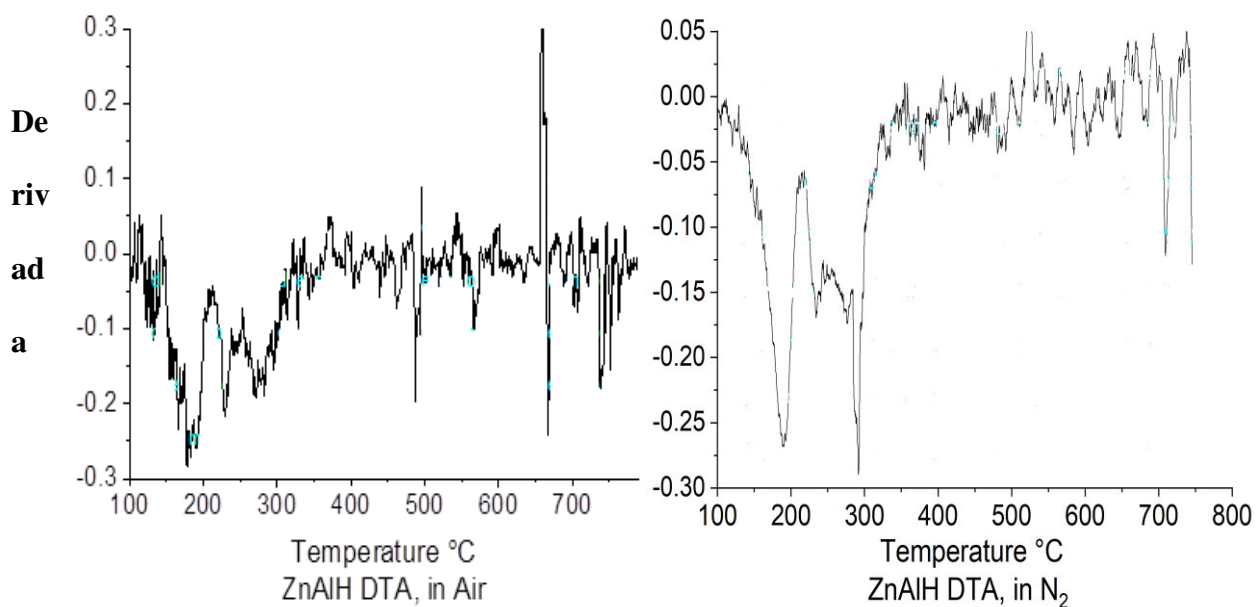
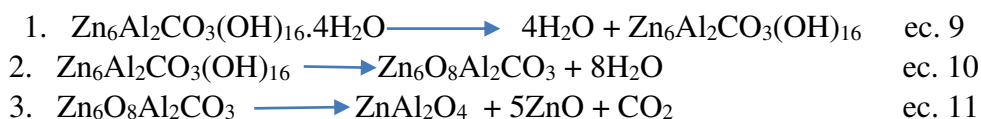


Figura 26. ATD de la HT ZnAl en atmósfera de aire y N₂.

El ATD mostró 4 transformaciones, tales como, deshidratación, descarbonatación parcial y deshidroxilación que ocurrieron de manera casi solapada. La deshidratación puede contar por 2 procesos, indicando H₂O enlazada a la superficie (en forma de OH⁻) y H₂O interlamilar de diferente fortaleza. Además, hubo un buen acuerdo entre el ATG y el ATD. En este último se observan 4 picos endotérmicos solapados entre 150-350 °C coincidiendo en gran parte con los respectivos rangos en el ATG. El ATD mostró que, a una T temprana de 350°C, la estructura principal de la HT comenzó a colapsar. Además, cerca de 490 y 670 °C, el ATD mostró 2 picos distintos, lo que significó 2 transformaciones termales tuvieron lugar y pueden ser atribuidas al anión CO₃⁼ enlazado diferentemente que no es liberado a Ts menores de 400 °C. Lo anterior apoya una fuerte basicidad de ésta HT, que a 500 °C aún conserva parte del anión CO₃⁼.

Los pasos de descomposición propuestos son los siguientes, en acuerdo con Theiss F.L.[180]



La muestra fue tratada a 2 diferentes Ts para mejor determinar la condición más apropiada para su activación y obtener la fase de óxido mixto semiconductor (ZnO/ZnAl₂O₄).

Los difractogramas de las muestras calcinadas a 700 y 1000 °C por 4 horas en aire, se muestran en figura 27. Los difractogramas revelaron presencia mayoritaria de la fase wurtzita hexagonal ZnO (ICDD No. 36-1451) en la muestra calcinada a 700 °C por 4 h (Fig. 27d.). También, se notó una presencia incipiente y solapada del ZnAl₂O₄. Adicionalmente, en la muestra calcinada a 1000 °C por 4 h (fig. 27c y 28), hubo un porcentaje significativo del ZnAl₂O₄ (gahnita, ICDD No. 05-0669), sin embargo, la fase ZnO está aún presente en cantidad importante (picos marcados en azul, fig. 28). Los picos que no están coloreados en el siguiente difractograma de la muestra calcinada a 1000°C fueron atribuidos a ZnAl₂O₄, aún mezclada con ZnO.

Si se considera el pico más intenso en el difractograma de la figura 27, es posible estimar un porcentaje de ZnAl₂O₄ con respecto al pico más intenso en el patrón DRX correspondiente al ZnO [32.04 °(2θ); 461 i]. Eso significó un estimado de 45 % de ZnAl₂O₄ con respecto al ZnO. Bajo esas condiciones y usando la ecuación de Debye-Scherrer $\Gamma = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$, el diámetro calculado del cristal de la muestra calcinada a 700 °C (identificada como ZnO, principalmente), fue igual a 9.29 nm. Para la muestra calcinada a 1000°C (fig. 27) fueron llevadas a cabo 2 cálculos separados del diámetro del cristal tomando en consideración el pico más intenso de la fase respectiva. Por ejemplo, para la fase ZnAl₂O₄ fue 24.44 nm y para la fase ZnO fue 38.70 nm.

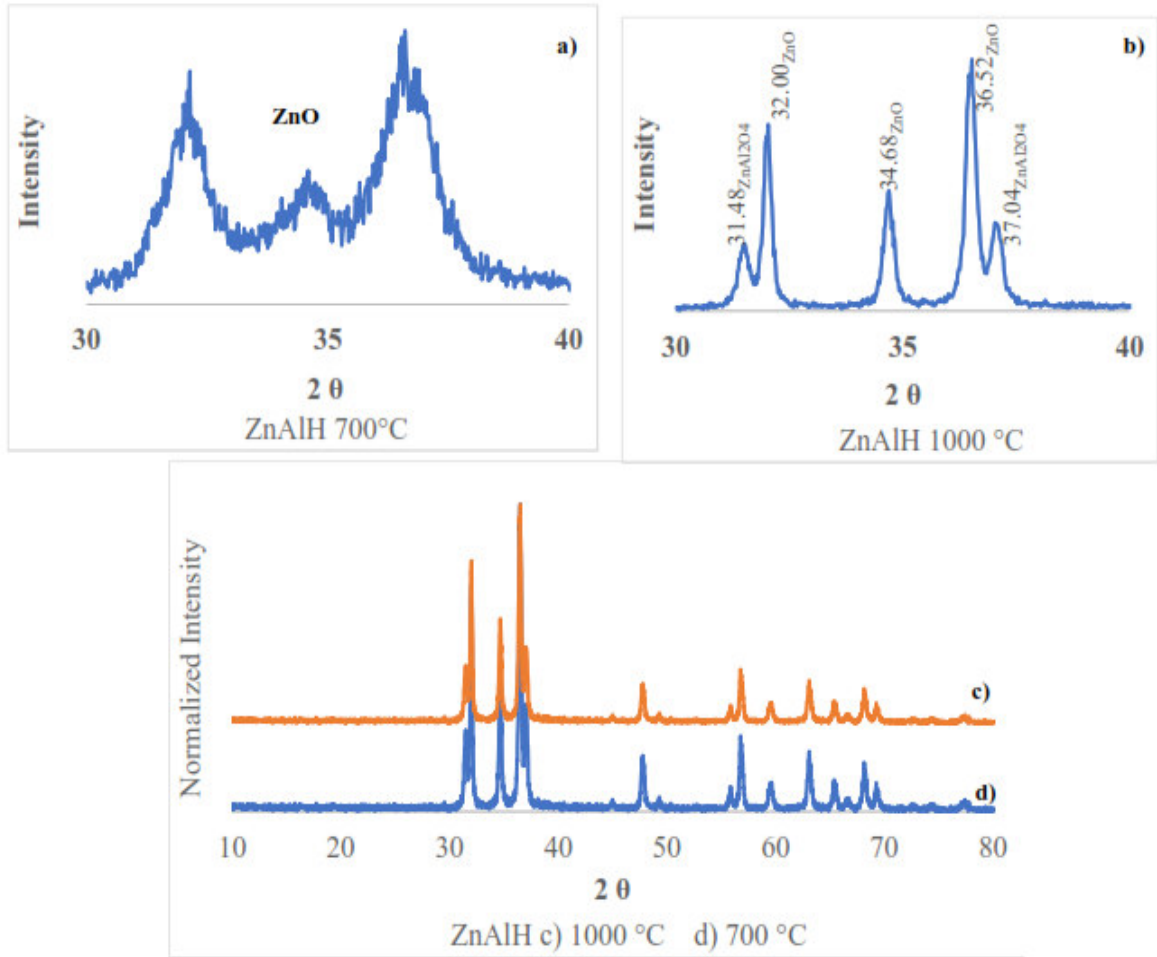


Figura 27. a) Engrandecimiento del área 30-40 ° (2θ) para la muestra calcinada a 700 °C, 4h b) Engrandecimiento del área 30-40 ° (2θ) para la muestra calcinada a 1000 °C, 4h c) Difractograma de la muestra calcinada a 1000 °C d) Difractograma de la muestra calcinada a 700 °C.

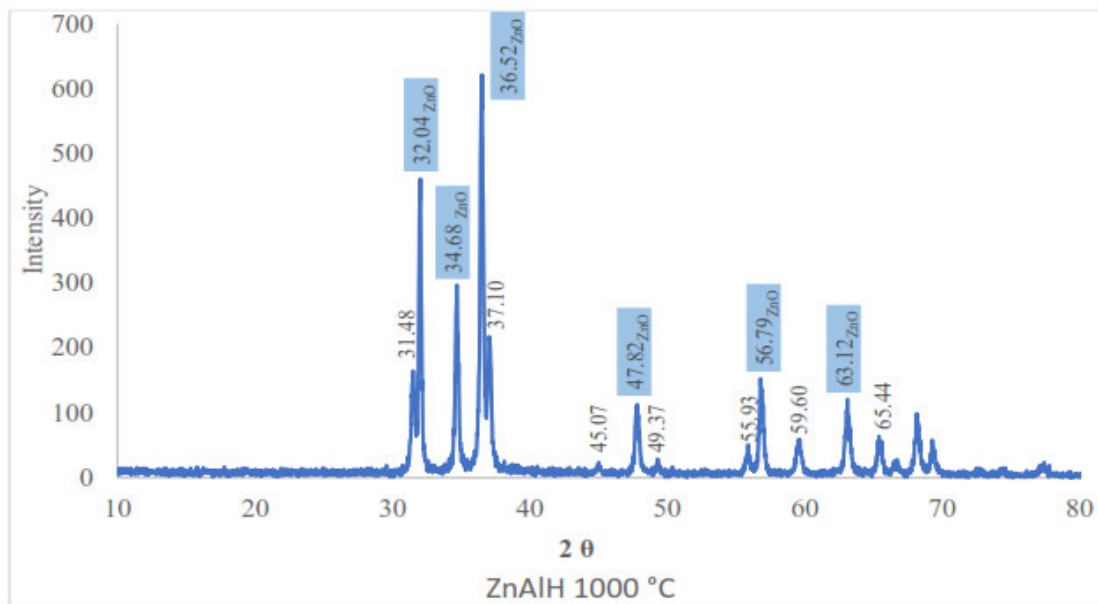


Figura 28. Difractograma de la muestra calcinada a 1000°C.

En el espectro FTIR para la HT ZnAl sin calcinar (fig. 29), el pico ancho en 3406.15 cm^{-1} corresponde con las vibraciones de estrechamiento de las moléculas de H_2O superficiales. La señal en 2161.33 cm^{-1} es más probablemente debida a adsorción superficial de CO_2 . La vibración de deformación de moléculas de agua ocurrió en 1637.75 cm^{-1} . La señal en 1501.79 cm^{-1} fue atribuido al desdoblamiento del modo ν_3 , indicando que el CO_3^- estuvo presente en las intercapas, principalmente. La banda en 1363.91 cm^{-1} fue adscrita al ν_3 (modo de estrechamiento asimétrico) del anión CO_3^- . La señal en 1044.27 cm^{-1} fue atribuida al modo de estrechamiento simétrico del CO_3^- polidentado. Adicionalmente, las señales localizadas bajo 800 cm^{-1} correspondieron a vibraciones del enrejado cristalino (Al-O, Zn-O, Al-O-Al, Zn-O-Zn, Zn-O-H, Al-O-H). Por ejemplo, las indicaciones en 752.58 y 600.24 cm^{-1} pueden ser atribuidas al modo de estrechamiento Al-O.

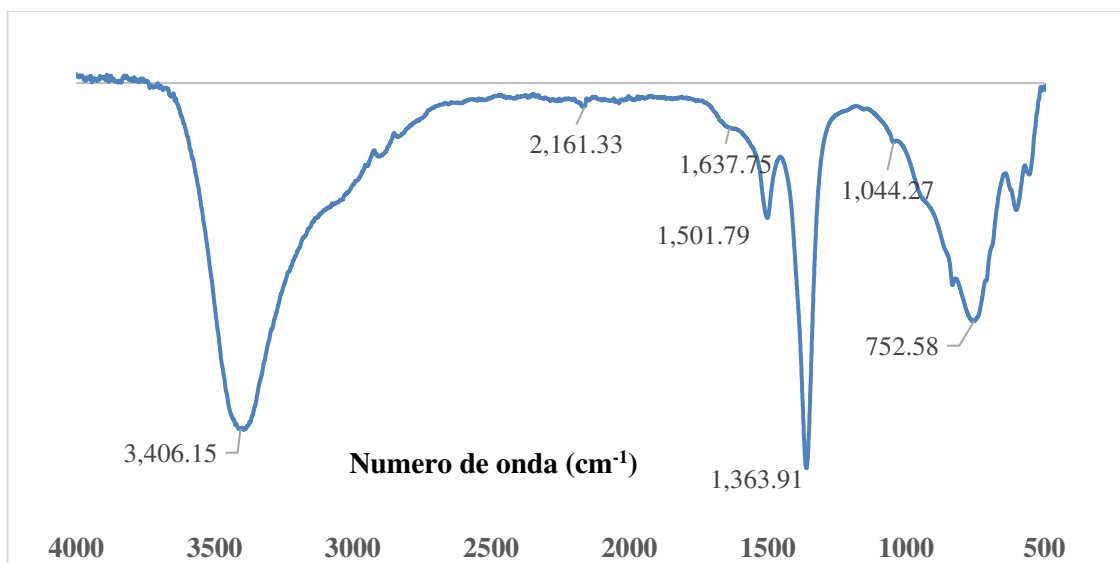


Figura 29. Espectro Reflectancia Total Atenuada (RTA) de la HT ZnAl.

El radio hidrodinámico de la hidrotacita ZnAl en H₂O fue medido por Dispersión de Luz Dinámica (DLD) y los resultados indicaron dimensiones entre 190-460 nm. En este caso, DLD mostró que el diámetro hidrodinámico (hd) varió, pero el promedio se mantuvo (fig. 30). Esto significó que la HT ZnAl tuvo una ligera tendencia a agregarse y es moderadamente estable en H₂O. El espectro UV-Vis (figura 31) señaló la banda de absorción centrada en 304 nm.

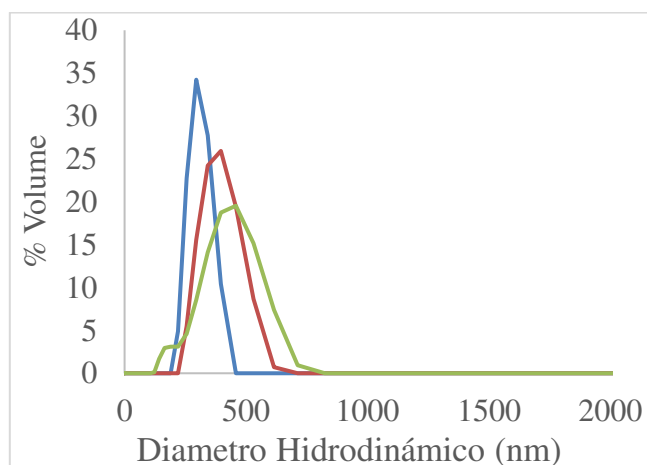


Figura 30. Perfil de Distribución de Tamaño para la HT ZnAl en H₂O.

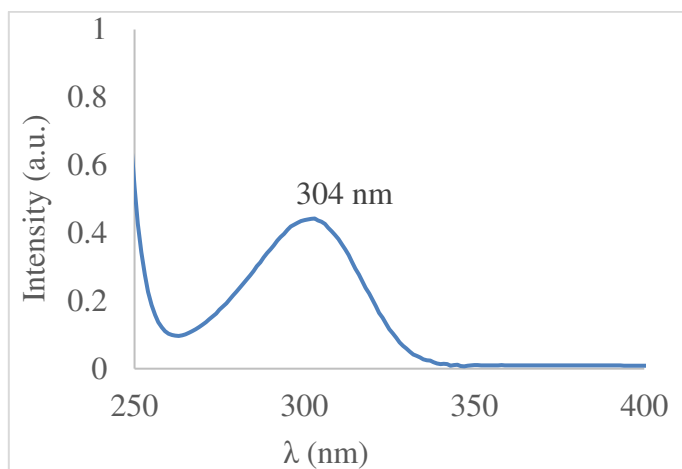


Figura 31. Espectro UVVis de la HT-ZnAl en 0.05% HNO₃

7.3 Resultados y Discusión - Nanocompositos de nZVI-PAA

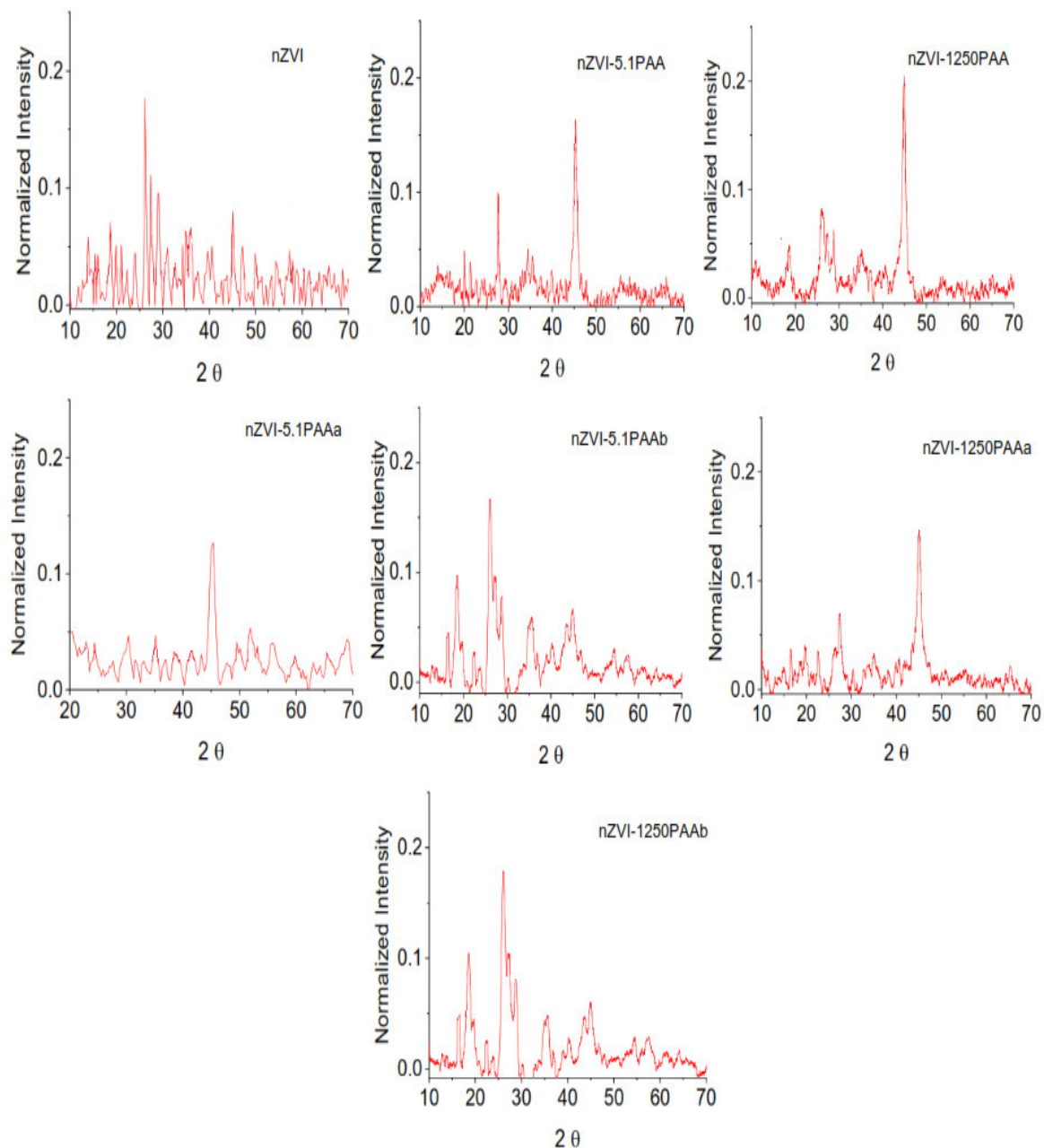


Figura 32. Patrón de Difracción de las nZVI-PAA Obtenidas.

Figura 32 muestra los patrones de DRX de las nZVI encapsuladas con PAA. Dos síntesis fueron divididas en **a** y **b**. **b** fue expuesta al aire ambiental por 8 horas y **a** no estuvo expuesta.

Para nZVI-1250PAA, el hierro estuvo principalmente en su estado de Fe^0 , caracterizado por la reflexión básica en $\sim 45.00^\circ$ (2θ , puntos azules). Este pico representa la reflexión (110) del plano del enrejado cubico centrado en el cuerpo (bcc) del Fe^0 . Esta predominante presencia de Fe cerovalente ligeramente cristalino (Fe^0) está en buen acuerdo con la ICDD # 06-0696. Aunque, nZVI-1250PAA, nZVI-1250PAAa y nZVI-5.1PAAa tuvieron un pico DRX intenso de hierro cerovalente, también mostraron un pico de baja intensidad del oxihidróxido en 27.50° (2θ , γ - FeOOH , puntos rojos) coincidiendo con el ICDD # 008-0098. El difractograma para nZVI-5.1PAA, sintetizado con PAA de bajo (PM), mostró el pico característico de FeOOH (punto rojo) a una intensidad significativa, mientras que, nZVI-1250PAA (sintetizado con PAA de alto peso molecular (PM) de 1250 kDa) tuvo ese mismo pico, y aun su relación de intensidad fue más baja y alrededor de 1:5 comparado al pico principal en 45.00° . En ausencia de PAA (nZVI), el pico principal para Fe^0 fue observado pero la presencia de los picos más importantes para las fases γ - y β -oxihidróxido tales como 27.04° (lepidocrocita, ICDD 05-0499) y 26.49° (akageneita, ICDD 42-1315), respectivamente, fue también notable [225], [226], [227]. Obviamente, el PM del PAA tuvo un efecto, cambiando cristalinidad y pureza de los productos. También, la carencia de PAA favoreció la formación de una mezcla incipiente de akageneita y lepidocrocita. No es solo quelación y encapsulamiento del Fe cuando PAA está presente, sino también el hecho de que el PAA actúa como una barrera para humedad y oxígeno [168], [172], [139]. Cambios en el pH tan pronto como el NaBH_4 comienza a ser añadido, favorece apertura de la cubierta de PAA que inicialmente encapsuló al Fe^{+2} . Mientras que el pH se estabilizaba y el Fe^{+2} se reducía, un retro-encapsulamiento con PAA ocurría y resultó en Fe^0 recapturado por PAA [164], [171]. Así, los DRX de los productos exhibieron los picos característicos en 45.00 (2θ) para hierro cerovalente y las imágenes de MET que claramente exhibieron la cubierta y el

centro negro que correspondió principalmente a Fe^0 . Además, si una atmósfera baja en oxígeno y burbujeo en Ar se mantienen simultáneamente, se evita la oxidación y facilita un mejor control del tamaño de las partículas Fe^0 . Similarmente, el producto sintetizado con PAA de 5.1 kDa de PM sin exposición al aire, no mostró un pico bien definido del $\alpha\text{-Fe}^0$ (45.00°). Si los productos frescos son comparados, el sintetizado con el PM más alto, estuvo más amorfo y menos oxidado. Para análisis adicionales, los productos correspondientes con los difractogramas 1, 2 y 5 fueron elegidos.

Siendo el diámetro hidrodinámico medio (hd) dependiendo de las propiedades de la solución fluida y de la superficie de las partículas, es una medida crucial para estos sólidos con el propósito de usarlos en remediación de agua. Los resultados de DLD fueron usados para determinar el hd promedio y distribución de tamaño (fig. **33** y tabla 5). Primero, para nZVI-1250PAA en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y H_2O (fig. **33c** y **33d**), las medidas de hd mostraron menos polidispersidad, mientras que las sintetizadas sin PPA (nZVI, fig. **33a** y **33b**) estuvieron significativamente polidispersas con un amplio rango de tamaño desde 0 – 800 nm, en H_2O (fig. **33b**). Esas diferencias en polidispersidad son explicadas por la encapsulación con PAA y cambios en el pH introducidos por el mismo solvente, sabiendo que el pKa del PAA es igual a 4.8. De manera que, a pH mayor que 4.8, el PAA estará altamente dissociado y viceversa. Además, los cambios de pH producen diferente conjugación y densidad de carga de la superficie del PAA [170], [171].

De acuerdo con Song. Y.L. y col. [157], la tendencia de disminución en el tamaño de partícula cuando se incrementó el PM del PAA, está relacionado con el arreglo, alrededor de la partícula, de las cadenas de PAA que responden al pH. Una posición más recta de las cadenas de

PAA de bajo PM ocurrió, mientras que las cadenas PAA de alto PM tienden a encorvarse y a encerrar su cadena alrededor de la superficie de la partícula, conduciendo a restricciones en la matriz que evitan las interacciones acuosas. Obviamente, el comportamiento anterior define partículas más individuales, las cuales están relacionadas a partículas menos agrupadas y expandidas más uniformemente [228], [229]. Segundo, una mejor estabilidad y monodispersidad es alcanzada en C_2H_5OH y en presencia del PAA (fig. **33c** y **33e** interna); la polidispersidad y agregación en medio acuoso incrementó en ausencia de PAA. Por ejemplo, 3 grupos promedio de tamaño de partícula de nZVI, en H_2O , puede ser observado en la gráfica de DLD (fig. **33b** interna). Comparando con el PAA de bajo PM (nZVI-5.1PAA, fig. **33e**, **33f**), el índice de polidispersidad (PDI) del nZVI-5.1PAA H_2O fue igual a 1.00, el cual, es mayor que 0.70 e indicó que la muestra tuvo una distribución de tamaño muy amplia en H_2O así como es visto en fig. **33f**. Además, una cubierta más uniforme de las nZVI es alcanzada con PAA de alto PM. Además, el comportamiento de nZVI y nZVI-1250PAA fue bueno en etanol (fig. **33a**, **33c**), aunque, el nZVI-5.1PAA tuvo un comportamiento apenas modesto (fig. **33e**). nZVI y nZVI-1250 PAA tuvieron un hd centrado alrededor de 40 nm. Aparte de esto, la gráfica DLD de nZVI-1250PAA presentó 3 rangos de tamaño en medio acuoso (fig. **33d**), aunque tales rangos estuvieron muy cercanos. Ellos estuvieron solapados con un hd centrado promedio de aproximadamente 250 nm. Entonces, nZVI-1250PAA mostró el mejor comportamiento en H_2O (fig. **33d**), con un PDI de 0.687, lo cual, está dentro de un rango de PDI aceptable (tabla 7). Es deseable y conveniente en remediación de agua, un comportamiento monodisperso y distribución de tamaño de partícula medio pequeño tal como en fig. **33c**. Puede inferirse que a pH ~ 7.0 (por ejemplo, en fluido C_2H_5OH con el índice de polidispersidad más bajo) favorece un enlace apropiado entre el COO^- y las nanopartículas de Fe^0 . De observaciones, se concluye que si el pH de las soluciones de

nZVI-1250PAA se intensifica hasta 7.0 y/o una mezcla adecuada de CH₃CH₂OH y H₂O es usada, una estabilización y monodispersidad sustancial serán obtenidas. Por tanto, más estabilización y cubierta homogénea de la nZVI es alcanzada con mayor PM. De lo contrario, menos estabilización y más polidispersidad de partículas sintetizadas con PAA de bajo PM fue observada.

Tabla 7. Índice de Polidispersidad de las Muestras (PDI).

Nombre	PDI ± std
nZVI _{CH₃CH₂OH}	0.543 ± 0.1
nZVI _{H₂O}	1.000 ± 0.0
nZVI-250PAA _{CH₃CH₂OH}	0.331 ± 0.0
nZVI-1250PAA _{H₂O}	0.687 ± 0.1
nZVI-5.1PAA _{CH₃CH₂OH}	0.399 ± 0.1
nZVI-5.1PAA _{H₂O}	1.000 ± 0,1

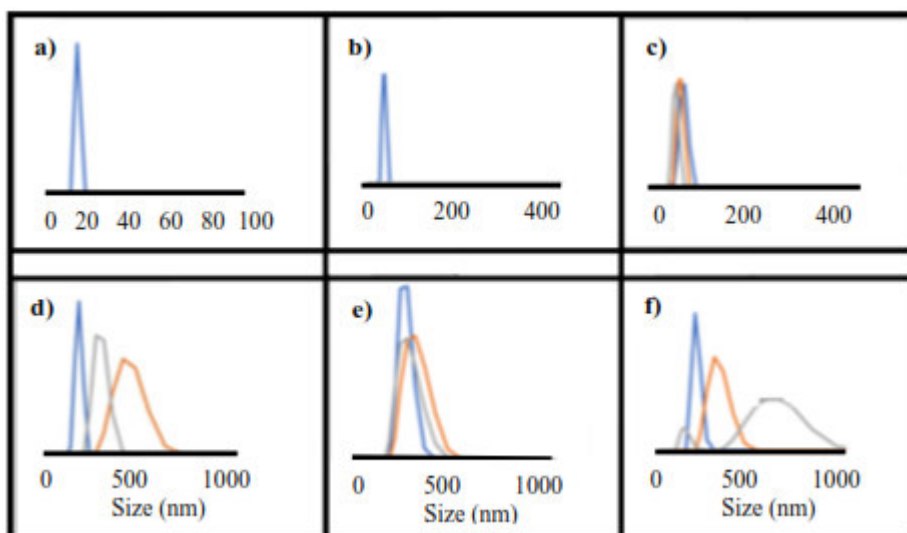


Figura 33. Distribución de tamaño por % volumen DLD en CH₃CH₂OH y H₂O. a) nZVI-1 b) nZVI-2 c) nZVI-1250PAA-1 d) nZVI-1250PAA-2 e) nZVI-5.1PAA-1 f) nZVI-5.1PAA-2 1: CH₃CH₂OH; 2: H₂O.

Diferencias en microestructura entre los materiales sin la HT ZnAl, fue estudiada por MET. nZVI-1250PAA y nZVI-5.1PAA (Patrón de DRX, fig. 32) fueron seleccionados porque ellos revelaron menos impurezas y mejores características de DRX para análisis adicionales.

Análisis por MET fueron usados para determinar el tamaño del cristal y diámetro absoluto de partícula, estimar distancias interplanares y definir morfologías de las nanopartículas. Las figures **34A – 34H** y **34I - 34P** muestran resultados de microscopia para nZVI-1250PAA y nZVI-5.1PAA, respectivamente. Fig. **34A, 34B, 34C** exhibieron un cumulo definido de material que cae en el rango de nano-tamaño (40 - 60 nm) y una cadena de arreglos de amas y perlas. La misma observación es notada para nZVI-5.1PAA (fig. **34I, 34J, 34M, 34N**). En figura **34D** es mostrada la Difracción Electrónica de Área Selecta (SAED, de circulo blanco (eds 1) en fig. **34A**), que muestra 3 distancias interplanares equivalentes a 2.04, 1.44 y 1.18 Å para nZVI-1250PAA. Si la figura **34E** es aumentada de fig. **34B**, diferentes direcciones de los planos cristalográficos son notables con flechas azules, indicando un material policristalino. Así, la fig. **34F** muestra un cristal único con planos en una dirección y el tamaño del cristal puede ser estimado entre 40 - 50 nm, coincidiendo con el hd de alrededor 40 nm determinado por DLD. También, las imágenes MET 5K para ambos evidencia una estructura capa-coraza y el espectro EDS de la zona marcada como eds 1 en la micrografía (fig. **34G, nZVI-1250PAA** y **34O, nZVI-5.1PAA**) suporta el hecho de que la coraza estuvo compuesta principalmente de Fe⁰ (fig. **34A**). Adicionalmente, el espectro EDS nZVI-1250PAA (sección 2, eds 2, **34H** de fig. **34A**) indica que hubo una cantidad comparable de O y Fe, sugiriendo que esta sección 2 está compuesta por una capa oxidada, principalmente. Este O puede también ser parcialmente atribuida a PAA (C₃H₄O₂)_n. Complementariamente, las micrografías exhibieron una clara capa externa que se relaciona con el eds 2. El espectro EDS-2 (fig. **34H**) muestra una importante proporción del elemento C. Esta misma observación es notoria en fig. **34P** (para nZVI-5.1PAA) y una evidencia de que el PAA está significativamente presente en la capa externa y encapsulando al nZVI. Además, comenzando con la letra **I**, las figuras **34I - 34P**, muestran el MET para nZVI-

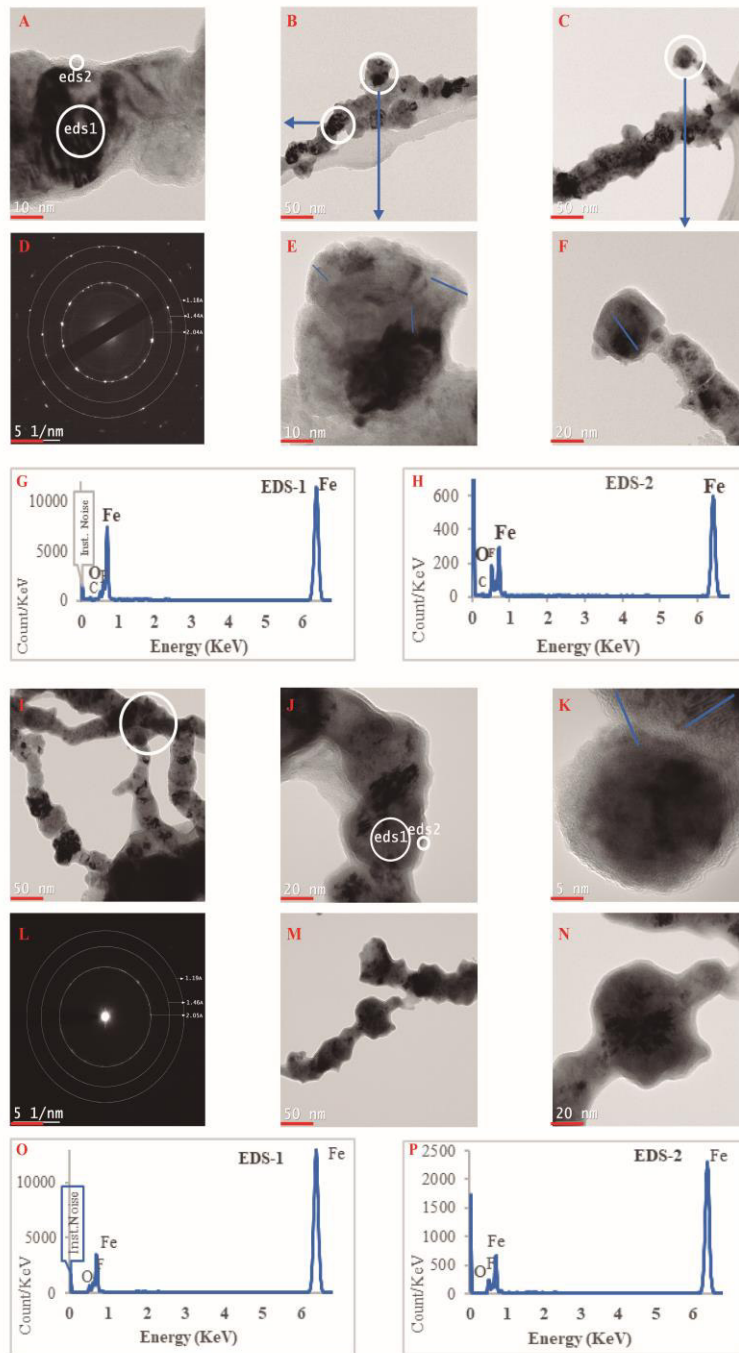


Figura 34. Microscopía Electrónica de Transmisión y Caracterización Espectroscópica de nZVI-1250PAA y nZVI-5.1PAA **A)** Una visión de la imagen MET para nZVI-1250PAA (10nm) **B)** Imagen MET para nZVI-1250PAA (50 nm) **C)** Imagen MET para nZVI-1250PAA (50nm) **D)** SAED de **A)** **E)** Engrandecimiento del círculo blanco de **B)** **F)** Engrandecimiento del círculo blanco de **C)** **G)** EDS del círculo blanco, eds 1 de **A)** **H)** EDS del círculo blanco, eds 2 de **A)** **I)** Una visión de la imagen MET para nZVI-5.1PAA (50nm) **J)** Imagen MET de nZVI-5.1PAA (20 nm resolución) **K)** Imagen MET del nZVI-5.1PAA (5 nm resolución) **L)** SAED de **I)** **M)** Imagen MET de nZVI-5.1PAA (50 nm resolución) **N)** Engrandecimiento de **M)** **O)** EDS de círculo blanco 1 en **J)** (eds 1) **P)** EDS de círculo blanco 2 en **J)** (eds 2).

5.1PAA. El SAED para nZVI-5.1PAA (fig. **34L**), indica que las distancias interplanares de los planos de reflexión principales son iguales a 2.05, 1.46, 1,19 Å. Es notado una estructura de ramas y similar a cadenas, aunque para nZVI-1250PAA es más notable (fig. **34B**). Se ve una morfología de ramas y perlas extendida y mejor definida para nZVI-1250PAA y una estructura de capa/coraza compacta y más uniforme. Este es similar en nZVI-5.1PAA. En fig. **34P** (sección 2, eds2, capa más externa de la fig. **34J**), la razón de la intensidad de los picos Fe:O de nZVI-5.1PAAa fue similar a la de la figura **34O**, indicando una oxidación extendida en nZVI-5.1PAAa. Se estima que los tamaños varían de 40 a 100 nm para los productos sintetizados con PAA 5.1 kDa. Dos picos diferentes en el DLD para Fe, corresponden a 2 transiciones electrónicas para la línea $K\alpha$ (6.398 KeV) y $L\alpha$ (0.700 KeV) del Fe, respectivamente. El pico en 0 KeV es debido a ruido en las partes electrónicas internas de los equipos.

7.4 Resultados y Discusión - Híbrido nZVI-PAA-HTZnAl

Los patrones de DRX de las HTs de ZnAl modificadas con selectos nZVI-1250PAA y nZVI-5.1PAA están presentes en figura **35**. En los nanocompositos híbridos no-calcinados, la estructura de la fase HT es mantenida (ICDD 038-0486), sin embargo, pequeñas diferencias son observadas en un zoom de rangos 2θ discretos. Adicionalmente, la intensidad del pico principal característico de HT (11.658° , 2θ), relacionado con la cristalinidad, fue menor así como el porcentaje en peso de las nanopartículas fue mayor (1 a 5%, tabla 8), sin embargo, esa intensidad en el HT ZnAl original es más baja, lo cual, fue asignado al modo de preparación solvotermal que comenzó con la mezcla de HT-ZnAl y nZVI en suspensión alcohólica para obtener el nZVI-PAA-HTZnAl, el cual benefició una parcial recristalización de la estructura de la HT, resultando en un incremento en la cristalinidad final del nZVI-PAA-HTZnAl. La proporción inversa entre

la intensidad y el porcentaje de Fe en el nZVI-PAA-HTZnAl es explicado por la presencia de PAA en el compuesto híbrido, puesto que como polímero tiende a ser amorfo y a exhibir menos cristalinidad. Manteniendo el mismo porcentaje de Fe y cambiando el PM, no marca una gran diferencia en intensidad.

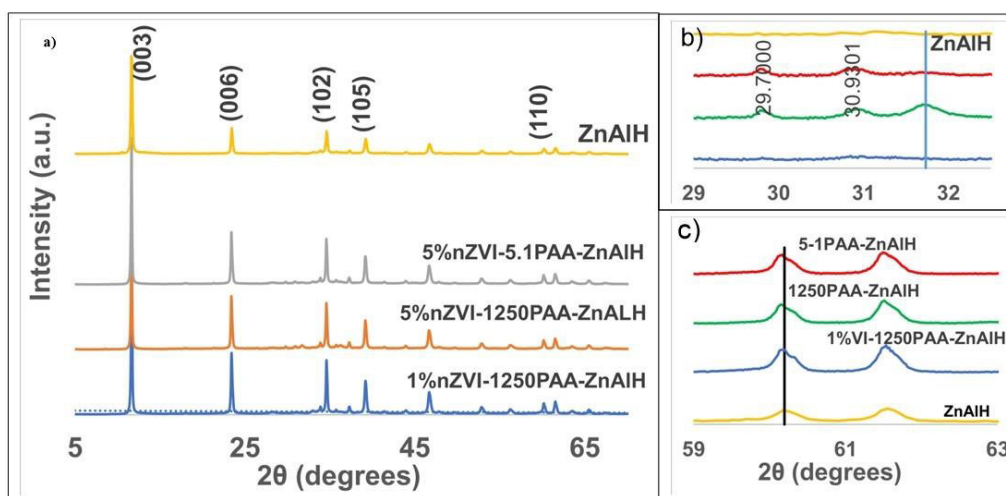


Figura 35. a) Difractogramas del híbrido no-calcinado – porcentaje en peso de 1% y 5 % de partículas de nZVI-PAA en el híbrido w/HTZnAl. b) Engrandecimiento de la zona 29-32.5° (2θ) c) Engrandecimiento de la zona del plano de reflexión (110).

Pequeñas diferencias fueron notadas en la zona (2θ) 29.00 – 32.50 ° (2θ, fig. 35b) del patrón de DRX del híbrido. Picos como 29.70, 30.93 °(2θ) fueron observados en 5%nZVI-1250PAA-HTZnAl y 5%nZVI-5.1PAA-HTZnAl, pero no observados en el patrón de DRX de la HT ZnAl.

Tabla 8. Parámetros del Enrejado Cristalino para % x nZVI-PAA-HTZnAl.

Nombre	d_{003} (Å)	I (cuentas/s)	c Parámetro (Å)	a Parámetro (Å)	Tamaño Cristal (nm)
HT-ZnAl	7.5991	22902	22.8200	3.0100	39.8563
1% nZVI-1250PAA-HT-ZnAl	7.5715	44368	22.7145	3.0684	51.3703
5% nZVI-1250PAA-HT-ZnAl	7.5841	33854	22.7523	3.0712	53.7597
5% nZVI-5.1PAA-HT-ZnAl	7.5841	33998	22.7523	3.0693	51.3667

Además, para ambas muestras calcinadas a 400 °C (c-5%nZVI-1250PAA-HTZnAl y c-5%nZVI-5.1PAA-HTZnAl, fig. 35a), los difractogramas exhibieron en gran parte ZnO o zincita

y Fe_2O_3 o hematita (ICDD 036-1451 y 039-1346). El ancho del pico del ZnO fue grande, lo cual, indicó un tamaño de cristal pequeño (rango de nano-tamaños). La única diferencia entre c-5%nZVI-1250PAA-HTZnAl y c-5%nZVI-5.1PAA-HTZnAl fue la intensidad más grande del pico alrededor de 34.50° (2θ) en c-5%nZVI-1250PAA-HTZnAl (fig. **35b**) atribuido a hematita[52].

La figura **35c** muestra un aumento de la región $59-63^\circ$ (2θ), donde la reflexión corresponde al plano cristalográfico (110) puede ser vista. Un ligero desplazamiento de la reflexión (110) hacia ángulos (2θ) más bajos, puede ser observado en las muestras que contienen nZVI y se mueve a la izquierda así como el porcentaje de nZVI aumenta (por ejemplo, HT ZnAl $2\theta_{(110)}=60.21^\circ$ a 5%nZVI-1250PAA-HTZnAl $2\theta_{(110)}=60.11^\circ$). Este desplazamiento del pico (110) permite sugerir la incorporación de Al^{+3} por Fe^{+3} (radios iónicos de Al^{+3} y Fe^{+3} son 0.53\AA y 0.65\AA , respectivamente) en el enrejado de la HT [230], [51], [24]. Esta diferencia en radios iónicos explica perturbaciones en el enrejado cristalino, lo cual, causa pequeño estrés y desplazamientos de esa señal hacia 2θ más bajos. Adicionalmente, la inclusión de Fe^{+3} al enrejado es verificada por el agrandamiento proporcional en el parámetro de la celda unidad **a** (ver tabla 8) y por ende, el Fe^{+3} tiene un radio iónico más grande que el Al^{+3} y conforma con la aproximación de Vegard [231]. Obviamente, el nZVI provoca un ligero incremento en el parámetro **a** y directamente proporcional al porcentaje de hierro con el PAA del mismo PM. La tendencia en tamaño de cristal fue más grande para una proporción más grande de Fe con el mismo PM del PAA y disminuyó cuando la proporción de Fe fue constante, y el PM disminuyó. Esto muestra que una introducción de Fe en la red del cristal sucedió porque el cristal está relacionado a la base octaedral de la estructura cristalina. También, la diferencia notable del PM PAA (1250 kDa a 5.1 kDa) al mismo % de Fe, influyó el tamaño del cristal (53.7597 a 51.3667 nm). Este

tamaño del cristal no debe estar relacionado al diámetro hidrodinámico o tamaño de partícula porque esos parámetros son afectados por condiciones ambientales, pero no el tamaño del cristalito.

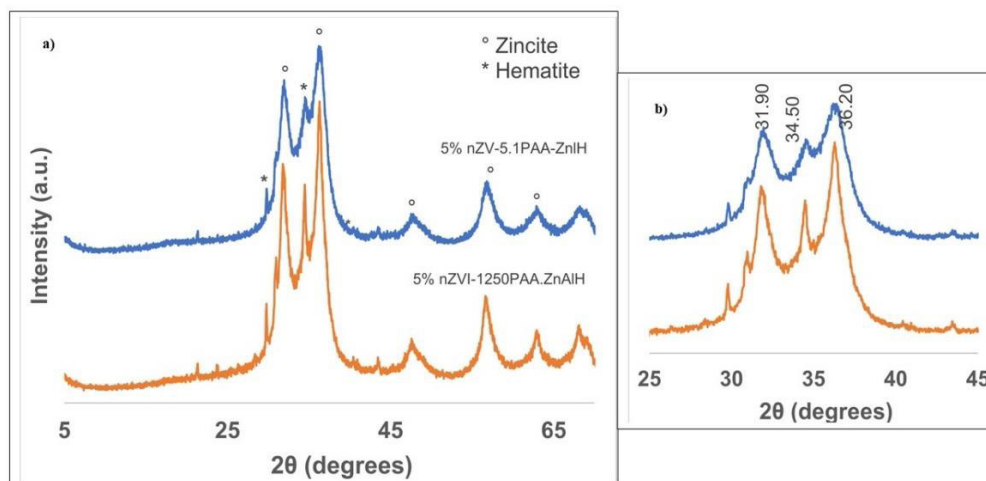


Figura 36. a) Difractogramas de los híbridos calcinados – porcentaje en peso 5% y diferente PM. b) Vista engrandecida de la zona de DRX 25 – 45° (2θ) del compuesto híbrido calcinado.

Aún más, el incremento en los parámetros basales cuando el porcentaje de la partícula del nanocomposito incrementó, denotó incorporación del nZVI-PAA en la HT ZnAl. El parámetro *a* se intensificó cuando la proporción de Fe incrementó (3.0100 Å para HT ZnAl a 3.0712 Å en 5% nZVI-1250PAA-HTZnAl). El parámetro *a* disminuyó ligeramente desde 5% nZVI-1250PAA-HTZnAl a 5% nZVI-5.1PAA-HTZnAl (3.0712 Å a 3.0693 Å) (ver fig. 36). Un cambio en el PM desde 1250 kDa a 5.1 kDa no alteró la distancia entre las láminas, pero generó una variación en la separación catión-catión. Entre más grande el PM del PAA que engloba a las nanopartículas, más grande es la distancia catión-catión (dentro de la lámina con similaridad a la brucita), forzando a los cationes a separarse más y permitir acceso. Si el PM es mantenido constante e incrementa el % de nZVI, hay un incremento en todos los parámetros. La energía de banda prohibida de las muestras calcinadas con bajo contenido de partículas del nanocomposito (1%), mostró un desplazamiento a energía más baja con respecto a la cHT-ZnAl calcinada, mientras que, para las muestras con el contenido más alto, el desplazamiento es observado a energía de absorción más altas. El grupo de Mantilla [232], obtuvo por coprecipitación una HT ternaria de ZnAlFe. Ellos comenzaron con la mezcla de los 3 nitratos metálicos ($Zn(NO_3)_2$,

Al(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃ y bajo condiciones básicas altas. Después de calcinación, el grupo de Mantilla obtuvo el óxido mixto ternario con energías de banda prohibida entre 2.54 – 2.04 eV. En este trabajo, una solución sólida con energías de banda prohibida entre 1.07 – 1.21 eV (tabla 9) han sido obtenidos, lo cual, los hace más disponibles para fotodegradación solar. Se sabe que el ZnO y Fe₂O₃ tienen una energía de banda prohibida E_g de 3.2 eV y 2.2 eV, respectivamente. En este trabajo, la E_g cae en la región visible excepto para la cHT-ZnAl. La capacidad de absorción UV-Vis de la cHT-ZnAl cambió cuando fue modificada con el nanocompuesto de nZVI-PAA. La absorción inicial de cHT-ZnAl estuvo centrada en aproximadamente 350 nm y tuvo un desplazamiento hipsocrómico a 285 nm (c1%nZVI-1250PAA-HTZnAl), 283.90 nm (c5%nZVI-1250PAA-HTZnAl) y 284.60 nm (c5%nZVI-5.1PAA-HTZnAl). Esos desplazamientos pueden ser explicados con la absorción de los orbitales 3d del Fe⁺³ entre la banda de valencia y la de conducción de mayoritariamente ZnO, el óxido metálico resultante de la calcinación de las muestras [233].

Tabla 9. Energía de banda prohibida para los nanohíbridos

Nombre muestra	E _g (eV)
c-HT-ZnAl	3.10 eV
c-nZVI1250	1.78 eV
c-nZVI5.1	1.71 eV
c5% nZVI-5.1PAA-HT-ZnAl	Indirect E _g = 1.21 eV
c5% nZVI-1250PAA-HT-ZnAl	Indirect E _g = 1.21 eV
c1% nZI-1250PAA-HT-ZnAl	Indirect E _g = 1.07 eV

8 Conclusiones

El difractograma para la HT CuAl presento las reflexiones características para hidrotalcitas, las cuales, fueron exhibiciones muy agudas, simétricas y de muy buena cristalinidad de sus planos cristalográficos (003), (006) y (009). Con respecto al patron de difracción para la HT MgAl la HT CuAl presento una distancia interplanar mayor que se confirma con los desplazamientos posicionales de los planos (001) a ángulos 2θ mas bajos. Esto debido no solo a la introducción de baja intensidad de carga entre laminas por los aniones NO_3^- sino también por el efecto Jahn Teller que genera elongación de los octedros que forman las láminas. Lo espectros Raman singulares señales de los modos de traslación y deformación del M-OH de las capas en 1050.47 cm^{-1} , vibraciones del enlace puente interlaminar $\text{CO}_3^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entre 2700- 3000 cm^{-1} , estrechamiento simétrico del CO_3^{2-} libre en 1448.70 cm^{-1} y las señales correspondientes a modos de estrechamiento y flexión de los enlaces metálicos con el oxígeno en el network cristalino por debajo de 600 cm^{-1} . El espectro Raman de la HT CuAl tratada a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ presento señales muy similares a la HT fresca, aquellas fueron menos intensas y la disminución de la banda característica en 1050.47 cm^{-1} indico un deterioro en cristalinidad que conllevo a cambios en la región interlaminar y reflejo una reorganización del apilamiento de las capas con aparición de señales propias de los modos de vibración Cu-O de óxidos de cobre y en acuerdo con las micrografías y los espectros EDS que se suman a evidencias de perdida de estructura interlaminar de la HT a una temperatura mucha más baja comparada con la HT MgAl. El EDS confirmo la composición elemental y se estimó la relación $\text{Al}^{+3}/\text{Al}^{+3} + \text{Cu}^{+2}$ entre 0.2 – 0.4.

Adicionalmente, se han integrado nZVI-PAA con HT ZnAl y los difractogramas de éstos productos no calcinados indicaron introducción de Fe en la red cristalina de la HT. Con la calcinación, la estructura de la HT colapsó y una solución sólida de los óxidos metálicos (ZnO con Fe₂O₃) fue formada. Esto puede ser el suministro de una nueva ruta para la obtención de esta mezcla de óxidos metálicos. Por ende, la calcinación de esos nanocompositos generó un resultado similar al proceso para la obtención de la HT ternaria ZnAlFe. Las propiedades semiconductoras resultantes fueron interesantes y pronostican una aplicación exitosa en fotocátalisis visible para remediación ambiental. Las energías de banda prohibida fueron más bajas que las de los 2 fotocatalizadores más tradicionalmente conocidos, ZnO y TiO₂. Adicionalmente, el mejor comportamiento en agua del nZVI-PAA fue observado para nZVI-1250PAA, sintetizado con PAA de alto peso molecular. Además, el agente estabilizante ofreció una barrera de oxígeno y humedad adicional que contribuyeron a asegurar las condiciones anóxicas durante la síntesis y por tanto, a la pureza de los productos. A pesos moleculares más altos, el diámetro hidrodinámico y distribución de tamaño fueron más pequeños y ajustados, respectivamente, permitiendo una población más monodispersa. Aparte de lo anterior, el nanocomposito de nZVI-PAA con un rango de tamaños de 40-60 nm (con peso molecular alto) puede encontrar aplicaciones en biomedicina así como en remediación de agua / suelos. Este reporte predice la versatilidad de este material con un espectro amplio de aplicación dentro de un enfoque científico y técnico. En futuras contribuciones, esta mezcla solida será evaluada en la fotodegradación de agua contaminada y los resultados serán compartidos con la comunidad científica.

APENDICE A

Las **reglas de Goldschmidt** son frecuentemente usadas en distribución de elementos trazas entre diferentes fases en Geoquímica. La primera regla es derivada de observaciones mientras que, la segunda y tercera son consecuencia del inverso al cuadrado de la atracción electrostática aplicada a enrejados iónicos:

- 1) Para que 2 iones sean capaces de reemplazarse mutuamente en una estructura cristalina, los radios iónicos no deben diferir por más de un 15%
- 2) Cuando 2 iones poseen la misma carga, pero diferentes radios, compiten por un sitio en el enrejado cristalino, el ion con el radio más pequeño es preferencialmente incorporado.
- 3) Cuando 2 iones poseen radios similares pero diferentes cargas compiten por un sitio en el enrejado cristalino, el ion con la carga más alta es preferencialmente incorporado [234].

9 Referencias

- [1] D. G. Evans and R. C. T. Slade, "Structural Aspects of Layered Double Hydroxides," *Struct. Bond.*, vol. 119, no. December 2005, pp. 1–87, 2006, doi: 10.1007/430_005.
- [2] Juan Jose Bravo Suarez, "Estudio de la síntesis y propiedades de los hidróxidos doble laminares intercalados," Universidad Industrial del Santander, 2004.
- [3] R. Allmann, "The crystal structure of pyroaurite," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 24, no. 7, pp. 972–977, 1968, doi: 10.1107/S0567740868003511.
- [4] Feitknech.W., "Basic salts.x. chemistry and morphology of the basic salts of the bivalent metals. 3. Basic cobalt chloride.," *Helv.Chim. Acta*, vol. 18, pp. 555–569, 1935.
- [5] A. Senthilnathan *et al.*, "Akaganeite nanorices deposited muscovite mica surfaces as sunlight active green photocatalyst," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 6, no. 3, p. 182212, 2019, doi: 10.1098/rsos.182212.
- [6] S. Miyata and T. Kumura, "Synthesis of New Hydrotalcite-Like Compounds and Their Physico-Chemical Properties," *Chem. Lett.*, vol. 2, no. 8, pp. 843–848, 1973, doi: 10.1246/cl.1973.843.
- [7] F. Trifiro, A. Vaccari, and G. Del Piero, "Preparation and properties of copper synthetic anionic clays," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 39, no. C, pp. 571–580, 1988, doi: 10.1016/S0167-2991(09)60780-1.
- [8] S. Nishimura, A. Takagaki, and K. Ebitani, "Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations," *Green Chem.*, vol. 15, no. 8, p. 2026, 2013, doi: 10.1039/c3gc40405f.
- [9] Ocaña Zarceño María de los Ángeles, *Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: aplicación en Catálisis Básica*. 2005.
- [10] W. T. Reichle, "Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)," *Solid State Ionics*, vol. 22, no. 1, pp. 135–141, 1986, doi: 10.1016/0167-2738(86)90067-6.
- [11] W. T. Reichle, "Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals," *J. Catal.*, vol. 94, no. 2, pp. 547–557, 1985, doi: 10.1016/0021-9517(85)90219-2.
- [12] D. Carriazo, M. del Arco, C. Martín, and V. Rives, "A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI)," *Appl. Clay Sci.*, vol. 37, no. 3–4, pp. 231–239, 2007, doi: 10.1016/j.clay.2007.01.006.
- [13] M. del Arco, C. Martin, I. Martin, V. Rives, and R. Trujillano, "A FTIR spectroscopic study of surface acidity and basicity of mixed Mg, Al-oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 49, no. 11, pp. 1575–1582, 1993, doi: 10.1016/0584-8539(93)80114-P.
- [14] S. Miyata, "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds," *Clays Clay Miner.*, vol. 31, no. 4, pp. 305–311, 1983, doi: 10.1346/CCMN.1983.0310409.
- [15] A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi, J. B. Nagy, Y. Kiyozumi, and F. Mizukami, "Layered double hydroxides and their pillared derivatives - Materials for solid base catalysis; synthesis and characterization," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 182, no. 2, pp. 237–247, 1999, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00009-5.
- [16] T. Yamaoka, M. Abe, and M. Tsuji, "Synthesis of CuAl hydrotalcite like compound and its ion exchange property," *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, no. 10, pp. 1183–1199, 1989, doi:

- 10.1016/0025-5408(89)90193-1.
- [17] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.," *Catal. Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, 1991, doi: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [18] L. Alicia *et al.*, "Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery," *Pharmaceutics*, vol. 6, no. 1, pp. 267–272, 2009, doi: 10.3390/pharmaceutics6020298.
- [19] M. V. Bukhtiyarova, "A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides," *J. Solid State Chem.*, vol. 269, pp. 494–506, 2019, doi: 10.1016/j.jssc.2018.10.018.
- [20] H. R. S. Nalawade.P., Aware. B., Kadam. V.J., "Layered Double Hydroxides: A review," *J. Sci. Ind. Res. (India).*, vol. 68, pp. 267–272, 2009.
- [21] E. Ramos-Ramirez, "Obtencion de Hidrotalcitas por el Proceso Sol-Gel," University of Guanajuato, 1997.
- [22] S. O.-P. Guzmán, Danny; Aguilar, Claudio; Serafini, Daniel; Rojas, Paula; Ordoñez and J. F, "the Relationship between the chemical composition and atomic volumen in Ag- x% at Zn (X<20) solid solutions," *DYNA*, vol. 184, no. 81, pp. 144–149, 2014.
- [23] M. Ogawa and H. Kaiho, "Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles," *Langmuir*, vol. 18, no. 11, pp. 4240–4242, 2002, doi: 10.1021/la0117045.
- [24] J. Prince, F. Tzompantzi, G. Mendoza-Damián, F. Hernández-Beltrán, and J. S. Valente, "Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, pp. 352–360, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.08.019.
- [25] A. Alejandre, F. Medina, X. Rodriguez, P. Salagre, and J. E. Sueiras, "Preparation and Activity of Cu – Al Mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions," vol. 324, pp. 311–324, 1999.
- [26] www.virtualcurtain.com.au, "Hydrotalcite Structure." 2017.
- [27] A. de Roy, C. Forano, and J. P. Besse, "Anionic clays. Trends in pillaring chemistry," *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.*, vol. 36, no. 2, p. 395, 1991, doi: 10.1007/978-1-4684-8866-1_7.
- [28] J. J. Bravo-Suárez, E. A. Páez-Mozo, and S. T. Oyama, "Review of the synthesis of layered double hydroxides: A thermodynamic approach," *Quim. Nova*, vol. 27, no. 4, pp. 601–604, 2004, doi: 10.1590/S0100-40422004000400015.
- [29] V. Rives, "Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 1–3, pp. 19–25, 2002, doi: 10.1016/S0254-0584(02)00024-X.
- [30] P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, E. Bozek, M. Sawalha, and F. Roessner, "Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg-Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH₃ and CO₂," *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 2, pp. 263–281, 2004, doi: 10.1016/j.materresbull.2003.09.032.
- [31] V. R. L. Constantino and T. J. Pinnavaia, "Basic Properties of Mg_{2+1-x}Al_{3+x} Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions," *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. 4, pp. 883–892, 1995, doi: 10.1021/ic00108a020.
- [32] a. J. Marchi and C. R. Apesteguía, "Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 35–48, 1998, doi: 10.1016/S0169-1317(98)00011-8.
- [33] T. S. Stanimirova, G. Kirov, and E. Dinolova, "Mechanism of hydrotalcite regeneration,"

- J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 20, no. 5, pp. 453–455, 2001, doi: 10.1023/A:1010914900966.
- [34] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, and A. Tsunashima, “Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties,” *React. Solids*, vol. 5, no. 2–3, pp. 219–228, 1988, doi: 10.1016/0168-7336(88)80089-5.
- [35] Richetta, Medaglia, Mattoccia, V. A., and P. R., “Layered Double Hydroxides: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications,” *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 06, no. 04, 2017, doi: 10.4172/2169-0022.1000360.
- [36] F. Teodorescu, A. M. Pălăduță, and O. D. Pavel, “Memory effect of hydrotalcites and its impact on cyanoethylation reaction,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 6, pp. 2055–2059, 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.02.018.
- [37] K. L. Erickson, T. E. Bostrom, and R. L. Frost, “A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM,” *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 2–3, pp. 226–229, 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2004.08.035.
- [38] K. Takehira and T. Shishido, “Preparation of supported metal catalysts starting from hydrotalcites as the precursors and their improvements by adopting ‘memory effect,’” *Catal. Surv. from Asia*, vol. 11, no. 1–2, pp. 1–30, 2007, doi: 10.1007/s10563-007-9016-2.
- [39] K. Nishida *et al.*, “Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction. Catalyst preparation by adopting ‘memory effect’ of hydrotalcite,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 337, no. 1, pp. 48–57, 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2007.11.036.
- [40] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, and N. M. Van Der Pers, “Memory effect of activated Mg-Al hydrotalcite: In situ XRD studies during decomposition and gas-phase reconstruction,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 13, no. 3, pp. 870–878, 2007, doi: 10.1002/chem.200600767.
- [41] M. Jitianu, M. Bălăsoiu, R. Marchidan, M. Zaharescu, D. Crisan, and M. Craiu, “Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: Study of the resulting oxidic forms,” *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 2, no. 2–3, pp. 287–300, 2000, doi: 10.1016/S1466-6049(00)00019-2.
- [42] D. Kwon, J. Y. Kang, S. An, I. Yang, and J. C. Jung, “Tuning the base properties of Mg–Al hydrotalcite catalysts using their memory effect,” *J. Energy Chem.*, vol. 46, pp. 229–236, 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.11.013.
- [43] A. Fraccarollo, M. Cossi, and L. Marchese, “DFT simulation of Mg/Al hydrotalcite with different intercalated anions: Periodic structure and solvating effects on the iodide/triiodide redox couple,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 494, no. 4–6, pp. 274–278, 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2010.06.029.
- [44] M. R. Othman, Z. Helwani, Martunus, and W. J. N. Fernando, “Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 23, no. 9, pp. 335–346, 2009, doi: 10.1002/aoc.1517.
- [45] T. Montanari *et al.*, “Zinc-aluminum hydrotalcites as precursors of basic catalysts: Preparation, characterization and study of the activation of methanol,” *Catal. Today*, vol. 152, no. 1–4, pp. 104–109, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.09.012.
- [46] E. Conterosito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, and M. Milanesio, “Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 470, pp. 36–50, 2018, doi: 10.1016/j.ica.2017.08.007.
- [47] S. Kannan, S. Velu, V. Ramkumar, and C. S. Swamy, “Synthesis and physicochemical properties of cobalt aluminium hydrotalcites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 6, pp. 1462–1468, 1995, doi: 10.1007/BF00375249.
- [48] Y. Lwin, M. A. Yarmo, Z. Yaakob, A. B. Mohamad, and W. R. W. Daud, “Synthesis and

- characterization of Cu-Al layered double hydroxides,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, no. 1–2, pp. 193–198, 2001, doi: 10.1016/S0025-5408(01)00491-3.
- [49] F. Tzompantzi, A. Mantilla, F. Bañuelos, J. L. Fernández, and R. Gómez, “Improved photocatalytic degradation of phenolic compounds with ZnAl mixed oxides obtained from LDH materials,” in *Topics in Catalysis*, Mar. 2011, vol. 54, no. 1–4, pp. 257–263, doi: 10.1007/s11244-011-9656-3.
- [50] J. T. Klopogge, L. Hickey, and R. L. Frost, “The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites,” *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 11, pp. 4047–4057, 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2004.07.010.
- [51] A. Mantilla, F. Tzompantzi, J. L. Fernández, J. A. I. D. Góngora, and R. Gómez, “Photodegradation of phenol and cresol in aqueous medium by using Zn/Al + Fe mixed oxides obtained from layered double hydroxides materials,” *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 353–357, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.11.006.
- [52] F. Tzompantzi, G. Mendoza-Damián, J. L. Rico, and A. Mantilla, “Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs,” *Catal. Today*, vol. 220–222, pp. 56–60, 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.07.014.
- [53] E. Ramos-Ramírez, C. Martínez-Gómez, F. Tzompantzi-Morales, G. A. Del Ángel-Montes, G. Mendoza-Damián, and N. L. Gutiérrez-Ortega, “Degradación del 2,4,6-triclorofenol usando hidrotalcitas calcinadas Mg/Al como fotocatalizadores,” *Superf. y Vacio*, vol. 28, no. 3, pp. 92–98, 2015.
- [54] E. Ramos-Ramírez *et al.*, “Activated Hydrotalcites Obtained by Coprecipitation as Photocatalysts for the Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/8267631.
- [55] K. Yan, J. Liao, X. Wu, and X. Xie, “Facile synthesis of eco-friendly cu-hydrotalcite catalysts for highly selective synthesis of furfural diethyl acetal and benzoin ethyl ether,” *Adv. Mater. Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 702–707, 2013, doi: 10.5185/amlett.2013.2419.
- [56] R. I. Gutiérrez Reyes, “Fluoración de compuestos tipo hidrotalcita como estrategia para modificar sus propiedades fisicoquímicas,” p. 30, 2016.
- [57] F. L. Theiss, G. A. Ayoko, and R. L. Frost, “Synthesis of layered double hydroxides containing Mg 2+ , Zn 2+ , Ca 2+ and Al 3+ layer cations by co-precipitation methods - A review,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 383, pp. 200–213, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.150.
- [58] Galindo-Reyes, “Síntesis y caracterización de materiales tipo hidrotalcita por coprecipitación y dispersión de óxidos synthesis and characterization of hydrotalcite type materials by coprecipitation and oxide dispersion,” doi: 10.19136/Jeeos.a2n3.3066.
- [59] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot, and C. T. Gueho, *Layered double hydroxides (LDH)*, vol. 5. 2013.
- [60] J. Liu *et al.*, “Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis,” *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 41–45, 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2013.11.007.
- [61] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani, “New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1998, no. 10, pp. 1439–1446, 1998, doi: 10.1002/(sici)1099-0682(199810)1998:10<1439::aid-ejic1439>3.3.co;2-t.
- [62] P. Yang, J. Yu, Z. Wang, Q. Liu, and T. Wu, “Urea method for the synthesis of hydrotalcites,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 83, no. 2, pp. 275–282, 2004, doi:

- 10.1023/B:REAC.0000046087.86802.c2.
- [63] R. M. Taylor, "The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis," *Clay Miner.*, vol. 19, no. 4, pp. 591–603, 1984, doi: 10.1180/claymin.1984.019.4.06.
- [64] Z. Yang, H. Fischer, and R. Polder, "Synthesis and characterization of modified hydrotalcites and their ion exchange characteristics in chloride-rich simulated concrete pore solution," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 47, pp. 87–93, 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.008.
- [65] H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, and S. Kikkawa, "Synthesis and characterization of hydrotalcite-ATP intercalates," *Solid State Ionics*, vol. 172, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 607–609, 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2004.04.035.
- [66] T. Hibino and A. Tsunashima, "Synthesis of Paramolybdate Intercalates of Hydrotalcite-like Compounds by Ion Exchange in Ethanol/Water Solution," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 10, pp. 2082–2089, 1997, doi: 10.1021/cm970115a.
- [67] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, and N. M. Van Der Pers, "Influence of the divalent cation on the thermal activation and reconstruction of hydrotalcite-like compounds," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 9, pp. 3642–3650, 2007, doi: 10.1021/jp064972q.
- [68] M. Muñoz, S. Moreno, and R. Molina, "Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 24, pp. 18827–18842, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.132.
- [69] O. P. Ferreira, O. L. Alves, D. X. Gouveia, A. G. Souza Filho, J. A. C. De Paiva, and J. M. Filho, "Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 9, pp. 3058–3069, 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2004.04.030.
- [70] T. Lopez *et al.*, "Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture," *Langmuir*, vol. 12, no. 1, pp. 189–192, 1996, doi: 10.1021/la940703s.
- [71] R. Mexicana, I. Q. De, D. E. M. Y. Su, E. On, and Y. Adsorbente, "Materiales mesoporosos tipo hidrotalcita obtenidos por sol-gel asistido con irradiación de microondas y su evaluación catalítica y adsorbente," *Rev. Mex. Ing. química*, vol. 14, no. 3, pp. 711–722, 2015.
- [72] M. Jitianu, M. Bălăsoiu, M. Zaharescu, A. Jitianu, and A. Ivanov, "Comparative study of sol-gel and coprecipitated Ni-Al hydrotalcites," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 19, no. 1–3, pp. 453–457, 2000, doi: 10.1023/A:1008703714841.
- [73] F. M. Labajos, V. Rives, and M. A. Ulibarri, "Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1546–1552, 1992, doi: 10.1007/BF00542916.
- [74] W. N. Budhysutanto, H. J. M. Kramer, D. van Agterveld, A. G. Talma, and P. J. Jansens, "Pre-treatment of raw materials for the hydrothermal synthesis of hydrotalcite-like compounds," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 88, no. 11, pp. 1445–1449, 2010, doi: 10.1016/j.cherd.2009.10.010.
- [75] L. Liao, N. Zhao, and Z. Xia, "Hydrothermal synthesis of Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and Al(OH)₃," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 11, pp. 3897–3901, 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.07.007.
- [76] L. Wang, K. Zhang, W. Sun, T. Wu, H. He, and G. Liu, "Hydrothermal synthesis of corrosion resistant hydrotalcite conversion coating on AZ91D alloy," *Mater. Lett.*, vol. 106, pp. 111–114, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.05.018.

- [77] M. D. M. Herrero Rodríguez, “Nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos con hidróxidos dobles laminares.,” p. 226, 2008.
- [78] J. A. Rivera, G. Fetter, and P. Bosch, “Microwave power effect on hydrotalcite synthesis,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 89, no. 1–3, pp. 306–314, 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.10.041.
- [79] J. A. Rivera, G. Fetter, and P. Bosch, “Characterization of basic catalysts of the type hydrotalcite synthesized by microwave irradiation,” *Rev. Mex. Ing. Quim.*, vol. 5, pp. 263–268, 2006.
- [80] <https://www.radiation-dosimetry.org/es/que-es-la-excitacion-optica-y-termica-en-semiconductores-definicion/>, “No Title.”
- [81] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, and D. W. Bahnemann, “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis,” *Society*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [82] A. Hernández-Ramírez and I. Medina-Ramírez, “Photocatalytic semiconductors: Synthesis, characterization, and environmental applications,” *Photocatalytic Semicond. Synth. Charact. Environ. Appl.*, pp. 1–289, 2015, doi: 10.1007/978-3-319-10999-2.
- [83] R. J. Candal and S. A. Bilmes, “Semiconductores con actividad fotocatalítica,” *Elimin. Contam. por fotocatalisis heterogénea*, pp. 79–101, 2001.
- [84] A. Hernández-Ramírez and I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors*. 2015.
- [85] www.etitudela.com, “Semiconductores,” [Online]. Available: <http://www.etitudela.com/Electrotecnia/downloads/introduccion.pdf>.
- [86] B. I. B. Ásica and D. E. L. T. Ema, “Modelo de Enlace Modelo de enlace : Portadores Representación bidimensional de estructuras cristalinas Modelo de enlace : Portadores,” 1994.
- [87] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, “Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 25, pp. 1–29, 2015, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.
- [88] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, and J. M. Coronado, “Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 12, p. 1231, 2009, doi: 10.1039/b907933e.
- [89] M. A. Fox and M. T. Dulay, “Heterogeneous Photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 1, pp. 341–357, 1993, doi: 10.1021/cr00017a016.
- [90] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review,” *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [91] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- [92] J. Schneider *et al.*, “Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, 2014, doi: 10.1021/cr5001892.
- [93] H. A. Al-Abadleh and V. H. Grassian, “Oxide surfaces as environmental interfaces,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 52, no. 3–4, pp. 63–161, 2003, doi: 10.1016/j.surfrep.2003.09.001.
- [94] G. J. Li and S. Kawi, “Synthesis, characterization and sensing application of novel

- semiconductor oxides,” *Talanta*, vol. 45, no. 4, pp. 759–766, 1998, doi: 10.1016/S0039-9140(97)00295-6.
- [95] K. Foger, “Dispersed Metal Catalysts.,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 227–305, 1984, doi: 10.1007/978-3-642-93250-2_4.
- [96] M. A. Aramendía *et al.*, “Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: Base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 218, no. 1, pp. 81–90, 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2004.04.006.
- [97] J. M. Herrmann, “Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea,” *Sol. Safe Water*, pp. 153–170, 1918.
- [98] K. Rajeshwar and N. R. De Tacconi, “Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 7, pp. 1984–1998, 2009, doi: 10.1039/b811238j.
- [99] L. L. Owen, R. W., Gestwicki, J. E., Young, T., and Kiessling, *Synthesis and Applications of*, vol. 4. 2002.
- [100] D. Satoca, “Fotoelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad,” *Univ. Alicant.*, p. 66, 2012, [Online]. Available: http://www.researchgate.net/publication/216791168_Fotoelectroquimica_de_electrodos_semiconductores_nanocristalinos_proceso_de_transferencia_de_carga_y_estrategias_de_mejora_de_la_fotoactividad/file/d912f4ff8fe5f1f5a6.pdf.
- [101] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, and D. J. Norris, “Doping semiconductor nanocrystals,” *Nature*, vol. 436, no. 7047, pp. 91–94, 2005, doi: 10.1038/nature03832.
- [102] M. N. Alexander and D. F. Holcomb, “Semiconductor-to-metal transition in n-type group IV semiconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 40, no. 4, pp. 815–829, 1968, doi: 10.1103/RevModPhys.40.815.
- [103] J. Portier, P. Poizot, J. M. Tarascon, G. Campet, and M. A. Subramanian, “Acid-base behavior of oxides and their electronic structure,” *Solid State Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 695–699, 2003, doi: 10.1016/S1293-2558(03)00031-1.
- [104] F. Zhang *et al.*, “Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 12, 2019, doi: 10.3390/app9122489.
- [105] L. Wang, J. Zhao, H. Liu, and J. Huang, “Design, modification and application of semiconductor photocatalysts,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 93, pp. 590–602, 2018, doi: 10.1016/j.jtice.2018.09.004.
- [106] N. Guijarro, M. S. Prévot, and K. Sivula, “Surface modification of semiconductor photoelectrodes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 24, pp. 15655–15674, 2015, doi: 10.1039/c5cp01992c.
- [107] X. Hong *et al.*, “Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 1548–1552, 2005, doi: 10.1021/cm047891k.
- [108] W. Chen, J. Z. Zhang, and A. G. Joly, “Optical properties and potential applications of doped semiconductor nanoparticles,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 8, pp. 919–947, 2004, doi: 10.1166/jnn.2004.142.
- [109] D. Zhu and Q. Zhou, “Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 12, no. June, p. 100255, 2019, doi:

- 10.1016/j.enmm.2019.100255.
- [110] M. A. Correa-Duarte, M. Giersig, and L. M. Liz-Marzán, “Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 286, no. 5–6, pp. 497–501, 1998, doi: 10.1016/S0009-2614(98)00012-8.
- [111] D. Gerion *et al.*, “Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 37, pp. 8861–8871, 2001, doi: 10.1021/jp0105488.
- [112] O. I. Micic, M. Meglic, D. Lawless, D. K. Sharma, and N. Serpone, “Semiconductor Photophysics. 5. Charge Carrier Trapping in Ultrasmall Silver Iodide Particles and Kinetics of Formation of Silver Atom Clusters,” *Langmuir*, vol. 6, no. 2, pp. 487–492, 1990, doi: 10.1021/la00092a032.
- [113] A. V. Emeline, V. N. Kuznetsov, V. K. Rybchuk, and N. Serpone, “Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped TiO₂s—Properties and Some Fundamental Issues,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2008, pp. 1–19, 2008, doi: 10.1155/2008/258394.
- [114] M. A. Malik, P. O. Brien, and N. Revaprasadu, “Semiconductor nanoparticles: their properties, synthesis and potential for application,” no. February, 2000.
- [115] A. Kubacka, M. Fernández-García, and G. Colón, “Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 3, pp. 1555–1614, 2012, doi: 10.1021/cr100454n.
- [116] X. Q. Li, D. W. Elliott, and W. X. Zhang, “Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 111–122, Dec. 2006, doi: 10.1080/10408430601057611.
- [117] X. Q. Li, D. W. Elliott, and W. X. Zhang, “Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 111–122, 2006, doi: 10.1080/10408430601057611.
- [118] X. Zhao *et al.*, “Review on Nano zerovalent Iron (nZVI): From Modification to Environmental Applications Review on Nano zerovalent Iron (nZVI): From Modification to Environmental Applications,” *Water Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 24–35, 2014, doi: 10.1088/1755-1315/51/1/01200.
- [119] F. Petronella *et al.*, “Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants,” *Catal. Today*, vol. 281, pp. 85–100, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.05.048.
- [120] W. Yan, A. A. Herzing, C. J. Kiely, and W. X. Zhang, “Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 118, no. 3–4, pp. 96–104, 2010, doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.09.003.
- [121] L. M. Lacroix *et al.*, “Ultrasmall iron nanoparticles: Effect of size reduction on anisotropy and magnetization,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, pp. 7–10, 2008, doi: 10.1063/1.2837625.
- [122] F. He, D. Zhao, J. Liu, and C. B. Roberts, “Stabilization of Fe - Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 29–34, 2007, doi: 10.1021/ie0610896.
- [123] F. He and D. Zhao, “Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water,”

- Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 9, pp. 3314–3320, 2005, doi: 10.1021/es048743y.
- [124] M. J. Weber, A. J. M. MacKus, M. A. Verheijen, C. Van Der Marel, and W. M. M. Kessels, “Supported core/shell bimetallic nanoparticles synthesis by atomic layer deposition,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 15, pp. 2973–2977, 2012, doi: 10.1021/cm301206e.
- [125] K. Ding *et al.*, “A general synthesis approach for supported bimetallic nanoparticles via surface inorganometallic chemistry,” *Science (80-.)*, vol. 362, no. 6414, pp. 560–564, 2018, doi: 10.1126/science.aau4414.
- [126] M. Cook. S, “Assessing the Zero Valent Iron Nanoparticles Technology for remediation at Contaminated Sites. Office of Solid Wastes and Emergency Response. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation.,” US Environmental Protection Agency. Washington, DC, 2009.
- [127] S. Özkar, “Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 5, pp. 1272–1277, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.10.036.
- [128] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, and A. Velty, “Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures,” *J. Catal.*, vol. 225, no. 2, pp. 316–326, 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2004.04.027.
- [129] P. Pushpaletha, S. Rugmini, and M. Lalithambika, “Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 141–153, 2005, doi: 10.1016/j.clay.2005.03.011.
- [130] L. Liang, X. Guan, Z. Shi, J. Li, Y. Wu, and P. G. Tratnyek, “Coupled effects of aging and weak magnetic fields on sequestration of selenite by zero-valent iron,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 11, pp. 6326–6334, 2014, doi: 10.1021/es500958b.
- [131] Y. Sun *et al.*, “Aging effects on chemical transformation and metal(loid) removal by entrapped nanoscale zero-valent iron for hydraulic fracturing wastewater treatment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 615, pp. 498–507, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.332.
- [132] D. Lin, L. Hu, I. M. C. Lo, and Z. Yu, “Size distribution and phosphate removal capacity of nano zero-valent iron (Nzvi): Influence of ph and ionic strength,” *Water (Switzerland)*, vol. 12, no. 10, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3390/w12102939.
- [133] S. Bae and K. Hanna, “Reactivity of Nanoscale Zero-Valent Iron in Unbuffered Systems: Effect of pH and Fe(II) Dissolution,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 17, pp. 10536–10543, 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b01298.
- [134] Y. Liu and G. V Lowry, “Effect of particle aging (Fe0 content) and pH on the H2 evolution and TCE dechlorination by NZVI,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, pp. 6085–6090, 2006, doi: 10.1021/es060685o.
- [135] H. Song and E. R. Carraway, “Reduction of Chlorinated Methanes by Nano-Sized Zero-Valent Iron. Kinetics, Pathways, and Effect of Reaction Conditions,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 23, no. 2, pp. 272–284, 2006, doi: 10.1089/ees.2006.23.272.
- [136] S. Vasarevičius, V. Danila, and D. Paliulis, “Application of Stabilized Nano Zero Valent Iron Particles for Immobilization of Available Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ Ions in Soil,” *Int. J. Environ. Res.*, vol. 13, no. 3, pp. 465–474, 2019, doi: 10.1007/s41742-019-00187-8.
- [137] R. Singh, V. Misra, and E. Division, “Handbook of Nanoparticles,” *Handb. Nanoparticles*, pp. 1–19, 2015, doi: 10.1007/978-3-319-13188-7.
- [138] T. Phenrat, A. Cihan, H.-J. Kim, M. Mital, T. Illangasekare, and G. V. Lowry, “Transport and Deposition of Polymer-Modified Fe0 Nanoparticles in 2-D Heterogeneous Porous

- Media: Effects of Particle Concentration, Fe₀ Content, and Coatings,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 23, pp. 9086–9093, 2010, doi: 10.1021/es102398e.
- [139] A. Tiraferri, K. L. Chen, R. Sethi, and M. Elimelech, “Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 324, no. 1–2, pp. 71–79, 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.04.064.
- [140] Q. Huang, X. Shi, R. A. Pinto, E. J. Petersen, and W. J. Weber, “Tunable synthesis and immobilization of zero-valent iron nanoparticles for environmental applications,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 23, pp. 8884–8889, 2008, doi: 10.1021/es8015588.
- [141] F. He and D. Zhao, “Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 17, pp. 6216–6221, 2007, doi: 10.1021/es0705543.
- [142] S. Li, J. Tang, Q. Liu, X. Liu, and B. Gao, “A novel stabilized carbon-coated nZVI as heterogeneous persulfate catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol,” *Environ. Int.*, vol. 138, no. March, p. 105639, 2020, doi: 10.1016/j.envint.2020.105639.
- [143] P. K. Mondal, P. D. Furbacher, Z. Cui, M. M. Krol, and B. E. Sleep, “Transport of polymer stabilized nano-scale zero-valent iron in porous media,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 212, no. November, pp. 65–77, 2018, doi: 10.1016/j.jconhyd.2017.11.004.
- [144] M. Zhang, K. Yi, X. Zhang, P. Han, W. Liu, and M. Tong, “Modification of zero valent iron nanoparticles by sodium alginate and bentonite: Enhanced transport, effective hexavalent chromium removal and reduced bacterial toxicity,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 388, p. 121822, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121822.
- [145] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, H. J. Kim, R. D. Tilton, and G. V. Lowry, “Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: Adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, no. 5, pp. 795–814, 2008, doi: 10.1007/s11051-007-9315-6.
- [146] S. Bae, R. N. Collins, T. D. Waite, and K. Hanna, “Advances in Surface Passivation of Nanoscale Zerovalent Iron: A Critical Review,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 21, pp. 12010–12025, 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b01734.
- [147] R. Mukherjee, R. Kumar, A. Sinha, Y. Lama, and A. K. Saha, “A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 5, pp. 443–466, 2016, doi: 10.1080/10643389.2015.1103832.
- [148] R. Zanella, “Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño,” *Www.Mundonano.Unam.Mx*, vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012, [Online]. Available: www.mundonano.unam.mx.
- [149] K. O. Badmus, E. Coetsee-Hugo, H. Swart, and L. Petrik, “Synthesis and characterisation of stable and efficient nano zero valent iron,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 24, pp. 23667–23684, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-2119-7.
- [150] D. Leybo, M. Tagirov, D. Arkhipov, E. Permyakova, E. Kolesnikov, and D. Kuznetsov, “Effect of initial salt composition on physicochemical and structural characteristics of zero-valent iron nanopowders obtained by borohydride reduction,” *Processes*, vol. 7, no. 10, pp. 1–15, 2019, doi: 10.3390/pr7100769.
- [151] H. Woo, J. Park, S. Lee, and S. Lee, “Effects of washing solution and drying condition on reactivity of nano-scale zero valent irons (nZVIs) synthesized by borohydride reduction,” *Chemosphere*, vol. 97, pp. 146–152, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.010.

- [152] F. Fu, D. D. Dionysiou, and H. Liu, "The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 267, pp. 194–205, 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062.
- [153] S. Cheong *et al.*, "Synthesis and stability of highly crystalline and stable iron/iron oxide core/shell nanoparticles for biomedical applications," *Chempluschem*, vol. 77, no. 2, pp. 135–140, 2012, doi: 10.1002/cplu.201100074.
- [154] D. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, and C. Kocur, "Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation," *Adv. Water Resour.*, vol. 51, pp. 104–122, 2013, doi: 10.1016/j.advwatres.2012.02.005.
- [155] B. R. Cuenya, "Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 12, pp. 3127–3150, 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.01.018.
- [156] A. Demortière *et al.*, "Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals," *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 225–232, 2011, doi: 10.1039/c0nr00521e.
- [157] Y. Song, Y. Li, Z. Teng, Y. Huang, X. Chen, and Q. Wang, "Size-Controlled Synthesis of Carboxyl-Functionalized Magnetite Particles: Effects of Molecular Weight of the Polymer and Aging," *ACS Omega*, vol. 3, no. 12, pp. 17904–17913, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b02351.
- [158] A. K. Gupta and M. Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications," *Biomaterials*, vol. 26, no. 18. Elsevier, pp. 3995–4021, Jun. 01, 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.10.012.
- [159] S. Ambika, I. M. Nambi, and J. Senthilnathan, "Low temperature synthesis of highly stable and reusable CMC-Fe²⁺(-nZVI) catalyst for the elimination of organic pollutants," *Chem. Eng. J.*, vol. 289, pp. 544–553, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.12.063.
- [160] Chen.X.Ji.D.Wang.X.Zang.L, "Review on Nano zero valent Iron (nZVI): From Modification to Environmental Applications.," *IOP Conf. Ser. Earth Environmental Sci.*, vol. 51, pp. 1–7, 2017, [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/51/1/012004/pdf>.
- [161] D. Farrell, S. A. Majetich, and J. P. Wilcoxon, "Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 40, pp. 11022–11030, 2003, doi: 10.1021/jp0351831.
- [162] J. Prasad Rao, P. Gruenberg, and K. E. Geckeler, "Magnetic zero-valent metal polymer nanoparticles: Current trends, scope, and perspectives," *Progress in Polymer Science*, vol. 40, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 138–147, Jan. 01, 2015, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.07.002.
- [163] N. a. D. Burke, H. D. H. Stover, and F. P. Dawson, "Magnetic nanocomposites: Preparation and characterization of polymer coated iron nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 22, pp. 4752–4761, 2002, doi: 10.1021/cm020126q.
- [164] K. W. k. Rav, Guo. Y.Ravensteijn., Evers.C.H., "pH Reversible Encapsulation of Oppositely Charged Colloids Mediated by Polyelectrolytes," *Langmuir*, vol. 33, no. 18, pp. 4551–4558, 2017, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00845>.
- [165] K. Ishiduki and K. Esumi, "The effect of pH on adsorption of poly(acrylic acid) and poly(vinylpyrrolidone) on alumina from their binary mixtures," *Langmuir*, vol. 13, no. 6, pp. 1587–1591, 1997, doi: 10.1021/la960804l.
- [166] G. Kataby, A. Ulman, R. Prozorov, and A. Gedanken, "Coating of Amorphous Iron Nanoparticles by Long-Chain Alcohols," *Langmuir*, vol. 14, no. 7, pp. 1512–1515, 1998,

- doi: 10.1021/la970978i.
- [167] S. Laumann, V. Micić, G. V. Lowry, and T. Hofmann, “Carbonate minerals in porous media decrease mobility of polyacrylic acid modified zero-valent iron nanoparticles used for groundwater remediation,” *Environ. Pollut.*, vol. 179, pp. 53–60, 2013, doi: 10.1016/j.envpol.2013.04.004.
- [168] M. Lim, D. Kim, and J. Seo, “Enhanced oxygen-barrier and water-resistance properties of poly(vinyl alcohol) blended with poly(acrylic acid) for packaging applications,” *Polym. Int.*, vol. 65, no. 4, pp. 400–406, 2016, doi: 10.1002/pi.5068.
- [169] J. Lin, J. Wu, Z. Yang, and M. Pu, “Synthesis and Properties of Poly(Acrylic Acid)/Montmorillonite Superabsorbent Composites,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 9, no. 7, pp. 469–472, Oct. 2001, doi: 10.1177/096739110100900704.
- [170] H. Kaczmarek, M. Metzler, and K. Węgrzynowska-Drzymalska, “Effect of stabilizer type on the physicochemical properties of poly(acrylic acid)/silver nanocomposites for biomedical applications,” *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 10, pp. 2927–2945, 2016, doi: 10.1007/s00289-016-1617-3.
- [171] M. Wiśniewska, T. Urban, E. Grządka, V. I. Zarko, and V. M. Gun’ko, “Comparison of adsorption affinity of polyacrylic acid for surfaces of mixed silica-alumina,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 292, no. 3, pp. 699–705, 2014, doi: 10.1007/s00396-013-3103-x.
- [172] S. Liufu, H. Xiao, and Y. Li, “Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 281, no. 1, pp. 155–163, 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.075.
- [173] M. Gaumet, A. Vargas, R. Gurny, and F. Delie, “Nanoparticles for drug delivery: The need for precision in reporting particle size parameters,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 69, no. 1, pp. 1–9, 2008, doi: 10.1016/j.ejpb.2007.08.001.
- [174] I. Nyiro-Kosa, A. Rečnik, and M. Pósfai, “Novel methods for the synthesis of magnetite nanoparticles with special morphologies and textured assemblages,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 10, 2012, doi: 10.1007/s11051-012-1150-8.
- [175] L. M. Sanchez, D. A. Martin, V. A. Alvarez, and J. S. Gonzalez, “Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: The polymer molecular weight influence,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 543, no. December 2017, pp. 28–37, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.01.050.
- [176] S. Abelló and J. Pérez-Ramírez, “Tuning nanomaterials’ characteristics by a miniaturized in-line dispersion-precipitation method: Application to hydrotalcite synthesis,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 18, pp. 2436–2439, 2006, doi: 10.1002/adma.200600673.
- [177] R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, J. B. Bulko, and T. P. Kobylinski, “Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂. I. Phase composition, electronic properties and activity of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalysts,” *Preprints*, vol. 23, no. 2, pp. 595–615, 1978.
- [178] M. Bastianini, C. Faffa, M. Sisani, and A. Petracchi, “Caffeic acid-layered double hydroxide hybrid: A new raw material for cosmetic applications,” *Cosmetics*, vol. 5, no. 3, pp. 1–11, 2018, doi: 10.3390/COSMETICS5030051.
- [179] J. Cheng, J. Yu, X. Wang, L. Li, J. Li, and Z. Hao, “Novel CH₄ combustion catalysts derived from Cu-Co/X-Al (X = Fe, Mn, La, Ce) hydrotalcite-like compounds,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2131–2137, 2008, doi: 10.1021/ef8000168.
- [180] F. Theiss, “Synthesis and Characterization of Layered Double hydroxides and Their Application for Water Purification,” Queensland University, 2012.
- [181] M. C. Gastuche, G. Brown, and M. M. Mortland, “Mixed Magnesium-Aluminium

- Hydroxides,” *Clay Miner.*, vol. 7, no. 2, pp. 177–192, 1967, doi: 10.1180/claymin.1967.007.2.06.
- [182] S. Miyata, “The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-i: The systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$,” *Clays Clay Miner.*, vol. 23, no. 5, pp. 369–375, 1975, doi: 10.1346/CCMN.1975.0230508.
- [183] V. Muñoz, F. M. Z. Zotin, and L. A. Palacio, “Copper-aluminum hydrotalcite type precursors for NO_x abatement,” *Catal. Today*, vol. 250, no. x, pp. 173–179, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.06.004.
- [184] S. Velu and C. S. Swamy, “Selective C-alkylation of phenol with methanol over catalysts derived from copper-aluminium hydrotalcite-like compounds,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 141–153, 1996, doi: 10.1016/0926-860X(96)00133-0.
- [185] N. Blanch-Raga, A. E. Palomares, J. Martínez-Triguero, G. Fetter, and P. Bosch, “Cu mixed oxides based on hydrotalcite-like compounds for the oxidation of trichloroethylene,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 45, pp. 15772–15779, 2013, doi: 10.1021/ie4024935.
- [186] A. Dubey and S. Kannan, “Liquid phase hydroxylation of benzene over Cu-containing ternary hydrotalcites,” *Catal. Commun.*, vol. 6, no. 6, pp. 394–398, 2005, doi: 10.1016/j.catcom.2005.03.004.
- [187] S. Miyata, “P H Y S I C O - C H E M I C A L PROPERTIES OF SYNTHETIC HYDROTALCITES IN RELATION TO COMPOSITION w + i,” vol. 28, no. 1, pp. 50–56, 1980.
- [188] J. Oi *et al.*, “Zn, Al, Rh-mixed oxides derived from hydrotalcite-like compound and their catalytic properties for N₂O decomposition,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 13, no. 3–4, pp. 197–203, 1997, doi: 10.1016/S0926-3373(96)00105-1.
- [189] J. S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, and J. P. Besse, “Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions,” *J. Catal.*, vol. 189, no. 2, pp. 370–381, 2000, doi: 10.1006/jcat.1999.2706.
- [190] N. Mao and Y. Jiao, “CuAl Hydrotalcite Formed CuAl-Mixed Metal Oxides for Photocatalytic Removal of Rhodamine B and Cr(VI),” *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 44, pp. 12676–12681, 2018, doi: 10.1002/slct.201801888.
- [191] F. Jing, Y. Zhang, S. Luo, W. Chu, and W. Qian, “Nano-size MZnAl (M = Cu, Co, Ni) metal oxides obtained by combining hydrothermal synthesis with urea homogeneous precipitation procedures,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 1–2, pp. 203–207, 2010, doi: 10.1016/j.clay.2009.11.039.
- [192] Y. M. Shen, J. Wu, C. H. Liu, and Z. X. Zhang, “Preparation of CuMgAl Hydrotalcite-Like Compounds at Low M^{II}/M^{III} Molar Ratios,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 47–50, pp. 898–902, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.47-50.898.
- [193] S. R. Behrens, M., “How to Prepare a Good Cu/ZnO Catalyst or the Role of Solid State Chemistry for the Synthesis of Nanostructured Catalysts,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 639, no. 15, pp. 2683–2695, 2013, doi: 10.1002/zaac.201300356.
- [194] A. Ayala, G. Fetter, E. Palomares, and P. Bosch, “CuNi/Al hydrotalcites synthesized in presence of microwave irradiation,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 11, pp. 1663–1665, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.03.004.
- [195] K. W. Zelinski, N., “Über Die Katalytischen Wirkungen des Nickelierten Tonerde-

- Hydrats.," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 57, no. 4, pp. 667–669, 1924.
- [196] M. C. Molstad and F. Dodge, "Zinc Oxide-Chromium Oxide Catalysts for," vol. 27, no. 2, pp. 134–140.
- [197] K. Abderrazek, F. S. Najoua, and E. Srasra, "Synthesis and characterization of [Zn-Al] LDH: Study of the effect of calcination on the photocatalytic activity," *Appl. Clay Sci.*, vol. 119, pp. 229–235, 2016, doi: 10.1016/j.clay.2015.10.014.
- [198] B. Ballarin, A. Mignani, F. Mogavero, S. Gabbanini, and M. Morigi, "Hybrid material based on ZnAl hydrotalcite and silver nanoparticles for deodorant formulation," *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 303–308, 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.06.014.
- [199] F. Bellezza, A. Alberani, M. Nocchetti, V. Marsili, and A. Cipiciani, "Intercalation of 5-fluorouracil into ZnAl hydrotalcite-like nanoparticles: Preparation, characterization and drug release," *Appl. Clay Sci.*, vol. 101, pp. 320–326, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.08.022.
- [200] P. Benito, I. Guinea, F. M. Labajos, J. Rocha, and V. Rives, "Microwave-hydrothermally aged Zn,Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 110, no. 2–3, pp. 292–302, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.06.013.
- [201] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, and T. Hirotsu, "A new method for synthesis of Mg-Al, Mg-Fe, and Zn-Al layered double hydroxides and their uptake properties of bromide ion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 14, pp. 4905–4908, 2008, doi: 10.1021/ie0716417.
- [202] M. Tu, J. Shen, and Y. Chen, "Microcalorimetric studies of Zn-Al mixed oxides obtained from hydrotalcite-type precursors," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 58, no. 2, pp. 441–446, 1999, doi: 10.1023/A:1010171725592.
- [203] D. L. Huber, "Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles," *Small*, vol. 1, no. 5, pp. 482–501, 2005, doi: 10.1002/smll.200500006.
- [204] Y. P. Sun, X. qin Li, J. Cao, W. xian Zhang, and H. P. Wang, "Characterization of zero-valent iron nanoparticles," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 120, no. 1–3, pp. 47–56, 2006, doi: 10.1016/j.cis.2006.03.001.
- [205] S. Cheong *et al.*, "Simple Synthesis and Functionalization of Iron Nanoparticles for Magnetic Resonance Imaging," *Angew. Chemie*, vol. 123, no. 18, pp. 4292–4295, 2011, doi: 10.1002/ange.201100562.
- [206] R. R. Ezekowitz RA, Williams DJ, Koziel H, Armstrong MY, Warner A, Richards FF, "© 19 9 1 Nature Publishing Group 그라첼꺼," *Nature*, p. file:///D:/Thesis Project/Project/literature/most, 1991.
- [207] Wei-xian Zhang, "Nanoscale iron particles for environmental remediation- An overview.pdf," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 5, pp. 323–332, 2003, doi: 10.1023/A:1025520116015.
- [208] R. Efficiency and L. D. C. Acid, "E. Mourid, M. Lakraimi, * L. Benaziz, and M. Cherkaoui Physical Chemistry of Materials Team, Cadi Ayyad University, Marrakech, Morocco," vol. 34, no. 2, pp. 79–92, 2020.
- [209] Z. Li, Q. Zhang, X. Liu, L. Wu, H. Hu, and Y. Zhao, "One-step mechanochemical synthesis of plasmonic Ag/Zn–Al LDH with excellent photocatalytic activity," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 18, pp. 12795–12806, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2537-4.
- [210] Y. Yang, X. Yan, X. Hu, R. Feng, and M. Zhou, "In-situ growth of ZIF-8 on layered double hydroxide: Effect of Zn/Al molar ratios on their structural, morphological and

- adsorption properties,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 505, pp. 206–212, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.05.100.
- [211] G. Mikami, F. Grosu, S. Kawamura, Y. Yoshida, G. Carja, and Y. Izumi, “Harnessing self-supported Au nanoparticles on layered double hydroxides comprising Zn and Al for enhanced phenol decomposition under solar light,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 199, pp. 260–271, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.031.
- [212] Y. X. Zhang, X. D. Hao, M. Kuang, H. Zhao, and Z. Q. Wen, “Preparation, characterization and dye adsorption of Au nanoparticles/ZnAl layered double oxides nanocomposites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, pp. 505–512, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.06.136.
- [213] C. R. Chen *et al.*, “Fabrication of Ag₂O/Ag decorated ZnAl-layered double hydroxide with enhanced visible light photocatalytic activity for tetracycline degradation,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 172, no. October 2018, pp. 423–431, 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.01.080.
- [214] M. Hadnadjev-Kostic *et al.*, “Photo-induced properties of photocatalysts: A study on the modified structural, optical and textural properties of TiO₂–ZnAl layered double hydroxide based materials,” *J. Clean. Prod.*, vol. 164, pp. 1–18, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.06.091.
- [215] X. Wu, D. Zhang, F. Jiao, and S. Wang, “Visible-light-driven photodegradation of Methyl Orange using Cu₂O/ZnAl calcined layered double hydroxides as photocatalysts,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 508, pp. 110–116, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.08.047.
- [216] V. Ambrogi *et al.*, “Immobilization of kojic acid in ZnAl-hydrotalcite like compounds,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 1, pp. 94–98, 2012, doi: 10.1016/j.jpcs.2011.10.007.
- [217] D. Carriazo *et al.*, “Zn,Al hydrotalcites calcined at different temperatures: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 342–343, pp. 83–90, 2011, doi: 10.1016/j.molcata.2011.04.015.
- [218] I. Y. Erdoğan and Ö. Güllü, “Optical and structural properties of CuO nanofilm: Its diode application,” *J. Alloys Compd.*, vol. 492, no. 1–2, pp. 378–383, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.109.
- [219] B. Wang, X. L. Wu, C. Y. Shu, Y. G. Guo, and C. R. Wang, “Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 47, pp. 10661–10664, 2010, doi: 10.1039/c0jm01941k.
- [220] J. J. Gil *et al.*, “Efficient ZnS–ZnO/ZnAl-LDH composite for H₂ production by photocatalysis,” *Renew. Energy*, vol. 145, pp. 124–132, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.06.001.
- [221] S. Kannan, A. Dubey, and H. Knozinger, “Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol,” *J. Catal.*, vol. 231, no. 2, pp. 381–392, 2005, doi: 10.1016/j.jcat.2005.01.032.
- [222] X. Peng *et al.*, “Multipath fabrication of hierarchical CuAl layered double hydroxide/carbon fiber composites for the degradation of ammonia nitrogen,” *J. Environ. Manage.*, vol. 220, no. May, pp. 173–182, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.05.037.
- [223] S. J. Palmer, R. L. Frost, and H. J. Spratt, “Synthesis and Raman spectroscopic study of Mg/Al, Fe hydrotalcites with variable cationic ratios,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1138–1143, 2009, doi: 10.1002/jrs.2198.
- [224] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of

- surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [225] D. Fu, P. G. Keech, X. Sun, and J. C. Wren, “Iron oxyhydroxide nanoparticles formed by forced hydrolysis: Dependence of phase composition on solution concentration,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 41, pp. 18523–18529, 2011, doi: 10.1039/c1cp20188c.
- [226] E. R. Encina, M. Distaso, R. N. Klupp Taylor, and W. Peukert, “Synthesis of goethite α -FeOOH particles by air oxidation of ferrous hydroxide Fe(OH)₂ suspensions: Insight on the formation mechanism,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 1, pp. 194–203, 2015, doi: 10.1021/cg501191h.
- [227] Y. Takahashi *et al.*, “<I>In-situ</I> X-ray Diffraction of Corrosion Products Formed on Iron Surfaces,” *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 3, pp. 637–642, Mar. 2005, doi: 10.2320/matertrans.46.637.
- [228] K. Kendall, M. Kendall, and F. Rehfeldt, *Adhesion of cells, viruses and nanoparticles*. Springer Netherlands, 2011.
- [229] O. M. Folarin, E. R. Sadiku, and A. Maity, “Polymer-noble metal nanocomposites: Review,” *Academic Journals*, 2011. Accessed: Mar. 31, 2021. [Online]. Available: <http://www.academicjournals.org/IJPS>.
- [230] M. Suárez-Quezada *et al.*, “Photodegradation of phenol using reconstructed Ce doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts,” *Catal. Today*, vol. 271, pp. 213–219, 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.01.009.
- [231] S. Raj, “Vegard ’ s law : a fundamental relation,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 98, pp. 776–779, 2007.
- [232] A. Mantilla, G. Jácome-Acatitla, G. Morales-Mendoza, F. Tzompantzi, and R. Gómez, “Photoassisted degradation of 4-chlorophenol and p -cresol using MgAl hydrotalcites,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 5, pp. 2762–2767, 2011, doi: 10.1021/ie1006883.
- [233] X. Liu *et al.*, “Recent developments of doped g-C₃N₄ photocatalysts for the degradation of organic pollutants,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 8, pp. 751–790, 2021, doi: 10.1080/10643389.2020.1734433.
- [234] A. E. Ringwood, “The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization Part I: The influence of electronegativity,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 7, no. 3–4, pp. 189–202, 1955, doi: 10.1016/0016-7037(55)90029-6.