

Estudio de la reconstrucción del óxido mixto ZnAl, obtenido por método de combustión

Hernández Heredia Karla Abril¹, Santana Cruz Alejandra^{1*}, Flores Moreno Jorge Luis¹,
Soto Portas María Lídice¹, Guzman Vargas Ariel².

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

²ESIQUIE Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Investigación en Materiales Porosos, Catálisis Ambiental y Química Fina, UPALM, Av. IPN No. 2580, L. Ticomán, Ciudad de México, 07340, México

*Autor para correspondencia: sca@correo.azc.uam.mx

Recibido:

13/mayo/2018

Aceptado:

25/julio/2018

Palabras clave:

Óxido mixto, combustión,
ZnAl

Keywords:

Mixed oxides,
combustion, ZnAl

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis del óxido mixto de ZnAl(O) con relación molar Zn/Al=2 por el método de combustión, utilizando sacarosa como combustible a 450 °C. Los residuos carbonosos fueron removidos mediante tratamientos térmicos de 12 horas. A partir de la reconstrucción por efecto memoria se probó la capacidad de los óxidos mixtos para formar estructuras de hidróxido doble laminar, alojando carbonatos en la región interlaminar. Se varió el tiempo de contacto de entre el óxido mixto y la solución de carbonatos, de 1 a 24 horas, con el fin de encontrar el tiempo mínimo necesario para generar esta estructura. Las propiedades fisicoquímicas de los materiales se caracterizaron con DRX, FTIR, TGA, SEM, EDS y fisisorción de nitrógeno. El método de solución en combustión resulta ser un método rápido y sencillo para la síntesis de óxidos mixtos, asegurando el control del tamaño de partícula a través del combustible y la temperatura de síntesis, variables principales en el estudio de ésta. Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos para remover impurezas y garantizar la obtención de productos de alta pureza.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of ZnAl(O) mixed oxides with a molar ratio Zn/Al=2 was developed by the solution combustion method, using sucrose as fuel at 450 °C. 12 hours thermal treatments were made to remove carbon vestiges. Tests were done to prove the formation of a layered double hydroxide structure intercalated with carbonates, by varying the contact-time between a mixed oxide and a sodium carbonate solution, from 1 to 24 hours The minimum time for getting the structure was found. Physicochemical properties were characterized by XRD, FTIR, TGA, SEM, EDS and nitrogen physisorption. Solution combustion method is a quick and easy way to prepare mixed oxides, assuring particle size control by changing the fuel identity and the synthesis temperature. Later, a thermal treatment was given to remove carbon residuals and guarantee a high-purity product.

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares HDL son minerales sintéticos tipo hidrotalcita, pertenecientes a la familia de arcillas aniónicas.

Su estructura puede describirse a partir de la brucita $Mg(OH)_2$, pues sus unidades básicas constan de cationes metálicos M^{2+} (como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) que se coordinan octaédricamente con 6 grupos OH . Estas unidades se arreglan de manera adyacente unas a otras, formando láminas en las que los grupos OH quedan ubicados de manera perpendicular al plano de éstas. Al sustituirse isomórficamente una fracción de los cationes M^{2+} por iones M^{3+} (como Al^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), se genera una carga residual positiva en las láminas. Dicha carga es compensada en la zona interlaminar por aniones A^{-} (como CO_3^{-2} , Cl , NO_3^{-} , OH). En dicha zona se encuentran también moléculas de agua enlazadas mediante puentes de hidrógeno tanto al anión interlaminar como a los grupos OH laminares.

Cuando los HDL se someten a temperaturas altas, ocurren diversos fenómenos que dan lugar al colapso de la estructura laminar. En primer lugar, se pierde el agua adsorbida y la que se encuentra en la zona interlaminar, seguido de la deshidroxilación de las láminas y la descarbonatación interlaminar, para culminar con la cristalización de soluciones sólidas conocidas como óxidos mixtos, con estructura tipo periclase para $MgAl(O)$ y zincita para $ZnAl(O)$. Cabe mencionar que el proceso anteriormente descrito, se da entre 200 y 700°C, dependiendo de la naturaleza de los iones y moléculas interlaminares, por lo que la estabilidad térmica de los HDL es considerable (Cherepanova et al. 2015; Rossi et al. 2016; Pfeiffer et al. 2010; Martínez & Carbajal 2012).

Un aspecto de los HDL que resulta esencial para este trabajo es su efecto memoria. Esta propiedad se refiere a la capacidad de regenerar la estructura laminar a partir del contacto del óxido mixto con algún anión en solución. Parte del agua se absorbe para formar los grupos hidroxilo de las láminas, mientras que otra parte pasa a alojarse en la zona interlaminar, junto con el anión ya mencionado (Cavani et al. 1991; He et al. 2006).

Los óxidos mixtos de MgAl tienen estructura típica de periclase (MgO), mientras que los de ZnAl presentan estructura de zincita (ZnO), ambos tienen fórmula general M_2AlO_7 , (donde $M = Mg, Al$). Cuando no se tiene buen control sobre las condiciones de preparación, se obtienen estructuras de espinela, con fórmula MAI_2O_4 (Mimani 2001; Pshinko et al. 2011).

Entre las principales propiedades de los óxidos mixtos se encuentran su alta área superficial, un carácter alcalino, alta estabilidad térmica y una dispersión homogénea de los componentes. Dichas propiedades se acentúan cuando estos materiales son obtenidos de la descomposición térmica de un HDL (Martínez & Carbajal 2012; Miao et al. 2009).

Gracias a su elevada área superficial, los óxidos mixtos son mayormente utilizados en el área de catálisis, de manera directa o como soporte de otros catalizadores; siendo mayor su uso en la producción de metanol, así como en materiales de recubrimiento óptico, en absorbentes de radiación UV, en fotocatalisis o en descomposición de contaminantes. También pueden ser aprovechados para generar una estructura conocida como hidróxido doble laminar (Cho & Lee 2011; Nguyen-Phu et al. 2016).

En cuanto a las aplicaciones médicas, se han estudiado las propiedades antibacteriales de los óxidos mixtos de fórmula general ZnO/MAI_2O_4 (donde $M = Cu, Ni, Co, Mg$) contra bacterias gram-negativas, como *Escherichia coli* y gram-positivas, como *Staphylococcus aureus*, siendo un factor de importancia el tamaño del cristal para la acción de estos materiales (Rasouli et al. 2017).

Un óxido mixto puede obtenerse al someter un HDL a tratamientos térmicos. Los óxidos obtenidos suelen reconstruirse a HDL por el método de efecto memoria, siendo éste un método comúnmente utilizado para modificar composiciones interlaminares (Hibino & Tsunashima 1998).

La preparación de óxidos mixtos por métodos como la descomposición térmica trae consigo algunas irregularidades, tales como la falta de homogeneidad en los productos y la incorporación de impurezas. Dentro de los avances de la química suave se encuentra preparar óxidos nanocristalinos evitando métodos mecánicos, para controlar la estequiometría, estructura y pureza de los óxidos metálicos. De varias alternativas propuestas, el método de combustión ha llamado la atención principalmente por ser simple, rápido y económico.

El método de combustión aprovecha la energía desprendida de una reacción de combustión para la preparación de nanomateriales y de cerámicos avanzados, tanto funcional como estructuralmente. Se diferencia de la pirólisis al no requerir energía calorífica proveniente de alguna fuente externa.

El método de combustión ha adquirido gran importancia y resulta ser atractivo para la síntesis de materiales tecnológicamente útiles, pues cumple con características

que lo hacen económicamente viable, algunas de las cuales se enlistan a continuación (Patil 2008; Patil et al. 2002; Varma et al. 1998):

- Es un método directo de síntesis, por lo que no se necesita la preparación de algún intermediario, como ocurre con la descomposición térmica.
- El equipo requerido es sencillo y de fácil adquisición.
- El tiempo de reacción es corto.
- La reacción de síntesis es autosostenida, es decir, el calor liberado es mayor al requerido para que ocurra la reacción.
- Los productos obtenidos poseen alta pureza.
- Las fases metaestables se estabilizan.
- Los productos tienen tamaños de partícula homogéneamente distribuidos.
- El método ofrece la posibilidad de controlar el tamaño de partícula y la estructura del producto.

En función de la naturaleza de los reactivos y de la exotermicidad de la reacción, se pueden encontrar ciertas variantes de este método, como la síntesis autopropagada tanto a altas como a bajas temperaturas, explosión térmica, solución en combustión, entre otras.

El método de síntesis autopropagada se caracteriza por llevarse a cabo en estado sólido, por lo que la homogenización de los precursores no es la adecuada. Patil y colaboradores han desarrollado el llamado método de solución en combustión, en el que los precursores y el combustible se disuelven en agua para lograr un medio de reacción en el que el nivel de homogenización sea a nivel molecular.

El método consiste en preparar una solución acuosa con los precursores y el combustible, precalentarlo a temperaturas moderadas con el fin evaporar el agua y saturar la solución, para posteriormente someterla a temperaturas mayores. Cuando se alcanza la temperatura crítica, la mezcla hace autoignición, liberándose energía y elevando la temperatura del sistema rápidamente. A la vez que la reacción autosostenida se lleva a cabo, el producto crece a partir del residuo de la combustión, por lo que este proceso se considera tanto de rompimiento como de formación (Lackner 2010; Carrillo Torres 2011).

Este proceso involucra la mezcla de agentes oxidantes como nitratos o acetatos metálicos, además de un combustible. Dependiendo de la identidad de éstos y de las condiciones de preparación, ésta puede ocurrir en el volumen completo de reacción o propagarse “capa por capa” (Aruna & Mukasyan 2008).

El combustible es parte esencial en el método, pues es fuente de carbono e hidrógeno, lo que propicia la formación de gases simples de combustión, además de influir en las propiedades fisicoquímicas de los óxidos obtenidos.

El combustible más utilizado es la urea, aunque pueden utilizarse otros como la glicina, hidrazina (no se recomienda su uso al ser cancerígeno), sacarosa, acetato de amonio, entre otros compuestos orgánicos. Es posible también el uso de mezclas de diversos combustibles (Carrillo Torres 2011; Aruna & Mukasyan 2008; Vivekanandhan et al. 2008; Ianos et al. 2008).

El objetivo de este trabajo es obtener por el método de combustión al óxido mixto de ZnAl y verificar su capacidad de reconstrucción para obtener un HDL, el cual permitirá su posterior aplicación, aprovechando todas las ventajas que trae consigo este método, debido a que la preparación de estos materiales se ha enfocado en reducir el impacto ambiental y en controlar la mayor cantidad posible de variables. En específico, el método de solución en combustión genera pocos residuos y es rápido, además de ofrecer el control del tamaño de partícula a través de la temperatura de síntesis y el combustible.

Metodología

Síntesis de óxidos mixtos

La preparación de óxidos mixtos de Zn y Al se realizó mediante el método de solución en combustión reportado en la literatura (Dávila et al. 2008). Los precursores utilizados fueron nitrato de zinc hexahidratado $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y nitrato de aluminio nonahidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, manteniendo una relación molar Zn/Al de 2, para asegurar el máximo de densidad de carga positiva al preparar los HDL; así como un combustible se utilizó sacarosa, y la cantidad obtenida mediante el cálculo propuesto por Jain (Jain et al. 1981).

Se homogeneizaron las sales metálicas y el combustible en una solución acuosa, se evaporó el exceso de agua en una estufa a 90° hasta observar un cambio de coloración

y la aparición de burbujas en la mezcla. Posteriormente, ésta se introdujo en una mufla a temperatura de 450 °C, donde se llevó a cabo la solución de combustión, elevando la temperatura del sistema debido al desprendimiento de gases de combustión. Se formó un sólido espumoso que se sometió a un tratamiento térmico de 12 horas con la misma temperatura de síntesis, con el objeto de remover restos carbonosos que hayan quedado presentes.

Síntesis de HDL a base de ZnAl con carbonatos

Para determinar si el óxido mixto preparado en el apartado anterior posee la propiedad de formar HDL, se intercalaron aniones carbonato en la región interlamina por este método. Esto consistió en poner el óxido mixto en contacto con una solución de carbonato de sodio 0.1 M por tiempos variables, para posteriormente separarlo de la solución por centrifugación, lavarlo con agua desionizada y secarlo a 90°C.

Caracterización de materiales

El análisis estructural por difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractor Phillips X'PERT PRO, equipo que cuenta con una fuente de radiación Cu, un sistema para enfocar los haces de rayos X incidentes y reflejados, de un detector y de un portamuestras, en el que se colocaron las muestras pulverizadas para su análisis en un rango de 3.5 a 80 grados en 2θ .

Las muestras pulverizadas se caracterizaron por FTIR en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750, en un rango de número de onda de 4000 a 625 cm^{-1} .

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instruments, modelo STD 600, manteniendo control de atmósfera y variando la temperatura desde 35 hasta 800 °C.

Para la determinación de área BET (Fisisorción de N_2) se dio un tratamiento térmico a las muestras pulverizadas a 100 °C en presencia de un flujo de aire extra seco. Posteriormente, se montaron las muestras a un equipo BELSORP, en el que se sometieron a un proceso de adsorción y desorción de N_2 a temperatura constante, para obtener la representación del volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa del mismo.

La caracterización morfológica se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido SUPRA 55V (Zeiss), equipo en el que también se realizó el análisis de EDX para la determinación de composición química.

Resultados y discusión

Análisis estructural del óxido mixto

Los difractogramas de los materiales obtenidos fueron comparados con patrones de referencia, que pueden ser encontrados en diversas bases de datos, entre las que destaca la conocida como JCPDS, por sus siglas en inglés (*Joint Commite for Powder Diffraction Sources*). La comparación entre dichos patrones permite detectar la presencia de fases indeseables o impurezas cristalinas. Lo anterior se refiere al análisis cualitativo de estos elementos.

Asimismo, el análisis cuantitativo de los difractogramas permite conocer el valor numérico de algunos parámetros de red con ayuda de la ley de Bragg, o el tamaño promedio de partícula, con la ecuación de Scherrer.

La ley de Bragg se expresa como $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$. Donde n es un número entero que por lo general tiene un valor de 1, λ es la longitud de onda característica del cátodo utilizado en el emisor de rayos-X, d_{hkl} es la distancia interplanar y θ_{hkl} es el ángulo de difracción (Pecharsky et al. 2009).

La ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{\kappa\lambda_{Cu}}{\beta \cos\theta_{hkl}} ;$$

relacion el ancho del pico de difracción con el tamaño de partícula.

Donde κ es el factor de forma y depende de la geometría del material. Generalmente se usa un factor de 0.9, correspondiente a la geometría esférica. λ se refiere a la longitud de onda característica del cátodo emisor (en este caso, $\lambda_{Cu} = 0.15460 \text{ nm}$), θ es el ángulo de Bragg, en grados y es el ancho de la reflexión medida a la mitad de la intensidad máxima, en radianes; también se le conoce como FWHM, por sus siglas en inglés.

Los patrones de difracción presentados en la Figura 1, representan al ZnO con estructura de zincita. Se ha reportado que la reflexión del plano 110 se encuentra asociada al tamaño de partícula de la estructura de zincita, Dicha relación se establece mediante la ecuación de Scherrer (Miao et al. 2009).

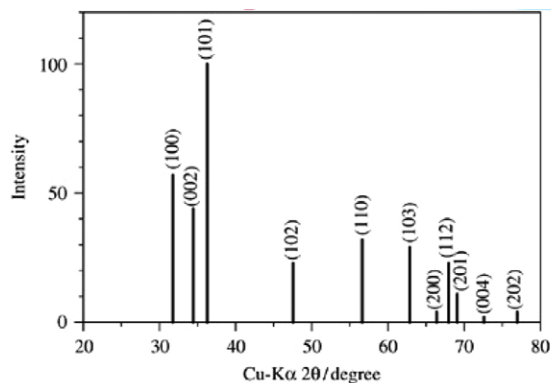


Figura 1. JCPDS 36-1451, para estructura de zincita (ZnO) (Bel Hadj Tahar et al. 2008).

En la Figura 2 se muestran el difractograma del óxido mixto obtenido a 450 °C, con sacarosa en el cual se puede identificar las reflexiones de los planos 100 (en $2\theta \approx 31.82^\circ$), 002, 101, 102 y 110, característicos de la estructura de zincita.

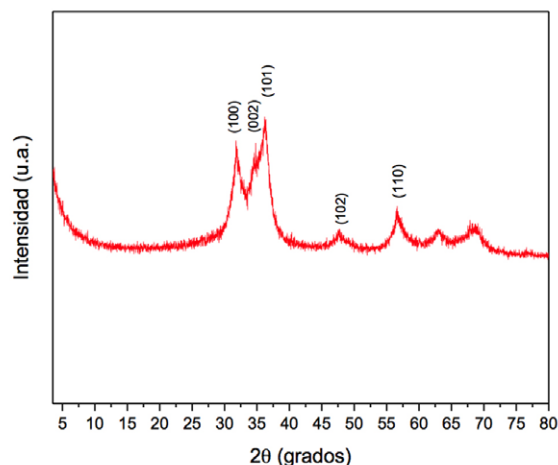


Figura 2. Difractograma del óxido mixto preparado a 450 °C ZnAl(O)-Sac.

El parámetro relacionado con el tamaño de cristal D_{100} (nm) es igual a 3.97, el cual resulta ser del orden nanométrico.

El óxido mixto obtenido a 450 °C con sacarosa fue caracterizado, con el fin de identificar la banda correspondiente a la vibración de los enlaces oxígeno-metal. La aparición de bandas relacionadas con las vibraciones de elongación de enlaces C-C o C=O, son indicio de la presencia de impurezas provenientes de restos carbonosos que no se lograron remover con el tratamiento térmico, la ausencia de estos manifiesta la obtención pura del óxido mixto. Figura 3. La vibración 690 cm^{-1} representa la vibración del enlace M-O donde M es Zn o Al.

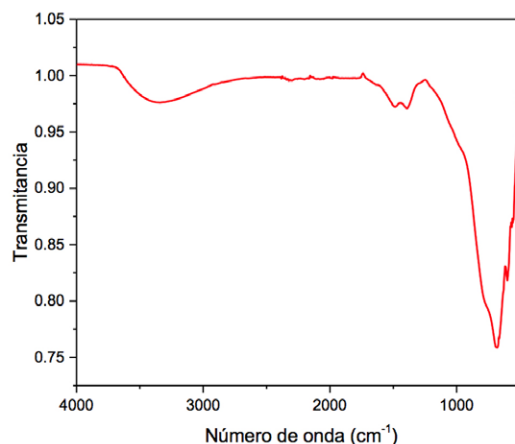


Figura 3. Espectro de IR de ZnAl(O)-Sac.

En el termograma de la Figura 4 se observan dos pérdidas importantes de masa: una de aproximadamente 5 % a 100 °C, correspondiente a la pérdida del agua adsorbida en el sólido, y otra del 5 % a 735 °C, que se asocia a la descomposición del óxido mixto. En la literatura se reporta la descomposición del óxido de zinc a aproximadamente 300 °C, por lo que se relaciona el incremento de la estabilidad térmica a la adición de esta solución sólida (Lu & Yeh 2000).

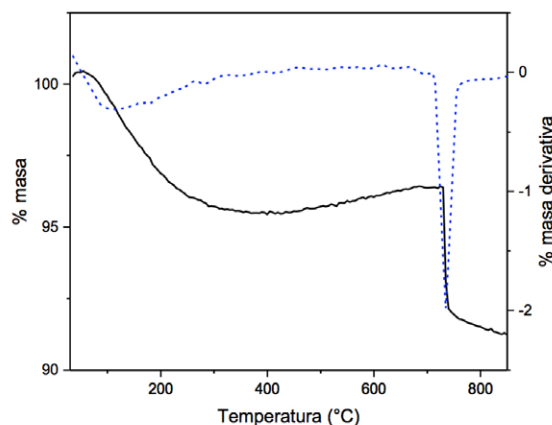


Figura 4. Termograma de los análisis de TGA (negro) y DTG (azul) de ZnAl(O)-Sac

En la Figura 5 se grafican los datos de volumen adsorbido contra la presión relativa, obtenidos del análisis por fisiorción de N_2 al óxido ZnAl(O)-Sac. Se tiene una isoterma del tipo IV, así como un lazo de histéresis del

tipo C. El área BET calculada es de $6 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$, mientras que el tamaño promedio de poro es de 36 nm, parámetro que, junto con el tipo de isoterma, basta para afirmar que se ha obtenido un material mesoporoso.

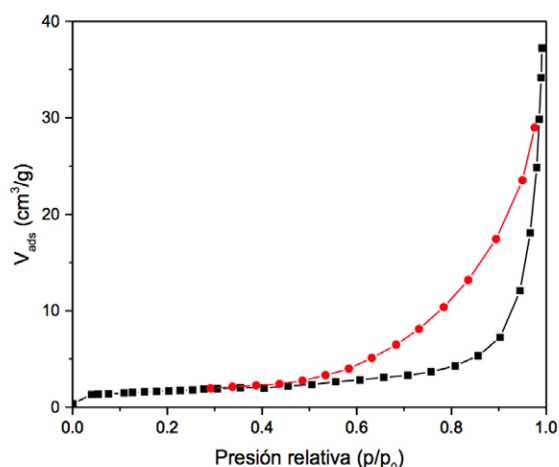


Figura 5. Datos obtenidos de fisisorción de N_2 en $ZnAl(O)-Sac$.

Los datos obtenidos a partir del análisis de composición química por EDS, (espectro mostrado en la Figura 6), se reportan en la Tabla 1. Estos datos aseguran que la relación molar Zn/Al es efectivamente de 2. Asimismo, se reportan porcentajes de carbono menores al 9 %, observándose un comportamiento descendiente conforme aumenta la temperatura de síntesis.

Tabla 1. Resultados de EDS para $ZnAl(O)-Sac$.

Elemento	%
C	8.86
O	53.73
Al	11.2
Zn	26.21

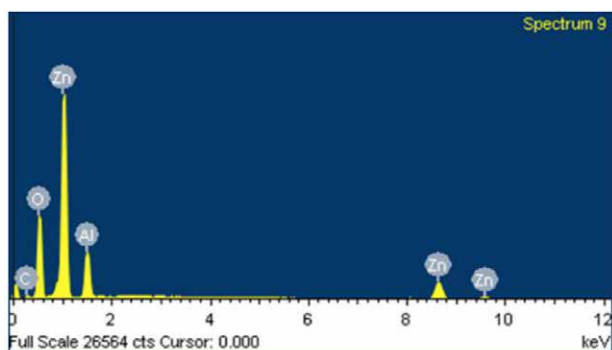


Figura 6. Espectro de EDS de $ZnAl(O)-Sac$.

Comparación del óxido mixto con un HDL calcinado

En la Figura 7 se presentan los difractogramas de óxidos mixtos preparados por diferentes vías. En el difractograma *a* se demuestra que, al calcinar un HDL preparado por el método de coprecipitación a temperaturas moderadas, se obtienen óxidos mixtos con

estructura de zincita. Las reflexiones de la misma curva indican una menor cristalinidad que la del óxido mixto obtenido por combustión, lo que puede ser atribuido a la presencia de impurezas. Con respecto al difractograma *b*, se encuentra que la cristalinidad del producto disminuye al realizar tratamientos térmicos.

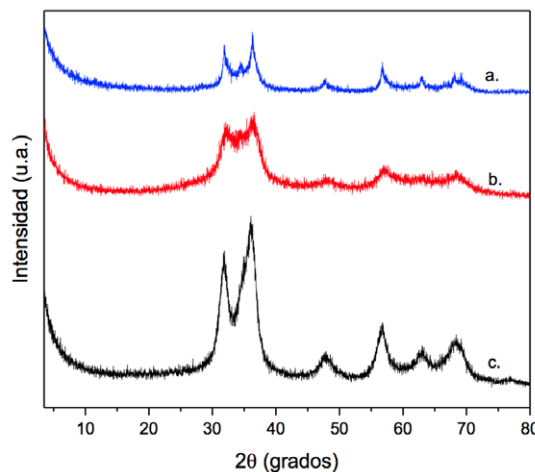


Figura 7. Difractogramas de (a) $HDL_{cp}-Cal_{450}$ (b) $HDL_{co}-Cal_{450}$ y (c) $ZnAl(O)-Sac$.

De acuerdo con los datos reportados en la Tabla 2, la obtención de óxidos mixtos por métodos distintos al de combustión incrementa ligeramente el tamaño del cristal, especialmente en la calcinación de un HDL preparado por coprecipitación. Lo anterior puede traducirse en un grado menor de cristalinidad, por lo que se recomienda evitar realizar el proceso calcinación-reconstrucción en repetidas ocasiones.

Tabla 2. Tamaño de partícula de óxidos mixtos preparados por distintas vías

Muestra	D_{100} (nm)
$HDL_{cp}-Cal_{450}$	9.75
$HDL_{co}-Cal_{450}$	25.19
$ZnAl(O)-Sac$	4.47

Obtención de $HDL-CO_3^{2-}$ proveniente del óxido mixto

El patrón de referencia utilizado para identificar las fases cristalinas de un HDL se puede encontrar en la Figura 8.

Se hace énfasis en el plano con índice de Miller 003 , pues al aplicar la ley de Bragg, permite calcular la distancia entre dos láminas contiguas, de acuerdo con la

siguiente relación $c = 3d_{003}$. Donde c es el parámetro de red relacionado con la distancia interlamina y d_{hkl} es la distancia calculada a partir de:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$$

El valor de 2θ en el que se encuentra la reflexión de dicho plano se ve influenciado por varios factores, como la secuencia de apilamiento de las láminas, el tamaño del anión interlamina, de la relación molar M^{2+}/M^{3+} y, en algunos casos, del grado de hidratación (Santana Cruz et al. 2014).

Para calcular la altura de galería, que se define como el espacio comprendido entre una lámina y otra y que corresponde al tamaño del anión alojado en ese sitio, es necesario restar el espesor de cada capa tipo brucita, es decir 4.18 a la distancia d_{003} obtenida. Este valor se encuentra en función del tamaño y orientación de los aniones, así como las interacciones intermoleculares y electrostáticas entre ellos, con las moléculas de agua y con las láminas de brucita (Figura 9). Puede darse el caso de dos HDL con el mismo anión interlamina orientado de maneras distintas, por lo que la altura de galería tendrá diferentes valores para cada uno de ellos.

Al ser el anión carbonato el que se intercala con mayor facilidad en la región interlamina, los patrones estándar

reportados se refieren a $HDL-CO_3^{2-}$. Cuando el anión interlamina es sustituido por uno de mayor tamaño, la reflexión del plano 003 presenta un desplazamiento hacia ángulos menores en 2θ .

Las reflexiones de los planos 006 y 009 son conocidas como reflexiones armónicas del plano basal 003. Así, si la reflexión 003 se encontrara en 4 grados para 2θ , las siguientes reflexiones podrían aparecer en 8 o 12 grados.

Por otro lado, el parámetro de red a se relaciona con el plano 110 como se expresa como $a = 2d_{110}$. Este parámetro de celda se relaciona con la distancia entre los cationes metálicos dentro de las láminas. Asimismo, se puede calcular el tamaño de los cristales al relacionar con la ecuación de Scherrer (Martínez & Carbajal 2012).

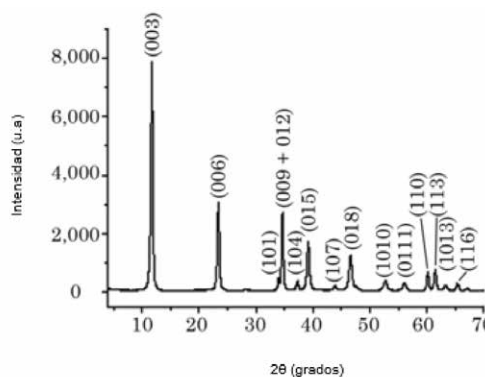


Figura 8. JCPDS 38-0486. Patrón característico de un HDL.

Por otro lado, se obtuvieron los parámetros de celda a y c , mientras que con la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño del cristal de las fases identificadas. Estos valores se encuentran reportados en la Tabla 3. A partir de estos se determina que los HDL obtenidos son del orden nanométrico.

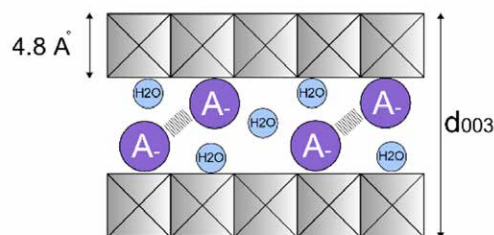


Figura 9. Descripción de la distancia de galería interlamina.

El óxido mixto precursor de los HDL cuyos difractogramas se presentan en la figura 10 fueron preparados por el método de combustión fueron puestos en contacto con una solución de carbonatos por 3 días. Se observa que, al utilizar $ZnAl(O)-Sac$ como precursor, aparecen las reflexiones de los planos 003, 006, 009, y 110, característicos de la estructura del HDL.

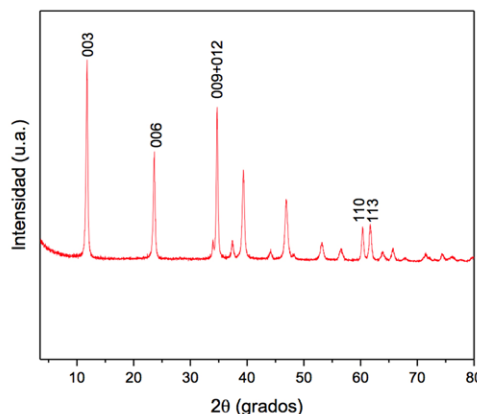


Figura 10. Difractogramas de $HDL-CO_3^{2-}$, proveniente del óxido mixto.

Tabla 3. Parámetros de celda y de tamaño de partícula en función del combustible del óxido mixto precursor.

Combustible del precursor	Parámetros de la celda unitaria (nm)			Tamaño del cristal (nm)		
	c	a	Distancia interlamilar (Å)	D ₀₀₃	D ₁₁₀	D ₃₁₁
Sac	2.25	0.15	2.69	23.84	20.42	-

Variación en el tiempo de contacto

En la Figura 11 se muestran los difractogramas de los HDL obtenidos al poner en contacto *ZnAl(O)-Sac* en una solución de carbonatos por distintos tiempos. Puede observarse que basta una hora de contacto para obtenerse las reflexiones características de los HDL. Sin embargo, las reflexiones de los planos del precursor (indicados en la figura) desaparecen completamente en un tiempo mínimo de 3 horas de contacto.

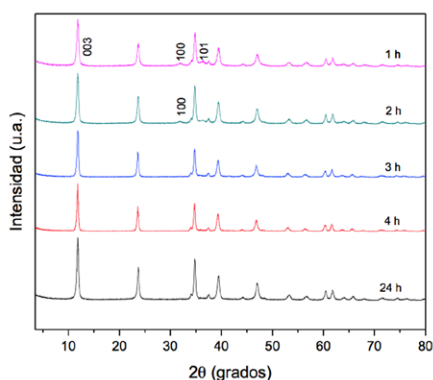


Figura 11. Reconstrucción con aniones CO_3^{2-} , variando el tiempo de contacto.

Al aplicar la ley de Bragg y la ecuación de Scherrer para las reflexiones de los planos correspondientes, se obtienen los datos plasmados en la Tabla 4. Los datos referentes al tamaño de cristal indican que se han preparado materiales del orden nanométrico. Además, todos los datos presentan valores que pueden ser considerados como constantes, con excepción del tamaño del cristal para el plano 003, que presenta ligeras variaciones.

Tabla 4. Tiempo variable de síntesis.

Tiempo de reconstrucción (h)	Parámetros de la celda unitaria (nm)			Tamaño del cristal (nm)		
	c	a	Distancia interlamilar (Å)	D ₀₀₃	D ₁₁₀	D ₁₀₀
1	2.23	0.15	2.65	18.4	18.75	3.37
2	2.24	0.15	2.66	20.48	19.22	-
3	2.25	0.15	2.69	26.02	19.33	-
4	2.22	0.15	2.66	28.51	19.7	-
24	2.24	0.15	2.66	22.07	18.61	-

En la Figura 12 se encuentra reportado el espectro de IR de un HDL con aniones CO_3^{2-} en su zona interlamilar. La banda relacionada con la elongación asimétrica de este grupo se puede encontrar en 1354 cm^{-1} . Las láminas de brucita contienen *Zn* y *Al*, metales que se encuentran coordinados con grupos *OH*. La banda de vibración del enlace oxígeno-metal se localiza en 626 cm^{-1} , mientras que la banda en 3400 cm^{-1} se asocia al estiramiento de los enlaces *OH*, que se encuentran tanto en las láminas como en la región interlamilar.

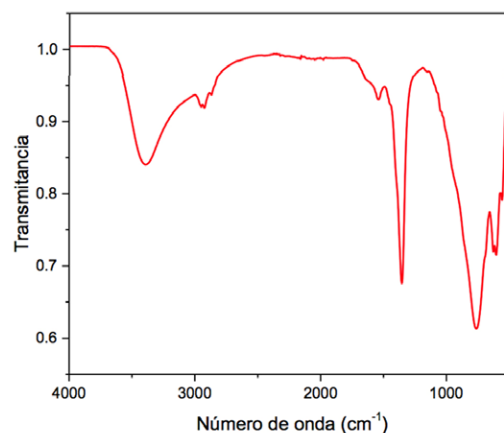


Figura 12. Espectro de IR de *HDL-CO₃²⁻*.

Conclusiones

Se sintetizó el óxido mixto de *Zn* y *Al* con una relación molar *Zn/Al* de 2 y estructura de zincita, a partir del método de combustión con sacarosa como combustible y una temperatura de 450 °C .

El método de solución en combustión es rápido y sencillo, ofrece la posibilidad de controlar el tamaño de partícula a partir de la temperatura de síntesis y no requiere pasos intermedios para la obtención de óxidos mixtos, además de dar productos con un porcentaje atómico muy bajo de impurezas.

Se probó la capacidad de los óxidos mixtos de reconstruirse a una estructura de HDL conteniendo carbonatos en la región interlamilar y se determinó el tiempo mínimo en que se efectúa la reconstrucción.

Referencias

Aruna, S.T. & Mukasyan, A.S., (2008). Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12(3-4), pp.44-50.

- Bel Hadj Tahar, N. et al., (2008). Effects of individual layer thickness on the microstructure and optoelectronic properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(3), pp.846–851.
- Carrillo Torres, R.C., (2011). Síntesis de CaO por el método de solución en combustión y sus propiedades termoluminiscentes. Universidad de Sonora.
- Cavani, F., Trifirò, F. & Vaccari, A., (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, pp.173–301.
- Cherepanova, S. V. et al., (2015). Structure of oxides prepared by decomposition of layered double Mg-Al and Ni-Al hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 225(August 2016), pp.417–426.
- Choi, S.-J., Oh, J.-M. & Choy, J.-H., (2008)b. Safety Aspect of Inorganic Layered Nanoparticles: Size-Dependency In Vitro and In Vivo. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(10), pp.5297–5301.
- Choi, S.J., Oh, J.M. & Choy, J.H., (2009). Toxicological effects of inorganic nanoparticles on human lung cancer A549 cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103(3), pp.463–471.
- Dávila, V. et al., (2008). Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(3), pp.240–246.
- He, J. et al., (2006). Preparation of layered double hydroxides. *Layered Double Hydroxides*, 119(September 2005), pp.89–119.
- He, Q., Yin, S. & Sato, T., (2004). Synthesis and photochemical properties of zinc-aluminum layered double hydroxide/ organic UV ray absorbing molecule/ silica nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, pp.395–402.
- Hibino, T. & Tsunashima, A., (1998). Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: Gradual segregation of aluminum from the structure. *Chemistry of Materials*, 10(12), pp.4055–4061.
- Ianos, R. et al., (2008). Solution combustion synthesis of MgAl₂O₄ using fuel mixtures. *Materials Research Bulletin*, 43(12), pp.3408–3415.
- Jain, S.R., Adiga, K.C. & Pai Verneker, V.R., (1981). A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, 40(C), pp.71–79.
- Lackner, M., (2010). Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials, *Bentham Science Publishers*.
- Lu, C.H. & Yeh, C.H., (2000). Influence of hydrothermal conditions on the morphology and particle size of zinc oxide powder. *Ceramics International*, 26(4), pp.351–357.
- Martínez, D. & Carbajal, G., (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 7, pp.87–89.
- Miao, S. et al., (2009). A Study of the Influence of Composition on the Microstructural Properties of ZnO/ Al₂O₃ Mixed Oxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, pp.910–921.
- Mimani, T., (2001). Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. *Journal of Alloys and Compounds*, 315, pp.123–128.
- Patil, K.C., (2008). Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications, World Scientific.
- Patil, K.C., Aruna, S.T. & Mimani, T., (2002). Combustion synthesis: An update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(6), pp.507–512.
- Pecharsky, V. et al., (2009). Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.
- Pfeiffer, H. et al., (2010). Influence of Mg/Al Ratio on the Thermokinetic Rehydration of Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxides. *Phys. Chem. C*, 114, pp.8485–8492.
- Pshinko, G.N. et al., (2011). Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater. *Radiochemistry*, 53(3), pp.303–307.
- Rasouli, N., Movahedi, M. & Doudi, M., (2017). Synthesis and characterization of inorganic mixed metal oxide nanoparticles derived from Zn-Al layered double hydroxide and their antibacterial activity. *Surfaces and Interfaces*, 6, pp.110–115.

Rossi, T.M., Campos, J.C. & Souza, M.M.V.M., (2016). CO₂ capture by Mg–Al and Zn–Al hydrotalcite-like compounds. *Adsorption*, 22(2), pp.151–158.

Santana Cruz, A., Flores Moreno, J.L. & Lima Muñoz, E., (2014). Materiales híbridos como bactericidas de *Escherichia coli*. Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco.

Varma, A. et al., (1998). Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. *Advances in Chemical Engineering*, 24(C), pp.79–226.

Vivekanandhan, S., Venkateswarlu, M. & Satyanarayana, N., (2008). Ammonium carboxylates assisted combustion process for the synthesis of nanocrystalline LiCoO₂ powders. *Materials Chemistry and Physics*, 109(2–3), pp.241–248.