



VNiVERSIDAD D SALAMANCA

DEPARTAMENTO DE QVÍMICA INORGÁNICA

NANORRELLENOS INORGÁNICOS PREPARADOS A PARTIR DE
LDHS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITES DE MATRIZ
POLIMÉRICA. DETERMINACIÓN DE LA INCIDENCIA DEL MÉTODO
DE PREPARACIÓN SOBRE SUS PROPIEDADES.

INORGANIC NANOFILLERS PREPARED FROM LDHS TO OBTAIN POLYMER
MATRIX NANOCOMPOSITES. DETERMINATION OF THE IMPACT OF THE
PREPARATION METHOD ON THEIR PROPERTIES.

Tesis Doctoral

Alexander Misol Gallego

Salamanca, 2022

NANORRELLENOS INORGÁNICOS PREPARADOS A PARTIR DE
LDHS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPOSITES DE MATRIZ
POLIMÉRICA. DETERMINACIÓN DE LA INCIDENCIA DEL MÉTODO
DE PREPARACIÓN SOBRE SUS PROPIEDADES.

INORGANIC NANOFILLERS PREPARED FROM LDHS TO OBTAIN POLYMER
MATRIX NANOCOMPOSITES. DETERMINATION OF THE IMPACT OF THE
PREPARATION METHOD ON THEIR PROPERTIES.

Memoria presentada por el Graduado en Química **D. Alexander Misol Gallego** para optar al
Grado de Doctor en Ciencia y Tecnología Químicas por la Universidad de Salamanca con
Mención de Doctor Internacional.

Salamanca, 2 de julio de 2022

Alexander Misol Gallego



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

VICENTE RIVES ARNAU, Catedrático de Universidad de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca, y **FRANCISCO MARTÍN LABAJOS**, Catedrático de Universidad de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca,

HACEN CONSTAR

Que la Memoria Titulada “Nanorrellenos inorgánicos preparados a partir de LDHs para la obtención de nanocomposites de matriz polimérica. Determinación de la incidencia del método de preparación sobre sus propiedades - Inorganic nanofillers prepared from LDHs to obtain polymer matrix nanocomposites. Determination of the impact of the preparation method on their properties” ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca y recoge el trabajo de investigación que, para optar al Grado de Doctor con Mención Internacional, dentro del Programa de Doctorado “Ciencia y Tecnología Químicas”, presenta el Graduado en Química D. **ALEXANDER MISOL GALLEGO**.

Considerando que constituye un trabajo de Tesis Doctoral y cumple todos los requisitos para su defensa pública, autorizan su presentación.

Salamanca, 2 de julio de 2022

Vicente Rives Arnau

Francisco Martín Labajos

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Vicente Rives Arnau y al Prof. Francisco Martín Labajos, quienes propusieron el tema objeto del presente trabajo, por su inestimable labor de dirección, por sus enseñanzas a lo largo de estos años y, por su ayuda y apoyo durante la realización del trabajo.

A la Dra. Patricia Martín Benito, del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" de la Università di Bologna, por haberme brindado la oportunidad de trabajar junto a ella, por su ayuda y sus consejos.

Al Dr. Alejandro Reveriego Martín, del Departamento de Ingeniería Mecánica, por su ayuda y su disponibilidad para el uso de los equipos de la E.T.S. de Ingeniería Industrial de Béjar.

A todos los compañeros del Departamento de Química Inorgánica y, en especial a los miembros del Grupo de Investigación Reconocido QUESCAT. Particularmente, al Prof. Miguel Ángel Vicente Rodríguez y a la Prof. Raquel Trujillano Hernández por sus consejos, su inestimable ayuda y todos los buenos momentos vividos junto a ellos. Igualmente, a la Dra. M^a Elena Pérez Bernal, porque, sin saberlo, sentó las bases para que me embarcase en esta gran empresa.

Al Dr. Álvaro Morato Campos, por tus grandes enseñanzas, tus míticas clases de historia y, no nos olvidemos, de que gracias a ti he aprendido a destripar cada uno de los aparatos del laboratorio.

Especialmente quiero agradecer al que seguro será en breve doctor, D. Alejandro Jiménez Martín. Gracias por tu especial forma de darme apoyo, tu manera tan realista de ver el mundo y por ser un gran compañero y amigo.

A Bea por todas nuestras aventuras en el laboratorio (nunca olvidaremos la del rayos X o la del lavaojos) y nuestras risas junto a Andrea en nuestras largas y particulares conversaciones. Sin vosotras esta aventura no habría sido lo mismo. Y por supuesto, no me olvido de Nacho y su desorganización (ánimo que ya acabas).

A la Prof. Eva Martín del Valle y al Dr. Antonio Tabernero de Paz por colaborar conmigo en sus investigaciones, su valiosa amistad y su gran apoyo.

A Nekane y a Vivi, por su amistad y su inestimable ayuda. Sabéis que sin vosotras me habría perdido en la mayor parte de la burocracia tanto dentro como fuera de la Universidad.

A Vicente y a Sonia, por las buenas risas que nos hemos echado en la cafetería, donde he aprendido tantas otras cosas que no se aprenden en el laboratorio, junto a grandes mentes de otros departamentos (Aude, Vidal ...).

No puedo olvidarme de esos amigos que se convirtieron en mi familia durante esos meses, porque todo el que haya hecho una estancia sabe lo duro que es el comienzo en un país nuevo lejos de tus seres queridos... Gracias a mi grupo de "Fingientes" (Lorna, Miguel, Raquel, Belén, Cris, Celia, Isa...) y a mis buenos amigos italianos (Damiano, Pietro, Massi, Nunzio, Bruno, Dario y Giando). Igualmente, agradecer a todos los compañeros del laboratorio durante mi estancia en Bolonia (Mónica, Alessia, Pio, Ricki, Gabrielle...) por haber contribuido a hacer de la estancia una experiencia sumamente agradable.

Tampoco me puedo olvidar de mis grandes amigos que me han acompañado todos estos años desde que empecé la carrera (Héctor, Jose, Samu, Adri, Edu, Javi...). de mis amigos de toda la vida (Tete, Alfonso y Kety) y de los Cybers (Keyho, Naekin y Duhe). Gracias por estar siempre que os necesito y escucharme en los momentos más duros. Y también a la familia "Osadía", que gracias a ella no me he vuelto loco durante la escritura de esta tesis.

Seguramente que hay mucha más gente a la que tengo que agradecer y no aparece en estas líneas, pero sabed que os estoy profundamente agradecido por vuestra compañía durante estos años.

Por último, y no por ello menos importante, más bien todo lo contrario, gracias a mi familia, mi mayor pilar, la piedra angular de mi vida, porque si no fuese por ellos no habría llegado hasta aquí.

¡GRACIAS!

Deseo expresar mi agradecimiento a la Junta de Castilla y León por la concesión de una ayuda, cofinanciada por el Fondo Social Europeo, para la Formación de Personal Investigador. Asimismo, quiero agradecer a la Universidad de Salamanca por la concesión de una ayuda del Programa IV de Movilidad del Personal Investigador (Modalidad b) para la realización de una estancia de investigación en el extranjero, concretamente en el Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" de la Università di Bologna, Bologna (Italia).

El trabajo realizado ha sido financiado parcialmente por el proyecto del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), RTC-2014-1908-3 "MATUSALEN", del programa RETOS DE COLABORACIÓN.

“Work at it. All I can do is work hard!

That’s the story of my life!”

-Tanjiro Kamado-

A mis padres

A mi hermano

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se ha centrado en la obtención de nanorrellenos inorgánicos a partir de *Hidróxidos Dobles Laminares (LDHs)* que puedan ser de utilidad en la preparación de *composites* y *nanocomposites* de matriz polimérica modificando sus propiedades. Las propiedades de este tipo de nanorrellenos están estrechamente ligadas a las condiciones empleadas durante su síntesis; así, parámetros como el pH, medio de reacción, temperatura de síntesis e historial térmico, relación molar de cationes, velocidad de precipitación, etc., repercuten en las propiedades físicas y de superficie de los sólidos finales. En el presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de LDHs de Zn y Al en relaciones molares 2:1 y 3:1 mediante el método de coprecipitación empleando aminas de carácter básico más débil que las clásicamente utilizadas. Concretamente, se han empleado aminas con diferente grado de sustitución y longitud de cadena, como agentes precipitantes empleando una metodología de síntesis más sencilla que la empleada en la hidrólisis de la urea. Los sólidos resultantes se han caracterizado atendiendo a sus propiedades morfológicas y estructurales y se ha estudiado su viabilidad para ser utilizados como nanorrellenos en nanocomposites de matriz polimérica. Los nanocomposites se han preparado utilizando polipropileno como matriz polimérica, dispersando LDHs de Zn y Al sintetizados en diferentes condiciones. Finalmente, se estudió la repercusión que supone el uso de estos sólidos a modo de nanorrellenos sobre la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas de los nanocomposites resultantes.

La metodología de síntesis empleando aminas como agentes de precipitación se extendió a la preparación de LDHs de Ni y Al que resultan de gran interés como precursores de catalizadores en la reacción de Sabatier de hidrogenación de CO₂ para obtener metano. La síntesis de este tipo de sólidos se llevó a cabo utilizando dimetilamina como agente precipitante, ya que no se observó con esta amina la formación de compuestos de coordinación con el Ni(II) y, además, resultó ser la amina con la que los sólidos de Zn y Al ofrecían las mejores propiedades, en cuanto a grado de cristalinidad y distribución de tamaño de partículas. El estudio de la actividad catalítica de este tipo de sólidos se amplió con la síntesis de los catalizadores promovidos por cationes de elementos de tierras raras, como Ce y La. La efectividad de los catalizadores resultantes de Ni-Al₂O₃, Ni-Ce₂O₃-Al₂O₃ y Ni-La₂O₃-Al₂O₃ se estudió en la producción de CH₄, atendiendo tanto a la conversión como a la selectividad frente a la formación de productos secundarios. El test catalítico se realizó entre 200 y 400 °C, observándose que a 275 °C se lograba una conversión superior al 60% y que se mantenía hasta 400 °C, con una selectividad del 95% en la producción de metano.

ABSTRACT

The present research work has focused on obtaining inorganic nanofillers from *Layered Double Hydroxides (LDHs)* that can be useful in the preparation of polymer matrix *composites* and *nanocomposites* with modified properties. The properties of this type of nanofillers are closely linked to their synthesis conditions; so, parameters such as pH, reaction medium, molar ratio of cations, precipitation rate, synthesis temperature and hydrothermal treatments, etc., have an important impact on the physical and surface properties of the final solids. Thus, in the present work, the synthesis of Zn,Al LDHs with molar ratios 2:1 and 3:1 has been carried out by the coprecipitation method using amines, which are softer bases than the classically used bases. Specifically, amines with different substitution degree and chain length have been used as precipitating agents using a simpler synthesis methodology than the hydrolysis of urea. The resulting solids have been characterised in terms of their morphological and structural properties and their feasibility for use as nanofillers in polymer matrix nanocomposites has been studied. Thus, nanocomposites have been prepared using polypropylene as polymeric matrix, dispersing Zn,Al LDHs synthesised under different conditions. Finally, the impact of the use of these solids as nanofillers on the thermal stability and mechanical properties of the resulting nanocomposites was studied.

On the other hand, the synthesis methodology using amines as precipitating agents was extended to the preparation of Ni,Al LDHs which are of great interest as catalyst precursors in the Sabatier reaction of CO₂ hydrogenation to obtain methane. The synthesis of this type of solids was carried out using dimethylamine as precipitating agent, since the formation of coordination compounds with Ni(II) was not observed and, in addition, it turned out to be the amine with which the Zn,Al LDHs offered the best properties, in terms of crystallinity degree and particle size distribution. The study of the catalytic activity of this type of solids was extended with the synthesis of catalysts promoted by cations of rare earth elements, such as Ce and La. Thus, the effectiveness of the resulting Ni-Al₂O₃, Ni-Ce₂O₃-Al₂O₃ and Ni-La₂O₃-Al₂O₃-Al₂O₃ catalysts was studied in the production of CH₄, taking into account both the conversion and the selectivity towards secondary products. The catalytic test was carried out between 200 and 400 °C, and it was observed that at 275 °C a conversion larger than 60% was achieved, maintained up to 400 °C, with a selectivity of 95% in methane production.

ÍNDICE

TABLA DE CONTENIDO - TABLE OF CONTENT

LISTA DE FIGURAS - LIST OF FIGURES

LISTA DE TABLAS - LIST OF TABLES

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS - LIST OF ABBREVIATIONS AND ACRONYMS

TABLA DE CONTENIDO - TABLE OF CONTENT

I. INTRODUCTION	1
I.1. COMPOSITE MATERIALS.....	4
<i>I.1.1. A brief history and justification</i>	4
<i>I.1.2. Classification of composites.....</i>	8
I.2. LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDHs)	12
<i>I.2.1. Structure</i>	13
<i>I.2.2. Properties</i>	16
<i>I.2.3. Methods of synthesis</i>	17
I.2.3.1. Coprecipitation method.....	17
I.2.3.2. Separate nucleation and aging steps	19
I.2.3.3. Urea hydrolysis	19
I.2.3.4. Anion exchange.....	20
I.2.3.5. Reconstruction.....	21
I.2.3.6. Sol-gel method	21
<i>I.2.4. Post-synthesis treatments</i>	22
I.2.4.1. Conventional hydrothermal treatment	22
I.2.4.2. Microwave hydrothermal treatment	23
I.2.4.3. Ultrasounds treatment	24
<i>I.2.5. Applications.....</i>	24
I.3. LDH/POLYMER NANOCOMPOSITES.....	29
<i>I.3.1. Polymeric matrices</i>	29
I.3.1.1. Polyethylene (PE).....	30
I.3.1.2. Polypropylene (PP).....	31
I.3.1.3. Nylon	32
<i>I.3.2. Preparation of nanocomposites</i>	33
I.3.2.1. In situ polymerisation.....	33
I.3.2.2. Solution mixing	34
I.3.2.3. Melt mixing	35

I.3.3. Properties of nanocomposites.....	36
I.3.3.1. Mechanical properties	36
I.3.3.2. Thermal properties	38
I.3.3.3. Electrical properties	41
I.3.3.4. Barrier properties.....	41
I.3.3.5. Other properties.....	43
I.4. LDHs AS CATALYST IN METHANATION REACTIONS AND METHANE REFORMING....	44
I.4.1. Methanation.....	45
I.4.1.1. CO methanation	46
I.4.1.2. CO ₂ methanation	46
I.4.2. Methane reforming.....	48
I.4.2.1. Dry reforming of methane.....	48
I.4.2.2. Steam reforming of methane	50
I.4.2.3. Partial oxidation of methane	51
I.4.2.4. Autothermal reforming	52
I.5. AIM OF THE WORK.....	55
I.6. REFERENCES	57
II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	89
II.1. MATERIALES.....	91
II.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	92
II.2.1. Síntesis de LDHs de Zn/Al y Ni/Al.....	92
II.2.2. Molienda mecánica de los LDHs.....	94
II.2.3. Recta de calibrado de ZnO.....	94
II.2.4. Preparación de los nanocomposites.....	95
II.2.5. Preparación de los catalizadores	97
II.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	97
II.3.1. Análisis químico elemental.....	97
II.3.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)	98

II.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	99
II.3.4. Análisis térmicos	100
II.3.5. Área superficial específica y porosidad.....	101
II.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	102
II.3.7. Distribución de tamaños de las partículas (PSD)	103
II.3.8. Técnicas aplicadas específicamente a las muestras utilizadas en el estudio catalítico ...	104
II.3.8.1. Reducción a temperatura programada de H ₂ (H ₂ -TPR)	104
II.4. ENSAYOS MECÁNICOS.....	105
II.4.1. Ensayos de tracción	105
II.4.2. Ensayos de microdureza Vickers (HV).....	106
II.5. TEST CATALÍTICO DE LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂	107
II.6. BIBLIOGRAFÍA	110
III. SISTEMAS LDH Zn-AI PREPARADOS EN PRESENCIA DE AMINAS.....	113
III.1. INTRODUCCIÓN	115
III.2. SÍNTESIS EN RELACIÓN MOLAR 2:1 CON AMINAS DE CADENA CORTA.....	117
III.2.1. Análisis químico elemental	118
III.2.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)	119
III.2.3. Espectroscopía FT-IR	128
III.2.4. Análisis térmicos TG y DTA	133
III.2.5. Área superficial y porosidad.....	137
III.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	141
III.2.7. Distribución de tamaños de partículas (PSD)	142
III.3. SÍNTESIS EN RELACIÓN MOLAR 2:1 CON AMINAS DE CADENA LARGA.....	149
III.3.1. Análisis químico elemental	150
III.3.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)	151

III.3.3. Espectroscopía FT-IR	158
III.3.4. Análisis térmicos TG y DTA	161
III.3.5. Área superficial y porosidad	165
III.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	168
III.3.7. Distribución de tamaños de partículas (PSD)	168
III.4. SÍNTESIS EN RELACIÓN MOLAR 3:1 CON AMINAS DE CADENA CORTA.....	173
III.4.1. Análisis químico elemental	174
III.4.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)	176
III.4.3. Espectroscopía FT-IR	186
III.4.4. Análisis térmicos TG y DTA	191
III.4.5. Área superficial y porosidad	196
III.4.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	200
III.4.7. Distribución de tamaños de partículas (PSD)	200
III.5. EFECTO DE LA MOLIENDA MECÁNICA.	206
III.5.1. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)	207
III.5.2. Área superficial y porosidad	211
III.5.3. Distribución de tamaños de partículas (PSD)	214
III.6. BIBLIOGRAFÍA	220
IV. NANOCOMPOSITES POLÍMERO/LDH	229
IV. 1. INTRODUCCIÓN.....	231
IV. 2. NANOCOMPOSITES PP/Zn,Al-LDH.....	232
IV.2.1. Análisis térmicos TG y DTA	234
IV.2.2. Ensayos de tracción	247
IV.2.3. Ensayos de microdureza	256
IV. 3. BIBLIOGRAFÍA.....	260

V. LDHs EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO₂	265
V. 1. INTRODUCCIÓN	267
V. 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	269
V.2.1. Análisis químico elemental	269
V.2.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)	270
V.2.3. Espectroscopía FT-IR	276
V.2.4. Análisis térmicos TG y DTA	277
V.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR)	279
V.2.6. Área superficial y porosidad	281
V. 3. TEST CATALÍTICO	283
V. 4. BIBLIOGRAFÍA	288
VI. CONCLUSIONS	295
SUMMARY IN ENGLISH	301

LISTA DE FIGURAS - LIST OF FIGURES

FIGURE I.1. THE LYCURGUS CUP IN A) REFLECTED AND B) TRANSMITTED LIGHT [8].	4
FIGURE I.2. ILLUSTRATION OF THE USAGE OF POLYMER NANOCOMPOSITES PARTS [13].	5
FIGURE I.3. TIMELINE FOR THE COMMERCIALIZATION OF PRODUCTS BY AUTOMOTIVE PLAYERS [21].	6
FIGURE I.4. IDEALISED STRUCTURE OF A POLYMER MATRIX-LDH COMPOSITE [25].	7
FIGURE I.5. SCHEME OF COMPOSITE CLASSIFICATION ACCORDING TO THE TYPE OF THE REINFORCEMENT [28].	9
FIGURE I.6. CLASSIFICATION ACCORDING TO THE REINFORCEMENT: 1) REINFORCED WITH PARTICLES, 2) REINFORCED WITH DISCONTINUOUS FIBRES AND 3) REINFORCED WITH CONTINUOUS FIBRES. [29].	9
FIGURE I.7. OVERVIEW OF NANOMATERIALS CLASSIFIED BY THEIR NANOSCALE DIMENSIONS [19].	11
FIGURE I.8. TYPES OF NANOCOMPOSITES [41].	12
FIGURE I.9. BRUCITE STRUCTURE AND ISOMORPHIC SUBSTITUTION [48].	13
FIGURE I.10. SCHEMATIC ILLUSTRATION OF THE STRUCTURE OF HYDROTALCITE. MAGNESIUM AS GREEN, ALUMINIUM AS GREY, CARBON AS BLACK, OXYGEN AS RED AND HYDROGEN AS WHITE BALLS. BLACK LINES INDICATE THE UNIT CELL OF THE HYDROTALCITE CRYSTAL. HYDROGEN ATOMS OF THE MAIN LAYER ARE NOT SHOWN FOR BETTER CLARITY [49].	14
FIGURE I.11. SOME METHODS OF SYNTHESIS OF LDHS [75].	17
FIGURE I.12. SCHEME FOR THE DECOMPOSITION OF UREA IN AQUEOUS SOLUTION [100].	20
FIGURE I.13. DIFFERENT APPLICATIONS OF LDHS [75].	24
FIGURE I.14. STRUCTURE OF A POLYETHYLENE FRAGMENT.	30
FIGURE I.15. STRUCTURES OF A POLYPROPYLENE SEGMENTS.	31
FIGURE I.16. REACTION OF OPENING E-CAPROLACTAM RING.	32
FIGURE I.17. SYNTHESIS OF NYLON-6,6 FROM HEXAMETHYLENEDIAMINE AND ADIPIC ACID.	32
FIGURE I.18. SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE "IN SITU POLYMERISATION" PROCEDURE [236].	33
FIGURE I.19. SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE "SOLVENT INTERCALATION" PROCEDURE [236].	34
FIGURE I.20. PREPARATION OF Mg-Al-LDH ISOTACTIC POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES [237].	35
FIGURE I.21. SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE "MELT MIXED" PROCEDURE [236].	35
FIGURE I.22. SIGNIFICANT PROPERTIES OF POLYMER NANOCOMPOSITES [243].	36
FIGURE I.23. SCHEME OF GAS DIFFUSION THROUGH A NANOCOMPOSITE LDH/POLYMER.	42
FIGURE I.24. THE FABRICATION PROCESS OF LLDPE/LDH COMPOSITE FILMS [269].	42
FIGURE I.25. C1 CHEMISTRY CONCEPTS [280].	44
FIGURE I.26. CATALYST DERIVED FROM LDHS CONTAINING METALS ACTIVE IN CO AND CO ₂ METHANATION REACTIONS [305].	45
FIGURE I.27. APPLICATION OF LDHS IN DRY REFORMING OF METHANE (DRM) [305].	49

FIGURA II.1. PROBETA TIPO 5A SEGÚN LA NORMA ISO 527-2 [5].	96
FIGURA II.2. ESQUEMA DE LA CURVA DE TENSIÓN – DEFORMACIÓN PARA UN MATERIAL POLIMÉRICO [19].	105
FIGURA II.3. PENETRADOR VICKERS	106
FIGURA II.4. ESQUEMA DE LA PLANTA DE METANACIÓN DE LABORATORIO.	108
FIGURA II.5. ESQUEMA DEL REACTOR DE CUARZO.	108
FIGURA II.6. PLANTA DE METANACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INDUSTRIAL “TOSO MONTANARI” DE LA UNIVERSIDAD DE BOLONIA.	109
FIGURA III.1. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS. (*) NANO_3 .	120
FIGURA III.2. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1 SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL. (*) NANO_3 .	122
FIGURA III.3. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW. (*) NANO_3 .	122
FIGURA III.4. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTHERMAL HT. (-) ZNO .	123
FIGURA III.5. COMPARACIÓN DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW (LÍNEA AZUL) O HT (LÍNEA ROJA) SOBRE EL TAMAÑO DE CRISTAL DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS: A) SIN AMINA, B) EN PRESENCIA DE MMA, C) EN PRESENCIA DE DMA Y D) EN PRESENCIA DE TMA.	128
FIGURA III.6. ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL.	129
FIGURA III.7. ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW.	131
FIGURA III.8. ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL HT.	132
FIGURA III.9. CURVAS DE TG DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1 SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL, Y SEGUIMIENTO DE LAS SEÑALES DE M/Z CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES DE DESCOMPOSICIÓN DEL ANIÓN NITRATO.	134
FIGURA III.10. CURVAS DE DTA DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL Y CON TRATAMIENTOS HIDROTHERMALES MW Y HT.	136
FIGURA III.11. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 PARA LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL HT.	138
FIGURA III.12. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 PARA LA MUESTRA DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADA EN PRESENCIA DE DMA Y CON 300 MIN DE TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW.	140
FIGURA III.13. MICROGRAFÍAS SEM DE LAS MUESTRAS, A) ZA2SASTH, B) ZA2MMASTH, C) ZA2DMASTH, D) ZA2TMASTH, E) ZA2SAMW300, F) ZA2MMAMW300, G) ZA2DMAMW300, H) ZA2TMAMW300, I) ZA2SAHT7, J) ZA2MMAHT7, K) ZA2DMAHT7, L) ZA2TMAHT7.	141

FIGURA III.14. MICROGRAFÍAS SEM DE LAS MUESTRAS: A) ZA2SAMW300, B) ZA2MMAMW300, C) ZA2DMAMW300, D) ZA2TMAMW300. LA AMPLIACIÓN ES 50 VECES MAYOR QUE PARA LAS MICROFOTOGRAFÍAS INCLUIDAS EN LA FIGURA III.13.....	142
FIGURA III.15. DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS ANTES (LÍNEA NEGRA) Y DESPUÉS (LÍNEA ROJA) DEL TRATAMIENTO POR ULTRASONIDOS DURANTE 15 MIN EN SUSPENSIÓN DE AGUA DE LAS MUESTRAS, A) ZA2SASTH, B) ZA2MMASTH, C) ZA2DMASTH, D) ZA2TMASTH, E) ZA2SAMW300, F) ZA2MMAMW300, G) ZA2DMAMW300, H) ZA2TMAMW300, I) ZA2SAHT7, J) ZA2MMAHT7, K) ZA2DMAHT7, L) ZA2TMAHT7.....	144
FIGURA III.16. REPRESENTACIÓN DE LOS VALORES DE DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULAS $D[4,3]$ DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW Y HT.	147
FIGURA III.17. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL. (*) NANO_3	152
FIGURA III.18. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW.	154
FIGURA III.19. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL HT. (·) ZNO	155
FIGURA III.20. COMPARACIÓN DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW (LÍNEA AZUL) O HT (LÍNEA ROJA) SOBRE EL TAMAÑO DE CRISTAL DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS: A) SIN AMINA, B) EN PRESENCIA DE EA, C) EN PRESENCIA DE DEA Y D) EN PRESENCIA DE TEA.....	158
FIGURA III.21. ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL.....	159
FIGURA III.22. ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW.....	160
FIGURA III.23. ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL HT.	161
FIGURA III.24. CURVAS TG DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL, Y SEGUIMIENTO DE LAS SEÑALES DE M/Z CARACTERÍSTICAS DE LOS GASES DE DESCOMPOSICIÓN DEL ANIÓN NITRATO.....	162
FIGURA III.25. CURVAS DE DTA DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y CON TRATAMIENTOS HIDROTERMALES MW Y HT.	164
FIGURA III.26. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 PARA LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL HT.....	167
FIGURA III.27. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 PARA LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA Y DEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW.	167
FIGURA III.28. MICROGRAFÍAS SEM DE LAS MUESTRAS, A) ZA2DEASTH, B) ZA2DEAMW300, C) ZA2DEAHT7.	168
FIGURA III.29. DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS ANTES (LÍNEA NEGRA) Y DESPUÉS (LÍNEA ROJA) DEL TRATAMIENTO CON ULTRASONIDOS EN SUSPENSIÓN DE AGUA DE LAS MUESTRAS, A) ZA2EASTH, B) ZA2DEASTH, C)	

ZA2TEASTH, D) ZA2EAMW300, E) ZA2DEAMW300, F) ZA2TEAMW300, G) ZA2EAHT7, H) ZA2DEAHT7, I) ZA2TEAHT7.	169
FIGURA III.30. REPRESENTACIÓN DE LOS VALORES DE DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULA $D[4,3]$ DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW Y HT.	172
FIGURA III.31. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS. (·) ZNO.	177
FIGURA III.32. RELACIÓN DE LAS ÁREAS DE LAS FASES PO Y PR CON LA CANTIDAD DE ZNO PRESENTE EN LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS.	180
FIGURA III.33. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL. (*) $Zn(OH)_2$	181
FIGURA III.34. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW. (*) $Zn(OH)_2$, (·) ZNO.	182
FIGURA III.35. DIAGRAMAS DE PXRD DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL HT. (*) $Zn(OH)_2$, (·) ZNO.	183
FIGURA III.36. COMPARACIÓN DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW (LÍNEA AZUL) O HT (LÍNEA ROJA) SOBRE EL TAMAÑO DE CRISTAL DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS: A) SIN AMINA, B) EN PRESENCIA DE MMA, C) EN PRESENCIA DE DMA Y D) EN PRESENCIA DE TMA.	185
FIGURA III.37. ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL.	186
FIGURA III.38. ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW.	189
FIGURA III.39. ESPECTROS FT-IR DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL HT.	190
FIGURA III.40. CURVAS DE TG Y SEGUIMIENTO DE LAS SEÑALES DE M/Z CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL.	192
FIGURA III.41. CURVAS DE DTA DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y CON TRATAMIENTOS HIDROTERMALES MW Y HT.	195
FIGURA III.42. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 PARA LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW.	198
FIGURA III.43. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N_2 PARA LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL HT.	199
FIGURA III.44. MICROGRAFÍAS SEM DE LAS MUESTRAS: A) ZA3MMAHT1, B) ZA3DMAHT1, C) ZA3TMAHT1.	200
FIGURA III.45. DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS ANTES (LÍNEA NEGRA) Y DESPUÉS (LÍNEA ROJA) DE TRATAMIENTO POR ULTRASONIDOS EN SUSPENSIÓN DE AGUA DE LAS MUESTRAS, A) ZA3SASTH, B) ZA3MMASTH, C)	

ZA3DMASTH, D) ZA3TMASTH, E) ZA3SAMW300, F) ZA3MMAMW300, G) ZA3DMAMW300, H) ZA3TMAMW300, I) ZA3SAHT7, J) ZA3MMAHT7, K) ZA3DMAHT7, L) ZA3TMAHT7.....	201
FIGURA III.46. REPRESENTACIÓN DE LOS VALORES DE DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULAS D[4,3] DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW Y HT.	205
FIGURA III.47. DIAGRAMAS DE PXRD ANTES DE MOLIENDA (IZQUIERDA) Y DESPUÉS DE MOLIENDA (DERECHA) DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE DMA Y DEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL.....	207
FIGURA III.48. DIAGRAMAS DE PXRD DESPUÉS DE MOLIENDA DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW.....	208
FIGURA III.49. DIAGRAMAS DE PXRD DESPUÉS DE MOLIENDA DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL HT. (·) ZNO.....	208
FIGURA III.50. EFECTO DEL TRATAMIENTO DE MOLIENDA SOBRE EL TAMAÑO DE CRISTAL (D) DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE DMA Y DEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW Y HT.....	210
FIGURA III.51. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ DESPUÉS DE LA MOLIENDA DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE DMA Y DEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTERMAL MW Y HT.	212
FIGURA III.52. DISTRIBUCIONES DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS DEL SÓLIDO INICIAL (LÍNEA NEGRA), DESPUÉS DEL TRATAMIENTO POR US (LÍNEA ROJA), TRAS LA APLICACIÓN DE MOLIENDA (LÍNEA VERDE) Y DEL SÓLIDO MOLIDO DESPUÉS DE TRATAMIENTO CON US (LÍNEA AZUL) EN SUSPENSIÓN DE AGUA DE LAS MUESTRAS, A) ZA2SASTHM, B) ZA2DMASTHM, C) ZA2DEASTHM, D) ZA2SAMW300M, E) ZA2DMAMW300M, F) ZA2DEAMW300M, G) ZA2SAHT7M, H) ZA2DMAHT7M, I) ZA2DEAHT7M.	215
FIGURA III.53. REPRESENTACIÓN DE LOS VALORES DE DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULA D[4,3] DEL SÓLIDO INICIAL (NEGRO), DESPUÉS DE TRATAMIENTO CON US (ROJO), TRAS LA APLICACIÓN DE MOLIENDA (VERDE) Y DEL SÓLIDO MOLIDO DESPUÉS DE TRATAMIENTO CON US (AZUL) DE LAS SERIES DE MUESTRAS ESTUDIADAS: A) ZA2SA, B) ZA2DMA, C) ZA2DEA.....	217
FIGURA IV.1. CURVAS DE TG Y DTA DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO.....	235
FIGURA IV.2. CURVAS DE TG Y DTA DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.....	237
FIGURA IV.3. TEMPERATURA DE FUSIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO EN ATMÓSFERA DE N ₂	239
FIGURA IV.4. TEMPERATURA ONSET DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO EN: A) ATMÓSFERA DE O ₂ , B) ATMÓSFERA DE N ₂	241
FIGURA IV.5. TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN MÁXIMA DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO EN: A) ATMÓSFERA DE O ₂ , B) ATMÓSFERA DE N ₂	244
FIGURA IV.6. CURVAS DE TENSIÓN-DEFORMACIÓN DE ALGUNAS DE LAS PROBETAS DE NANOCOMPOSITE DE POLIPROPILENO.	247
FIGURA IV.7. ETAPAS DE LA DEFORMACIÓN DE LA MATRIZ POLIMÉRICA [40].....	248
FIGURA IV.8. REPRESENTACIÓN DEL MÓDULO DE YOUNG DE CADA UNO DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO.....	251

FIGURA IV.9. REPRESENTACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA TRACCIÓN DE CADA UNO DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO.	253
FIGURA IV.10. REPRESENTACIÓN DEL VALOR DE MICRODUREZA VICKERS DE CADA UNO DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO.	257
FIGURA V.1. DIAGRAMAS DE PXRD DE LOS LDHS PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES.	271
FIGURA V.2. DIAGRAMAS DE PXRD DE LOS LDHS CALCINADOS A 600 °C.	273
FIGURA V.3. DIAGRAMAS DE PXRD DE LOS CATALIZADORES DESPUÉS DE SER USADOS EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN.	275
FIGURA V.4. ESPECTROS FT-IR DE LOS LDHS PRECURSORES DE CATALIZADORES.	276
FIGURA V.5. CURVAS DE TG Y DTA DE LOS LDHS PRECURSORES DE CATALIZADORES.	278
FIGURA V.6. CURVAS DE H ₂ -TPR DE LOS CATALIZADORES.	280
FIGURA V.7. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ DE LOS CATALIZADORES.	281
FIGURA V.8. DISTRIBUCIÓN BJH DEL TAMAÑO DE PORO.	282
FIGURA V.9. CURVAS DE A) CONVERSIÓN DE CO ₂ Y B) SELECTIVIDAD A CH ₄ Y CO DE LOS CATALIZADORES ESTUDIADOS EN UNA CORRIENTE DE 240 mL MIN ⁻¹ , CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 1/4/1 v/v, 30 MG DE CATALIZADOR DILUIDOS EN 470 MG DE CUARZO, 480 L G ⁻¹ H ⁻¹	284
FIGURA V.10. PERFILES DE TEMPERATURA DE LOS CATALIZADORES DURANTE LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO ₂ : A) NiAl-DMA-C600, B) NiCeAl-DMA-C600, C) NiLaAl-DMA-C600. CORRIENTE DE 240 mL MIN ⁻¹ , CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 1/4/1 v/v, 30 MG DE CATALIZADOR DILUIDOS EN 470 MG DE CUARZO, 480 L G ⁻¹ H ⁻¹ . DESTACAR QUE EL LECHO CATALÍTICO COMIENZA EN LA POSICIÓN X = 0 Y LOS VALORES AL LADO DE CADA CURVA CORRESPONDEN A LA TEMPERATURA DEL HORNO A LA CUAL SE REALIZA LA REACCIÓN.	286
FIGURA V.11. A) INCREMENTO DE TEMPERATURA (T _{MAX} - T _{HORNO}) Y B) CONVERSIÓN DE CO ₂ FRENTE A LA TEMPERATURA DE SALIDA. CORRIENTE DE 240 mL MIN ⁻¹ , CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 1/4/1 v/v, 30 MG DE CATALIZADOR DILUIDOS EN 470 MG DE CUARZO, 480 L G ⁻¹ H ⁻¹	287

LISTA DE TABLAS - LIST OF TABLES

TABLA II.1. REACTIVOS Y PRODUCTOS UTILIZADOS EN EL PRESENTE TRABAJO.	91
TABLA II.2. MEDIDAS DE LA PROBETA TIPO 5A. TABLA MODIFICADA DE LA NORMA ISO 527-2 [5]. MEDIDAS (MM)	96
TABLA III.1. DESIGNACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL CON RELACIÓN MOLAR 2:1.	117
TABLA III.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL Y FÓRMULAS QUÍMICAS DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, SINTETIZADAS EN AUSENCIA DE AMINAS (SA) Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA.	118
TABLA III.3. CÁLCULO DEL CONTENIDO DE ZNO EN LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL HT.....	124
TABLA III.4. PARÁMETROS DE RED c Y a Y TAMAÑO MEDIO DE CRISTAL (D) DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA.	126
TABLA III.5. PÉRDIDA DE MASA TOTAL Y CÁLCULO DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA POR FÓRMULA QUÍMICA DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA.....	135
TABLA III.6. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET, VOLUMEN DE POROS Y DIÁMETRO MEDIO DE PORO BJH DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA.	137
TABLA III.7. VALORES DE DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULA $D[4,3]$ Y DE <i>SPAN</i> DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW Y HT.	146
TABLA III.8. DESIGNACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE AMINAS DE CADENA LARGA.	149
TABLA III.9. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL Y FÓRMULAS QUÍMICAS DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, SINTETIZADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA.	150
TABLA III.10. CÁLCULO DEL CONTENIDO DE ZNO EN LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL HT.	155
TABLA III.11. PARÁMETROS DE RED c Y a Y TAMAÑO MEDIO DE CRISTAL (D) DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA.	157
TABLA III.12. PÉRDIDA DE MASA TOTAL Y CÁLCULO DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA POR FÓRMULA QUÍMICA DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA.	163
TABLA III.13. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET, VOLUMEN DE POROS Y DIÁMETRO MEDIO DE PORO BJH DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA.....	166
TABLA III.14. VALORES DE DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULA $D[4,3]$ Y DE <i>SPAN</i> DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN PRESENCIA DE EA, DEA Y TEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW Y HT.	170
TABLA III.15. DESIGNACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL CON RELACIÓN MOLAR 3:1.	173

TABLA III.16. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL Y FÓRMULAS QUÍMICAS DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, SINTETIZADAS EN AUSENCIA DE AMINAS (SA) Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA.	175
TABLA III.17. CÁLCULO DEL CONTENIDO DE ZNO EN LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA.	179
TABLA III.18. PARÁMETROS RED C Y A Y TAMAÑO MEDIO DE CRISTAL (D) DE LA FASE PRINCIPAL DE LDH DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA.	184
TABLA III.19. PÉRDIDA DE MASA TOTAL Y CÁLCULO DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA POR FÓRMULA QUÍMICA DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA.....	193
TABLA III.20. ÁREA SUPERFICIAL BET, VOLUMEN DE POROS Y DIÁMETRO MEDIO DE PORO BJH DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA.	197
TABLA III.21. VALORES DE DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULA D[4,3] Y DE SPAN DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 3:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE MMA, DMA Y TMA, SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW Y HT.	204
TABLA III.22. CÁLCULO DEL CONTENIDO DE ZNO DESPUÉS DE LA MOLIENDA DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL HT.....	209
TABLA III.23. TAMAÑO MEDIO DE CRISTAL D(Å) DESPUÉS DE LA MOLIENDA DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL, CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE DMA Y DEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL Y CON DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW Y HT.	210
TABLA III.24. ÁREA SUPERFICIAL BET, VOLUMEN DE POROS Y DIÁMETRO MEDIO DE PORO BJH DESPUÉS DE LA MOLIENDA DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE DMA Y DEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW Y HT.	213
TABLA III.25. VALORES DE DIÁMETRO MEDIO DE PARTÍCULA D[4,3] Y DE SPAN DESPUÉS DE LA MOLIENDA DE LAS MUESTRAS DE ZN Y AL CON RELACIÓN MOLAR 2:1, PREPARADAS EN AUSENCIA DE AMINAS Y EN PRESENCIA DE DMA Y DEA, SIN TRATAMIENTO HIDROTHERMAL Y CON TRATAMIENTO HIDROTHERMAL MW Y HT.....	216
TABLA IV.1. DESIGNACIÓN DE LAS MUESTRAS DE NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO (PP) UTILIZANDO COMO NANORRELLENOS DISTINTOS LDHs DE ZN Y AL EN RELACIÓN MOLAR 2:1 DESPUÉS DE LA MOLIENDA.	233
TABLA IV.2. VALORES DE TEMPERATURA DE FUSIÓN, TEMPERATURA ONSET Y TEMPERATURA DONDE LA VELOCIDAD DE DESCOMPOSICIÓN ES MÁXIMA, TANTO EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO COMO DE NITRÓGENO, DE LOS NANOCOMPOSITES ESTUDIADOS. TODOS LOS VALORES EN °C.	238
TABLA IV.3. VALORES DE MÓDULO DE YOUNG, RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y FUERZA MÁXIMA SOPORTADA, JUNTO AL PORCENTAJE DE DEFORMACIÓN OBSERVADO PARA LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO.....	250
TABLA IV.4. VALORES DE MICRODUREZA VICKERS DE LOS NANOCOMPOSITES DE POLIPROPILENO.	257

TABLA V.1. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL Y FÓRMULAS QUÍMICAS DE LOS LDHS PRECURSORES DE CATALIZADORES. (X = Ce o La)	269
TABLA V.2. PARÁMETROS DE RED C Y A Y TAMAÑO MEDIO DE CRISTAL D DE LOS LDHS PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES.....	272
TABLA V.3. PARÁMETRO DE RED A Y TAMAÑO MEDIO DE CRISTAL (D) DE LA FASE NiO DE LOS PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES CALCINADOS A 600 °C.	274
TABLA V.4. PARÁMETRO DE RED A Y TAMAÑO MEDIO DE CRISTAL (D) DE LA FASE ACTIVA DE Ni METAL OBTENIDA POR LA REDUCCIÓN LOS PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES CALCINADOS Y DESPUÉS DE SU USO EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN.....	275
TABLA V.5. PÉRDIDA DE MASA TOTAL Y CÁLCULO DE LAS MOLÉCULAS DE AGUA POR FÓRMULA QUÍMICA DE LOS LDHS PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES.	279
TABLA V.6. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET, VOLUMEN DE POROS Y DIÁMETRO MEDIO DE PORO BJH DE LOS CATALIZADORES.....	283

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

LIST OF ABBREVIATIONS AND ACRONYMS

Todos los elementos químicos se nombran según la clasificación de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Las unidades empleadas en esta tesis se corresponden con el Sistema Internacional de Unidades.

ABREVIATURA / ACRÓNIMO	ENGLISH	ESPAÑOL
1,1,2-TCA	1,1,2-trichloroethane	1,1,2-tricloroetano
ATM	Autothermal reforming	Reforma autotérmica
bca	Biphenyl-4-carboxylate	Bifenil-4-carboxilato
c.p.s.	Count per seconds	Cuentas por segundo
CNF	Carbon nanofibers	Nanofibras de carbono
CNT	Carbon nanotubes	Nanotubos de carbono
CT	Tetrachloromethane	Tetraclorometano
DBS	Dodecylbenzenesulphonate	dodecilbenzenosulfonato
DEA	Diethylamine	Dietilamina
DMA	Dimethylamine	Dimetilamina
DPH	Diamond pyramid hardness	Dureza de la pirámide de diamante
DRIFTS	Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa
DRM	Dry reforming of methane	Reforma en seco de metano
DS	Dodecyl sulphate	Dodecilsulfato
DSC	Differential scanning calorimetry	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Differential thermal analysis	Análisis térmico diferencial
E	Modulus of elasticity or Young modulus	Módulo de elasticidad o módulo de Young
EA	Ethylamine	Etilamina
EDTA	Ethylenediaminetetraacetate	Etilendiaminotetraacetato

EDX ó EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Espectrómetro de energía dispersiva de rayos X
EGA	Evolved gas analysis	Análisis de gases y vapores generados
EP	Epoxy resin	Resina epoxi
EVA	Ethylene Vinyl Acetate	Etilvinilacetato
Fase PO	Phase with nitrate anion in parallel orientation	Fase con el anión nitrato en orientación paralela
Fase PR	Phase with nitrate anion in perpendicular orientation	Fase con el anión nitrato en orientación perpendicular
F _{max}	Maximum force supported by the nanocomposite sample.	Fuerza máxima soportada por la probeta de nanocomposite
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FWHM	Full width at half maximum	Anchura a media altura de pico
GHSV	Gaseous hourly space velocity	Velocidad espacial horaria del gas
HDPE	High density polyethylene	Polietileno de alta densidad
HRC	Heat release capacity	Capacidad de liberación de calor
HRR	Heat release rate	Tasa de liberación de calor
HV	Vickers pyramid number	Número de piramide Vickers
LALLS	Low angle laser light scattering	Dispersión de luz láser de bajo ángulo
LDH	Layered double hydroxide	Hidróxido doble laminar
LDO	LDH-derived mixed oxide	Óxido mixto derivado de LDH
LDPE	Low density polyethylene	Polietileno de baja densidad
LLDPE	Linear low density polyethylene	Polietileno de baja densidad lineal
MCM	Mobil composition of matter	Material cristalino de Mobil
MMA	Methylamine	Metilamina
MS	Mass spectrometry	Espectrometría de masas
NSAI	Non-steroidal anti-inflammatory	Antiinflamatorios no esteroideos
OLDH	Organommodified layered double hydroxide	Hidróxido doble laminar organomodificado
PA	Polyamide 6	Poliamida 6

PA66	Polyamide 6.6	Poliamida 6.6
PANI	Polyaniline	Polianilina
PCE	Tetrachloroethylene	Tetracloroetileno
PCL	Polycaprolactone	Policaprolactona
PDP	Potassium dodecyl phosphate	Dodecilsulfato de potasio
PE	Polyethylene	Polietileno
PET	Polyethylene terephthalate	Tereftalato de polietileno
PFAS	Poly- and perfluoroalkyl substances	Sustancias de poli- y perfluoroalquilo
PFOA	Perfluorooctanoate	Perfluorooctanato
PFOS	Perfluorooctane sulphonate	Sulfonato de perfluorooctano
POM	Partial oxidation of methane	Oxidación parcial de metano
POMs	Polyoxometalates	Polioxometalatos
PP	Polypropylene	Polipropileno
PS	Polystyrene	Poliestireno
PSD	Particle size distribution	Distribución de tamaños de partículas
PVC	Poly(vinyl chloride)	Cloruro de polivinilo
PXRD	Powder X-ray diffraction	Difracción de rayos X en polvo
rpm	Revolutions per minute	Revoluciones por minuto
SBA	Santa Barbara Amorphous	Santa Bárbara Amorfa
S _{BET}	BET surface area	Área superficial BET
SEM	Scanning electron microscopy	Microscopía electrónica de barrido
SL-LDHs	Single-layer LDHs	LDHs mono-capa
SRM	Steam reforming of methane	Reformado de metano con vapor
SSA	Specific Surface Area	Área superficial específica
STH	Without hydrothermal treatment	Sin tratamiento hidrotermal
TCD	Thermal conductivity detector	Detector de conductividad térmica
TCE	Trichloroethene	Tricloroetano
TCM	Trichloromethane	Triclorometano
TEA	Triethylamine	Trietilamina

TEM	Transmission electron microscopy	Microscopía electrónica de transmisión
T_f	Melting temperature	Temperatura de fusión
TG	Thermogravimetric analysis	Análisis termogravimétrico
THR	Total heat release	Liberación total de calor
TMA	Trimethylamine	Trimetilamina
T_{max}	Maximum mass loss speed temperature	Temperatura de máxima velocidad de pérdida de masa
T_{onset}	Onset temperature of initial mass loss	Temperatura <i>onset</i> de pérdida de masa inicial
TPR	Temperature-programmed reduction	Reducción a temperatura programada
Tratamiento HT	Hydrothermal treatment by conventional heating	Tratamiento hidrotermal por calentamiento convencional
Tratamiento MW	Hydrothermal treatment by microwave heating	Tratamiento hidrotermal por calentamiento microondas
VMT	Vermiculite	Vermiculita
V_P	Pore volume	Volumen de poros
WHSV	Weight hourly space velocity	Velocidad espacial horaria en peso
σ_{max}	Tensile strength	Resistencia a la tracción



INTRODUCTION

I. 1. COMPOSITE MATERIALS

I. 2. LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDHs)

I. 3. LDH / POLYMER NANOCOMPOSITES

I. 4. LDHs AS CATALYST IN METHANATION REACTIONS AND METHANE REFORMING

I. 5. AIM OF THE WORK

I. 6. REFERENCES

Nanocomposite materials have attracted a great deal of interest in recent years, leading to a high development in this field of research, especially in the case of polymer nanocomposites. This broad development is due to the improved properties of the final materials, which can be applied with a wide range of functions in various industrial sectors.

A “nanocomposite” is defined as a material with two phases, where one of them is dispersed in the second one at a nanometric scale, improving its properties, or even with a synergetic effect between the properties of both. Nanocomposites with a polymeric matrix are obtained by dispersing organic or inorganic nanoparticles in a thermoplastic or thermostable polymer. Contrary to the conventional polymer composites, where the enhancement of certain properties by the introduction of a particular macroscopic filler is commonly accompanied by a loss of other important properties, this loss can be minimised or even completely avoided in nanocomposites. In fact, a number of desirable properties can be improved simultaneously by dispersing a single type of engineered nanoparticles [1].

Since the discovery made by Toyota [2–5] in the improvement of properties in polymer matrix nanocomposites using inorganic clays as nanofillers, the research of this type of materials has undergone a great development. In this field, the use of layered double hydroxides (LDHs, also known as anionic clays) stands out due to their compositional versatility and easy preparation. In addition, this type of nanofillers shows a greater dispersion in the matrix, improving the properties of the final nanocomposite.

I.1. COMPOSITE MATERIALS

I.1.1. A brief history and justification

Throughout history, the evolution of Mankind has always been conditioned by the discovery of new materials. Any combination of two or more materials without a chemical reaction between them is defined as a **composite material**. They must be physically distinct and mechanically separable materials, resulting in a new material with other specific characteristics. The concept of composite material is very old; going back to Ancient Egypt (s. VII b.C.), we find one of the first composite materials, **adobe**, a material made of mud and sand mixed with straw; it was moulded in the form of brick and, once dry, was used as a building piece [6]. Another composite material that has been widely used in construction since ancient times is **concrete**, which is composed of fine and coarse aggregate bonded together with a fluid cement (cement paste) that hardens over time [7].

While in the case of adobe and concrete, the phases were clearly and visually distinguishable, the development of composite materials has advanced incredibly, obtaining materials where the size of the components are within the nanometric scale. Throughout history, we find different examples of nanocomposites, such as the Lycurgus Cup (*Figure I.1*) [8], the Damascus Steel [9] or the stained glass windows of many Gothic Cathedrals [10].

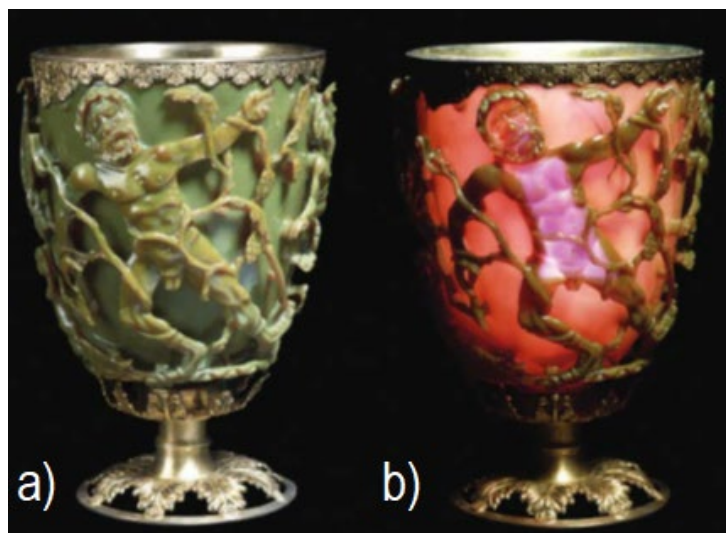


Figure I.1. The Lycurgus Cup in a) reflected and b) transmitted light [8].

Today, the role of composite materials in modern applications has become increasingly important, because their physical, chemical, and mechanical properties do not usually occur in traditional materials. Together with the search for materials with better performance and a better cost-benefit ratio, this has led to incorporating the advantages of nanotechnology, assuming a revolution in the world of materials [11]. This type of composite materials using nanotechnology concepts and techniques is called **composite nanomaterials** or **nanocomposites**.

Within composite nanomaterials, polymer matrix materials (composites with other types of matrices are mentioned below) have undergone a great development due to their excellent processing properties together with the significant improvements in their final properties (mechanical, thermal, electrical, etc.) caused by the use of inorganic nanofillers. The initial purpose of adding mineral fillers to polymers was to reduce costs by saving resin additives, using low cost materials as fillers.

The revolution in the development of polymer matrix nanocomposites began in the early 1980s at Toyota Central Research Laboratories [2–5], with the development and patenting of a system for obtaining polyamide/montmorillonite nanocomposites. With only 4.2 % by weight of montmorillonite, the tensile strength was increased by more than 50 % compared to that of pure polymer, in addition to improving other features such as the Young modulus, the distortion temperature and the heat release speed [12]. Ube Industries was the first company to hold this licence and developed a polyamide-clay nanocomposite.

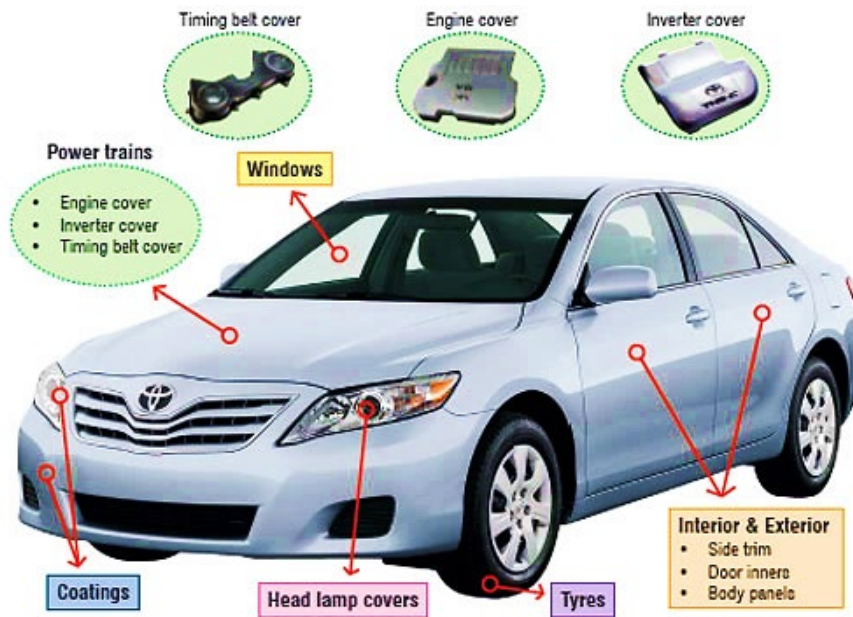


Figure I.2. Illustration of the usage of polymer nanocomposites parts [13].

From this first contribution, other nanocomposites emerged from the idea of combining a thermoplastic polymer and a clay. Thus, years later, other companies in the automotive industry, such as General Motors, also began to incorporate them in their designs (Figure 1.3). Numerous scientists have worked on the research of these materials, accentuating their growth and application in recent decades, not only in the automotive sector (Figure 1.2), but also for advances in areas such as biomedicine or electronics [14–20].

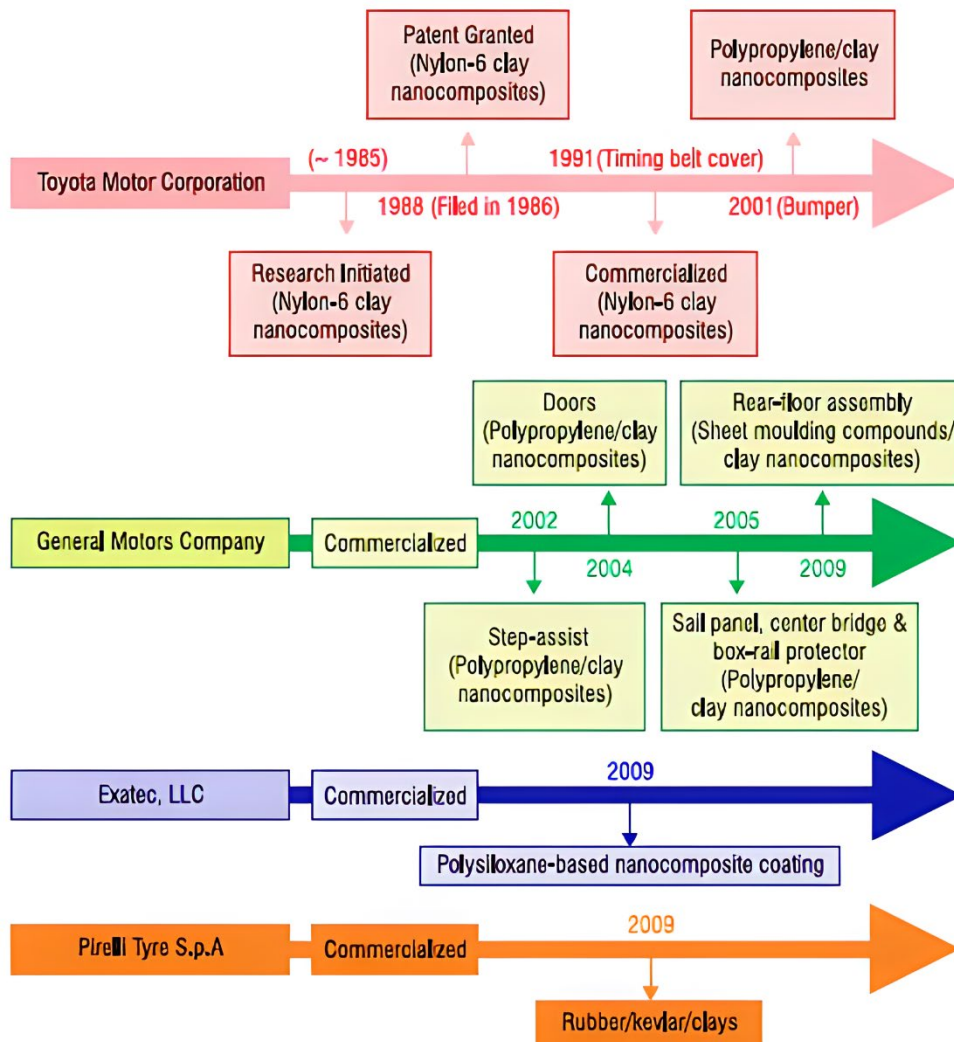


Figure 1.3. Timeline for the commercialization of products by automotive players [21].

Nanocomposites have been prepared with almost all polymers with industrial applications: polypropylene (PP), polyethylene (PE), polystyrene (PS), epoxy resin (EP), etc. These materials are composed of a solid that acts as a matrix and a dispersed nano-dimensional phase. The interaction between the matrix and the reinforcement makes the properties of the nanocomposite clearly different from those of the materials separately, mainly due to the small size of the structural unit and the large surface-volume ratio. The area of the interface between the matrix phase and

the reinforcement is normally an order of magnitude larger than for conventional composite materials, which is called a very high **aspect ratio** (ratio of width to length). Stronger interactions between matrix and the reinforcement produce materials with improved mechanical properties. This is the great advantage of these compounds; achieving a great modification of the nanocomposite properties using very low reinforcement loads [22]. In addition, the polymer maintains its flexibility and ease of processing, which has enabled the evolution of inorganic materials as fillers of polymeric materials in the plastics processing industry.

An important role in the development of these materials has been the use of layered materials, both natural and synthetic, as fillers. These solids can be dispersed in the matrix either as the layered solid (3D), or by exfoliating their sheets (2D). Within this group of layered materials, the use of Layered Double Hydroxides (LDHs) stands out, due to their wide range of compositions, their easy preparation with a desired composition (Design Materials or Tailored Materials), and also for its facility to accommodate numerous organic anions in its layered structure, resulting in LDH/organo composites with greater layered separation and chemical compatibility with the polymer [23], as shown in *Figure I.4*. A study on the relevance of the issue has been reported by Rives et al. [24].

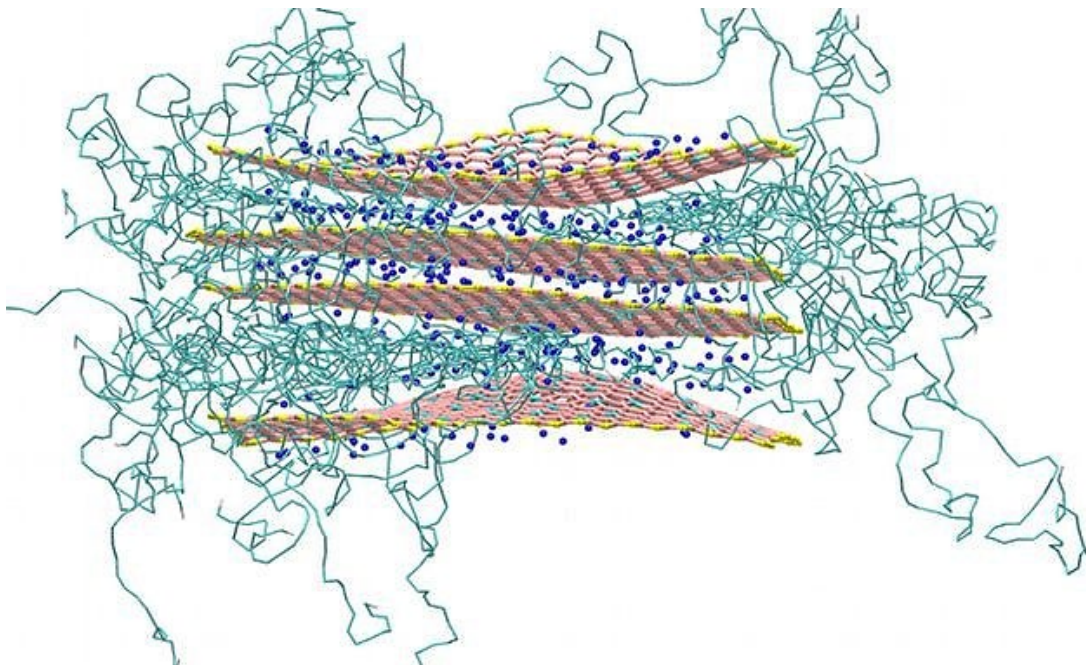


Figure I.4. Idealised structure of a polymer matrix-LDH composite [25].

1.1.2. Classification of composites

Composite materials are characterised by having a matrix (majority and continuous component) and a reinforcement (minority and dispersed component) of a different nature, in whose combination some of their most remarkable properties are at least partially preserved. Their study and design allows to identify the most appropriate combination of properties in each case.

Regardless of the type of matrix and the particles used as reinforcement, the two phases (or more, depending on whether other components are added) coexist in the hybrid and are separated by an interface. Depending on the size of the constituents, the interface is formed by different physical interactions. It is important to highlight the importance of the size of the reinforcement, as this is crucial to determine the final properties of the composite.

Among the many classifications that can be made of composite materials, perhaps the most important is the one that sorts them according to the nature of their matrix, being able to differentiate three large groups [26,27]:

1. Metal Matrix Composite materials (MMC): They are formed by a matrix made of a lightweight metal such as an aluminium or magnesium alloy, reinforced with ceramic or carbon fibres. These materials are strong, rigid, corrosion resistant and relatively light, but tend to be expensive and difficult to work with. They are popular in the aerospace industry, in military applications and in cutting tools.
2. Ceramic Matrix Composite materials (CMC): They are formed by a ceramic material (such as borosilicate glass) as a background matrix, with carbon or ceramic fibres (such as silicon carbide) that add reinforcement and help to overcome the characteristic weakness of ceramics. They have been developed for aerospace and military applications where lightness and performance at high temperatures are essential.
3. Polymer Matrix Composite Materials (PMC): In this type of material, glass fibre, ceramic or carbon fibres add strength and stiffness to the background plastic. For instance, the properties of glass fibre, such as stiffness, lightness and strength makes them excellent materials for car, ship and aircraft parts. They are also widely used in sporting goods, such as tennis rackets, golf clubs, snowboards and skis.

Composite materials can also be classified according to the particle size, distribution and orientation of the incorporated reinforcement. *Figure 1.5* shows a simple classification of composite material in three main divisions: particle-reinforced, fibre-reinforced and structural composites. Each main division has at least two subdivisions. The reinforcement phase for particle-reinforced composites is equiaxed (the particle dimensions are approximately the same in all directions); for fibre-reinforced composites, the dispersed phase has the geometry of fibre. Structural composites are different from the other two classification because these ones could be composed of both homogeneous and composite materials, the properties of which depend not only on the properties of the constituent materials but also on the geometrical design of the various structural elements [28].

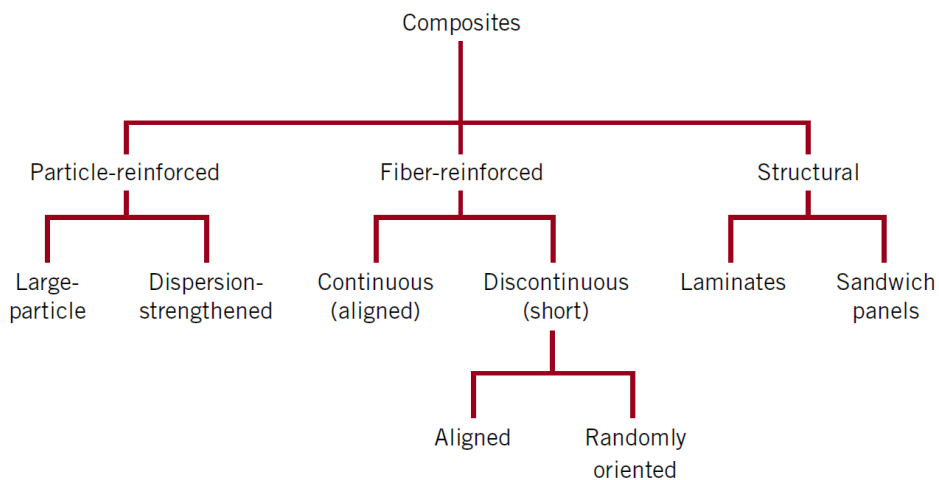


Figure 1.5. Scheme of composite classification according to the type of the reinforcement [28].

The most common composites are those reinforced by particles or fibres (*Figure 1.6*) [29]. As a general rule, the smaller and more homogeneously distributed the reinforcement, the more effective it is. reinforcement is more effective the smaller it is and the more homogeneously it is distributed [30]. In the case of fibres, mechanical properties improve as the length/diameter ratio of the fibre increases [3,4,22,31].

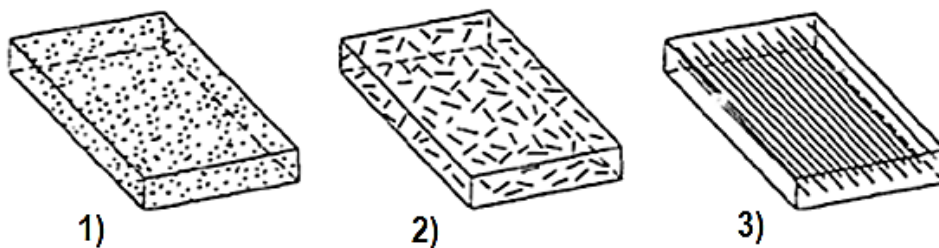


Figure 1.6. Classification according to the reinforcement: 1) reinforced with particles, 2) reinforced with discontinuous fibres and 3) reinforced with continuous fibres [29].

Another of the more general ways of classifying composite materials, encompassing MMC, CMC and PMC, is according to the size of the reinforcement, regardless of its nature. From larger to smaller sizes they are classified into [27,32]:

1. Conventional composites or macrocomposites. In conventional composites the size of the reinforcement ranges between 10^{-4} m and some centimeters. In this type of materials, there is no chemical interaction between the components, since the interactions are at the macroscopic level. In most cases, the constituent phases can be distinguished at a glance, since the reinforcing particles have a size greater than 0.1 mm.
2. Microcomposites. The size of the reinforcement of these composites is between a few micrometers and 10^{-4} m. Microcomposites are the intermediate step between conventional composites, with no interactions between their phases, which behave as independent materials, and nanocomposites with molecular relationships between them. Therefore, the components in microcomposites interact with each other forming a solid interface that allows the union between both materials, but without molecular interaction, because there are no chemical links between the reinforcement and the matrix.
3. Nanocomposites. These composite materials are those in which at least one of the dimensions of the reinforcement is nanometric (10^{-9} m or less). In these cases, the matrix-reinforcement relationship is of molecular type, and the hybrid behaves, in all aspects, as a single material. This group includes composites reinforced with particles consolidated by dispersion.

Nanocomposites can be classified according to the number of nanometric dimensions of the reinforced particles [19,27,33]. The reinforcement of nanocomposites, also called nanomaterials or nanofillers, can be mainly divided into one-, two-, and three-dimensional materials:

- One nanometric dimension, **1ND**: in 1ND nanocomposites, nanoparticles have a **fibrous** or **rod** morphology.
- Two nanometric dimensions, **2ND**: In 2ND nanocomposites, nanoparticles have a **layer** or **plate** morphology.
- Three nanometric dimensions, **3ND**: in 3ND nanocomposites, nanoparticles have a **spherical** morphology.

An overview of different nanomaterials classified by their nanoscale dimensions are illustrated in *Figure I.7*.

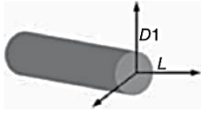


Rod	Plate	Sphere
		
<ul style="list-style-type: none"> • Carbon nanofibers (CNFs) • Carbon nanotubes (CNTs) • Halloysite nanotubes (HNTs) • Nickel nanostrands (NiNs) • Aluminum oxide nanofibers (Nafen) 	<ul style="list-style-type: none"> • Montmorillonite clays (MMT) • Nanographene platelets (NGPs) • Layered double hydroxide (LDHs) 	<ul style="list-style-type: none"> • Nano-silica (<i>n</i>-silica) • Nano-alumina (<i>n</i>-Al₂O₃) • Nano-silver (<i>n</i>-Ag) • Nano-titanium dioxide (<i>n</i>-TiO₂) • Nano-silicon carbide (<i>n</i>-SiC) • Nano-zinc oxide (<i>n</i>-ZnO) • POSS

Figure I.7. Overview of nanomaterials classified by their nanoscale dimensions [19].

There is another group of composite materials that, although the composites are formed by nanometric particles, are considered as microcomposites [34,35]. They are those in which nanoparticles are not fully dispersed, but form micrometer-sized agglomerates within the matrix. In these cases, the final properties are different from those of nanocomposites, since the interaction between both materials is no longer molecular and the phases are chemically separated [36,37]. In *Figure I.8* is schematized the formation of this type of microcomposites when layered nanoparticles are agglomerated in the matrix.

In nanocomposites with layered nanoparticles, the arrangement that acquires the reinforcement within the matrix defines the final properties of the hybrid. This type of arrangements are schematized in *Figure I.8*. If the reinforcement is inserted into the matrix following a predictable arrangement, as in bulk reinforcement, the nanocomposite is said to be intercalated (*Figure I.8*). On the other hand, if it is disordered from its natural state and dispersed evenly without following a specific pattern, the material (in the case of polymer/clay nanocomposites) is said to be exfoliated (*Figure I.8*). Exfoliated nanocomposites have an interaction surface area between the components greater than the intercalated ones, which facilitates the transfer of load from the matrix to the reinforcement, improving the mechanical properties. In both cases, depending on the preparation

procedure, the nanoparticles can be oriented within the matrix, which results in a cross-linking of the structure and the consequent improvement of the mechanical properties [34,38–40].

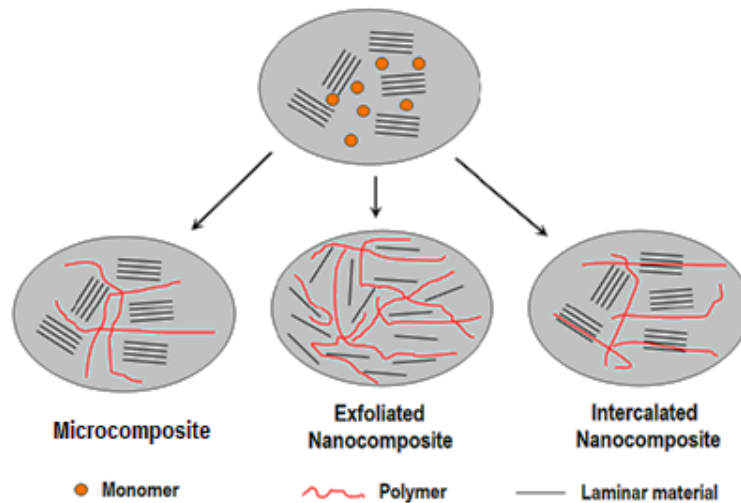


Figure 1.8. Types of nanocomposites [41].

In intercalated or exfoliated nanocomposites, defects like clusters may occur. Clusters are small groups of nanoparticles that have not been properly separated during the preparation steps. A hybrid with a large number of clusters is useless, since its behaviour is undetermined and unpredictable, as these clusters can generate internal stresses that affect the properties of the material [42].

1.2. LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDHs)

The term **Layered Double Hydroxides** (LDHs) is used to name synthetic or natural hydroxides with a layered structure and with at least two types of metal cations in the main sheets, which are positively charged, and contain anionic species in the interlayer domain. This large family of compounds is also called anionic clays, in comparison with cationic clays, which in their interlayer region contain cations to balance the negative charge of the layers [43]. They are also known as hydrotalcite-like compounds, because hydrotalcite is the most abundant mineral with this layered structure in Nature. These materials are not as abundant in Nature as the analogous cationic clays, but they are very easy to synthesise and are generally not very expensive.

The mineral hydrotalcite was the first mineral belonging to this family of materials, which was found in Sweden in 1842. This mineral is a magnesium and aluminium hydroxocarbonate,

whose general formula $Mg_6A_{12}(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ was first described by Manasse, who assumed that carbonates are essential for the existence of this type of structure [44,45].

The research of this type of materials has had a great development in recent decades, because they are very promising materials due to their compositional versatility and easy exfoliation, which allows them to have a wide variety of applications.

1.2.1. Structure

LDH structure is similar to the brucite structure, $Mg(OH)_2$, where the anions OH^- are distributed following a hexagonal compact packaging with cations Mg^{2+} occupying all octahedral holes every two interlayers (the so-called CdI_2 structure). These octahedra share edges resulting in infinite sheets that are placed on top of each other linked by hydrogen bonds. When isomorphic substitution of divalent cations (Mg^{2+}) by higher charge cations, such as Al^{3+} , takes place in this structure, the layers result positively charged. The electroneutrality of the solid is attained by the incorporation of anions in the interlayer space (which is why they are called anionic clays), resulting in a "sandwich" layered structure where the anions are hosted between the positive sheets [24], *Figure 1.9*. The structure of LDHs is schematically represented in *Figure 1.10*. The octahedral environment of the metal cations in the LDHs is flattened along the direction of stacking, decreasing the symmetry from O_h to D_{3d} ; so that the larger the ionic radius of the metal, the flatter the octahedron will be. Thus, the thickness of the sheet h decreases, and the distance a between metals (which is the same as between OH groups on the same side of the sheet) increases. For larger metal cations, such as Ca^{2+} , Cd^{2+} , Sc^{3+} or La^{3+} , the octahedral environment is unstable, and the octahedron opens in the interlayer space giving a 6+1 coordination with an additional water molecule, leaving the offset cation of the middle plane of the sheets; this structure is found in minerals like hydrocalumite [46,47].

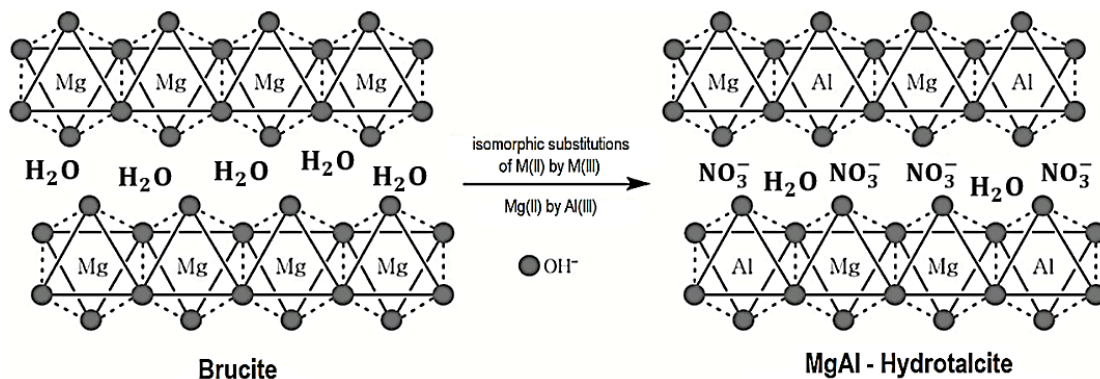


Figure 1.9. Brucite structure and isomorphic substitution [48].

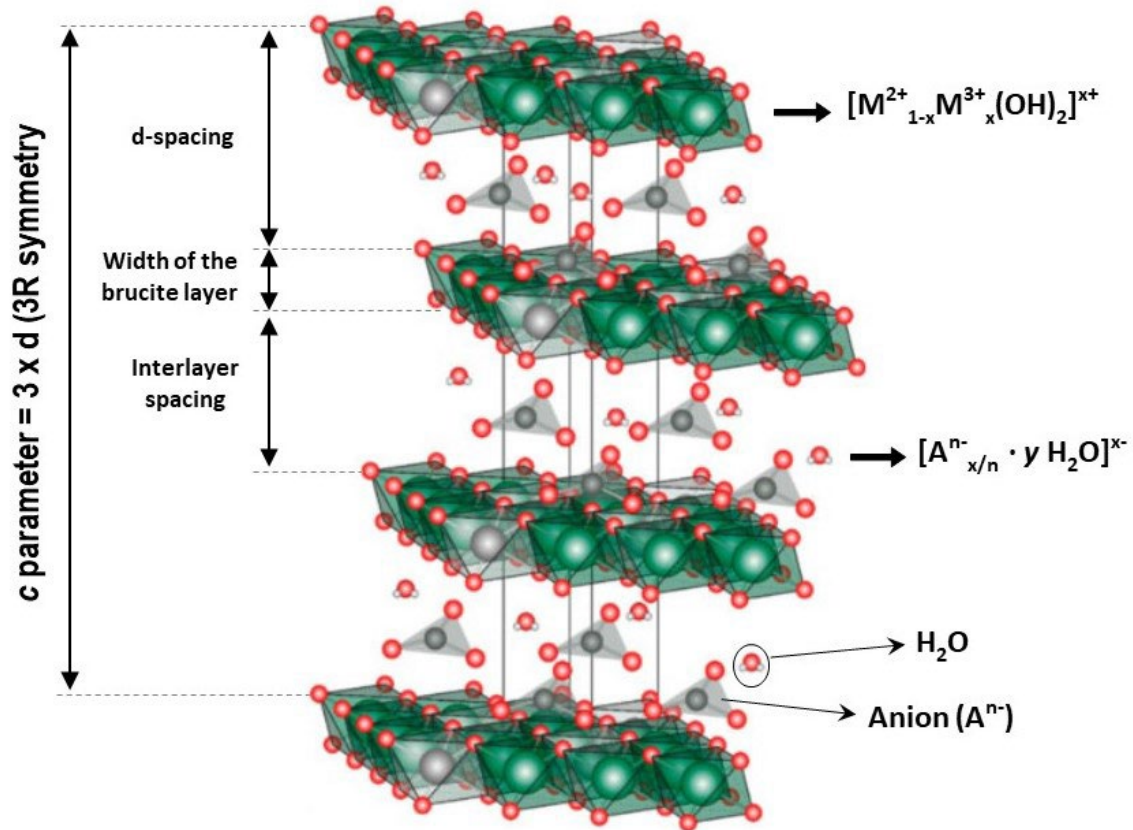


Figure I.10. Schematic illustration of the structure of hydrotalcite. Magnesium as green, aluminium as grey, carbon as black, oxygen as red and hydrogen as white balls. Black lines indicate the unit cell of the hydrotalcite crystal. Hydrogen atoms of the main layer are not shown for better clarity [49].

In addition to the anions, in the interlayer space there are randomly arranged water molecules, and this interlayer region has a quasi-liquid behaviour. Interlayer water molecules can be easily removed by heating, without destroying the stacked layered structure.

The chemical composition of LDHs is described by the chemical formula: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^+ [A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$, where M^{2+} and M^{3+} are the divalent and trivalent metal cations, respectively, and A^- is the interlayer anion. The x molar fraction of the trivalent cation determines the electrostatic charge of the sheets, which is the same as the positive charge density of the layers. It depends on the value x , where $x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$. The structure can be stable in the range $0.2 \leq x \leq 0.33$, although this structure has been found in some solids with x values somewhat outside this range [50]. LDHs with x values outside this range are more likely to have different arrangements and their crystalline nature decreases. By moving away from this interval, the formation of more stable phases of separate cations is observed [51,52]. The value of x also influences the size of the interlayer space and the ion exchange capacity [53,54].

Compounds with this structure are known with a large number of metal elements. The most common cations in the brucite-like layers are usually from the third and fourth periods of the Periodic Table [55,56]:

- Divalent cations: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.
- Trivalent cations: Al, Mn, Fe, Co, Cr, Ga, Y.

LDHs can also be obtained with a monovalent-trivalent and divalent-tetravalent associations or with more than two different cations in the layers; this is also generally observed in LDH minerals containing variable amounts of minor elements [57].

The role of the anion in the LDHs has a great importance and it is also involved, as expected, in the volume of the unit cell. Lattice parameter c , related to the volume of the unit cell, is related to the thickness of the interlayer space and therefore varies according to the concentration, size and orientation of the interlayer anions and, also, with the strength of the anion-OH bonds. The value of the lattice parameter a exclusively depends on the size of the layer cations.

Depending on the symmetry and charge of the anion, and the charge density of the layer, changes occur in the orientation of the anions, so that they are repositioned to try to maintain electroneutrality and minimise repulsions between them [43,58,59]. Practically any anion can occupy this place, but it is important that not forming complexes with the cations present. There are reported compounds with different types of anions:

- Common inorganic anions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , OH^- , etc.) [58,60–62].
- Organic anions [63–66], like carboxylates, phosphonates, alkylsulphates, etc.
- Anionic complexes [67–69], such as $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Tb}(\text{EDTA})]^-$, $[\text{Eu}(\text{bca})_4]^-$, etc.
- Anionic polymers [66,70], like poly(methyl acrylate), poly(vinylsulfonate), polyaniline, etc.
- Polyoxometalates (POMs) [71–74], such as $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$, etc.
- Biochemical anions [75,76], like amino acids, DNA, ATP, etc.
- Macrocyclic ligands and their metal complexes [77,78].

The weak links between the anions in the interlayer and the layers allow them to be exchangeable with other anionic species [79,80]. The pH is in some cases the key factor, because the exchange must be carried out at certain suitable pH values for obtaining the new LDH structure [24].

1.2.2. Properties

Hydrotalcite-like compounds are very useful for their composition and applications due to their interesting properties [24], the most outstanding being:

- They can be cheaply and easily synthesised in the laboratory, ensuring their purity.
- It is possible to obtain LDHs in a great variety of metals in different compositions and hosting a wide variety of anions in the interlayer space [50]. Therefore, LDHs have a great compositional versatility [49,70].
- They have a high ion exchange capacity, it depends on the nature of the anion originally existing in the interlayer [81]. Carbonate-containing phases have a very low exchange capacity, being the nitrate- or chloride-containing phases commonly used for anion exchanging.
- The layered structure can be delaminated by the incorporation of organic anions with a long hydrocarbonated chain (e.g. dodecylsulphate), which allows to expand the interlayered space and delaminate the structure [70,82]. Recently, the delamination process has also been achieved by treatment with nonpolar solvent [83,84] and with a sonication process of the LDH compound [23].
- Also, the layered structure can be exfoliated [85]. The two dimensional LDH nanosheets obtained by delamination or exfoliation are good reinforcements to prepare nanocomposites, among other applications. The polymers nanocomposites reinforced with LDHs have an increase in their thermal stability and flame-retardant properties [86].
- They have an exclusive property of structure reconstruction or “memory effect”. The mixed metal oxide obtained by calcination of the LDH compound could be treated with a specific anionic solution, allowing to recover the original layered structure [87,88].
- When LDHs are calcined, mixed metal oxides with small crystallite sizes, large surface area and surface basicity are obtained [89].
- Many LDH and oxides formed upon their calcination, have shown catalytic activity in several processes as well as catalyst, catalyst precursors or catalyst supports [90,91].
- LDHs have magnetic properties that can be tunable according to their chemical nature and their morphology [92,93].

I.2.3. Methods of synthesis

LDHs are rare layered solids in Nature; however, their synthesis in the laboratory is relatively simple and cheap. Many different methods have been used for their synthesis. The method selected has an impact on the properties of the final solid and, therefore, on its subsequent application. Among the different methods described in the literature, the most widely used are coprecipitation and anionic exchange due to their great easiness and reproducibility. After synthesis, hydrothermal, microwave or ultrasound treatments are often used. Some of these methods will be explained below. *Figure I.11* shows the schematic description of three of these methods of synthesis.

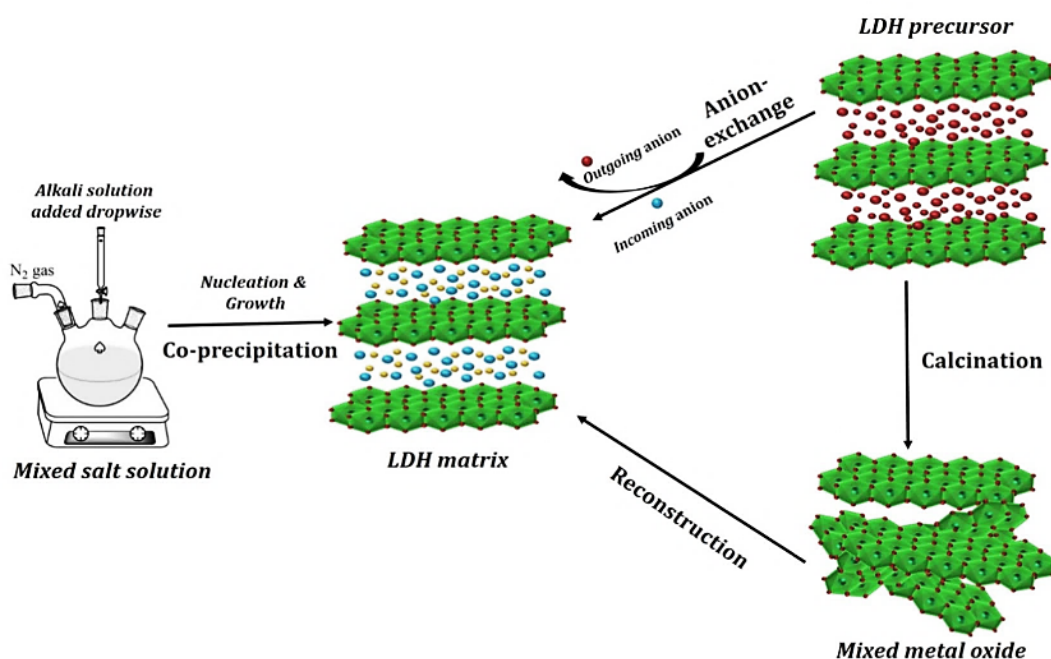


Figure I.11. Some methods of synthesis of LDHs [75].

I.2.3.1. Coprecipitation method

Precipitation methods are the most widely used. Important differences are observed depending on the use of variable or constant pH. Coprecipitation is a method of precipitation working at constant pH. It is based on the dropwise addition of a solution containing the mixture of M^{2+} and M^{3+} salts solution and the anion to an alkaline solution. This alkaline solution enables the pH to be maintained at a given value while precipitation of the pursued solid takes place. This method was first used by Feitknecht in 1942, who prepared an LDH of Mg and Al from dilute solutions of the reagents [94].

The mechanism of coprecipitation is based on the condensation of hexa-aquo complexes in solution in order to obtain brucite-like layers with both distributed cations and solvated interlayer anions. Observation of the precipitates and their characterization by powder X-ray diffraction show that the formation of the layers and of the interlayer space takes place quickly, without delamination of the brucite-like layers [95].

Crepaldi et al. [96] reported that materials prepared by coprecipitation show a high degree of crystallinity, low particle size, high specific surface area and a high average pore diameter. The coprecipitation method is valid for preparing LDH with intercalated organic anions [97] and can be subdivided into high supersaturation coprecipitation and low supersaturation coprecipitation. The last method allows to obtain LDHs with high crystallinity because pH regulation is easier [98].

Precipitation at high supersaturation is performed by the rapid addition of a concentrated mixed divalent and trivalent metal salts solution (in the M^{2+}/M^{3+} molar ratio) to a basic solution containing the desired interlayer anion. These synthesis conditions give rise to materials with low crystallinity because of the high number of crystallisation nuclei. The continuous change of solution pH often leads to the formation of impurity $M(OH)_2$ and/or $M(OH)_3$ phases, and consequently an LDH product with an undesired M^{2+}/M^{3+} molar ratio. Post-synthesis thermal treatments may help increase the crystallinity of amorphous or badly crystallised materials [98].

Precipitation at low supersaturation is performed by slow addition of mixed solutions of divalent and trivalent metal salts in the chosen molar ratio into a reactor containing an aqueous solution of the desired interlayer anion. A second solution of an alkali is added into the reactor simultaneously at such a rate as to maintain the pH at a selected value leading to the coprecipitation of the two metallic salts. The addition rate can be controlled by manual monitoring of the pH, but the use of an automatic titration device gives up the best results. This method allows, in many cases, to carefully control the charge density (M^{2+}/M^{3+} molar ratio) of the hydroxide layers of the resulting LDH by means of the precise control of the solution pH. Another advantage of this method is that such conditions give rise to precipitates with higher crystallinity than those obtained with high supersaturation conditions, because in the former situation the rate of crystal growth is higher than the rate of nucleation [98].

Therefore, the crystallinity, morphology and particle size distribution of the compounds prepared by coprecipitation method will depend on the supersaturation conditions of the synthesis solution [43,98].

1.2.3.2. Separate nucleation and aging steps

Formation of crystallites involves two stages: nucleation and growth. While a crystal is undergoing aging in its mother liquor, some complex processes take place, involving crystal growth, agglomeration, breakage and other processes as Ostwald ripening. In the case of conventional coprecipitation at either high or low supersaturation, nucleation and aging take place simultaneously during the prolonged addition process and, consequently, a wide dispersion of crystallite size is obtained after aging. A method involving separate nucleation and aging steps was reported by Zhao et al. [99]. The key features of this method are a very rapid mixing and nucleation process in a colloid mill followed by a separate aging process.

The LDH materials produced using this method have similar chemical compositions and structural parameters as well as thermal behaviour to those of LDHs synthesised using the conventional coprecipitation method at constant pH. This methodology involves separate nucleation and aging steps resulting in a LDH material with slightly higher crystallinity than those obtained by a conventional process. Also, this method affords smaller crystallites with a higher aspect ratio, having a very narrow distribution of crystallite size [99]. In contrast to the conventional coprecipitation procedure, in the colloid mill process the mixing and nucleation are complete in a very short time and are followed by a separate aging process. It was suggested that the extreme forces to which the nucleation mixture is subjected in the colloid mill prevent aggregation of the nuclei and result in the nuclei having a uniform small size. When the resulting mixture is aged in a separate process, well-formed crystallites with a similarly narrow range of diameters result [98].

1.2.3.3. Urea hydrolysis

Urea is a weak base that is very soluble in water. In this method, urea is added to the aqueous solution of the metal cations, and it acts as a precipitation agent in the synthesis of LDH. Upon heating, urea decomposes into ammonium and carbonate ions, increasing the pH homogeneously throughout the volume of the solution, leading to the so-called homogeneous precipitation of LDH in its carbonate form. The insertion of CNO^- anions (an intermediate species in the transformation of urea into carbonate) has also been observed in some cases [12,100]. The degree of crystallinity of LDH depends on the temperature at which the synthesis is carried out. At low temperature, large particles are formed due to slow nucleation and the slow rate of decomposition of urea. The urea hydrolysis method is used in the synthesis of LDH with a high charge density in the brucite-like layers [101]. This method is usually used in combination with

others. Benito et al. [102] studied the combination of urea hydrolysis with hydrothermal treatment. Hydrotalcites synthesised through this method have greater crystallinity than those prepared by the coprecipitation method, since it is a slow reaction taking place at low supersaturation.

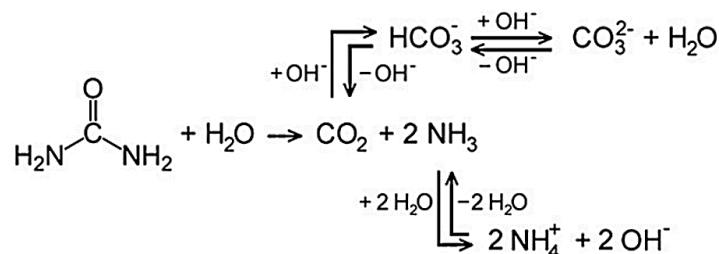
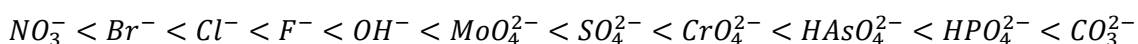


Figure 1.12. Scheme for the decomposition of urea in aqueous solution [100].

1.2.3.4. Anion exchange

This is the commonest method for replacing interlayer anions in LDHs with different anions. There is an isomorphic substitution of the interlayer species (only the size of the interlayer space is modified, depending on the size of the new anion) and can be reversible by chemical or thermal treatments. Several factors, such as affinity for new anions, the exchange medium, pH and the chemical nature of the brucite-like layers, affect ion exchange in LDH [98].

The interaction must occur in such a way that the introduction of the guest molecule does not change the structure of the initial solid. During this interaction, the existing ion is replaced by the new one. Not all anions have the same ability to move and leave their position empty for the new anion; for example, better results are obtained if the precursor anion used is nitrate or bromide instead of carbonate, because due to its larger formal negative charge, the latter one is more strongly retained by the LDH sheets. The increasing order of preference for inorganic anions (or ability to be retained between the sheets) proposed by Miyata [103] is as follows:



A common problem in the synthesis of LDHs by any method is contamination with carbonate ions. This ion comes from the dissolution of the naturally occurring gaseous CO_2 in the atmosphere, which in the basic medium gives rise to CO_3^{2-} . Carbonate competes with the other anions in the interlayer region. To avoid this problem, the synthesis is usually carried out in closed systems with inert atmospheres [46,104].

Exchange reactions are carried out by stirring a LDH suspension in a concentrated solution (usually in excess above stoichiometry) of the anion to be introduced in the interlayer. A very

important factor is the pH of exchange, since it must be such that it does not affect the starting layered material (for instance, dissolution of the layers if a rather low pH is used) or the nature of the anion to be incorporated. Ultrasound-assisted ion exchange reactions have also been described as performed [105–107].

Normally, the anion exchange method is often combined with the co-precipitation method and induced hydrolysis.

1.2.3.5. Reconstruction

This method is based on the so-called "memory effect" of hydrotalcite-like compounds. Calcination of these compounds at medium temperatures (usually not more than 500-550 °C), removes the water molecules from the interlayer space and partially removes the layer hydroxyl groups, forming the corresponding mixed oxides [24,108]. When the calcined solid is immersed into basic solution, the original layered structure is recovered by rehydration of the layers and inserting anions from the medium in the interlayer [109]. An inert atmosphere is preferred during the reconstruction process to avoid the contamination of CO_3^{2-} formed from the atmospheric CO_2 . If the material is left in contact with the atmosphere for a long time, compounds with the LDH structure are obtained by the intercalation of carbonates or hydroxyls [110,111]. This method was reported to be suitable when large anions are wanted to be intercalated or in the case of anions which are not selectively favoured for intercalation by ion-exchange methods. However, this effect is not shown for all the LDHs, and depends on the cation combinations [112,113].

1.2.3.6. Sol-gel method

The first step in synthesising an LDH using the *sol-gel* method is to obtain the *sol*, which can be done by dispersing a partially insoluble solid into a suitable solvent to form a colloidal suspension. To form the gel, the *sol* undergoes an ageing process, and upon heating the final solid is obtained [24]. The rates of hydrolysis and condensation of the metal precursors determine the properties of the LDH, although these rates can be modified by several parameters such as pH, precursor concentration, temperature or solvent used [114]. The *sol-gel* method forms LDHs with a larger specific surface area than those formed by the coprecipitation method [115,116].

1.2.4. Post-synthesis treatments

In the coprecipitation method, formation of crystallites involves two stages: nucleation and aging. The most common way to obtain more uniform properties of the synthesised solids, with improved crystallinity, is by an aging process. For this reason, the addition procedure is generally followed by a long aging period, from 10 to 80 h, and often longer.

The post-synthesis treatments consist of aging the precipitate at ambient temperature, heating at moderate temperatures, for instance, by gentle-to-gentle reflux or by hydrothermal treatment. The aging presumably occurs through Ostwald ripening, in which larger and more perfect crystallites grow at the expense of smaller particles in solution by dissolution/precipitation processes.

1.2.4.1. Conventional hydrothermal treatment

This method is used to improve the crystallinity of an amorphous or poorly crystallised compound by treating the newly precipitated mixed hydroxides in order to synthesise the hydroxalcite-like compound, and to increase the size of the small crystals. A suspension containing the recently precipitated LDH, or a suspension of the oxides in a solution of the anion to be intercalated, is submitted to hydrothermal treatment for varying periods of time [117]. The hydroxalcite-like phase is formed, and the small crystallites existing in the suspension are converted into larger crystals, enhancing the crystallinity of the solid as it can be confirmed by the presence of sharper and more intense diffraction peaks in their PXRD diagrams. The crystallite size and the particle size increase, usually decreasing the specific surface area [24].

The hydrothermal treatment can be carried out above 100 °C in an auto-clave, aiming to accelerate the reaction, or below 100 °C; in this case it is known as ageing.

Kovanda et al. [118] reported that to achieve a higher amount of LDH it was simply necessary to increase the temperature and the time of the hydrothermal treatment. However, the difficult reproducibility of the method and the energy needed to carry it out has prevented its use from spreading to the industrial level.

1.2.4.2. Microwave hydrothermal treatment

Microwave (MW) radiation is used as an energy source during the hydrothermal treatment. A similar crystallinity to that obtained with conventional hydrothermal treatment and a smaller and more homogeneous particle size is achieved in a considerably less time, which saves time and energy [119]. In contrast to conventional heat treatment, where energy is transferred to the material through conduction, convection and radiation of the material surface, microwave energy is transferred directly to the materials by interaction with the electromagnetic field [120,121]. Not all materials are sensitive to MW and thus the materials can be classified in conducting, insulators and absorbents, although very few materials are purely absorbents or insulators or fully MW-conducting [24].

The difference in which this form of energy is transmitted can have many potential advantages for processing materials. As microwaves can penetrate materials and transfer energy to them, heat can be generated throughout the volume of the material. This type of heating is called volumetric heating; the transfer of energy does not depend on the diffusion of heat from the surface and it is possible to achieve a fast and uniform heating of dense materials. Microwave heating, unlike conventional heating, ensures a fast and even heating of the material [122].

Since in 1996, Komarneni et al. [123] reported for the first time the use of the microwave radiation coupled to the hydrothermal treatment as an alternative to the conventional ageing of the slurry obtained by coprecipitation, several works have been reported the use of microwave radiation as heating source in the synthesis of LDHs.

All of the authors agree in the considerable reduction in the synthesis time by using microwaves instead of conventional heating. Komarneni and coworkers observed that with 5 min of microwave-hydrothermal treatment the crystallinity of Mg,Al-CO₃ LDH is the same as the obtained by conventional treatment during 1 to 2 h [123]. They related the kinetics of crystallisation enhancement to the formation of localised high temperatures, i.e., hot spots.

Kannan et al. reported the synthesis of Mg,Al, Mg,Cr and Mg,Fe LDHs involving instantaneous addition of the metals salts and further by microwave radiation aging in open vessels [124]. They observed that the enhancement in crystallinity depends on the nature of the trivalent cation. Thus, microwave coupling is effective because of two reasons: the charged nature of the hydroxyl network and the presence of water molecules (through rotational excitation) in the interlayer space. This effective interaction facilitates long range ordering in the system in a shorter

time and furthermore additional water molecules can be accommodated within the interlayer because of their better ordering.

Furthermore, the microwave aging treatment has an effect on the crystal size and textural properties of the layered precursor and the mixed oxides formed upon calcination [125]. The increase in the heating temperature of the precursor produces a decrease in the S_{BET} along with an increase in the microporosity. This behaviour is attributed to the crystallinity increase of the LDHs precursors.

1.2.4.3. Ultrasounds treatment

This treatment is also named as the sonochemical method. In this method, LDHs are prepared by co-precipitation method as described in *section 1.2.3.1.* and the resultant solution is subjected to ultrasound irradiation at a given time and temperature. During ultrasounds irradiation, rapid movement of the fluid leads to an acoustic cavitation phenomenon in which microbubbles undergo nucleation formation, growth and implosive collapse [126]. The formation of microbubbles produced a distinctive hot spot due to the compressional heating induced by collapsing of bubble and therefore yields the bubbles with extremely high temperature, pressure and cooling rates [127]. This method provides a lot of advantages such as rapid reaction rates, controllable reaction conditions and the ability to form high purity nanoparticles with high crystallinity [85,113,128].

1.2.5. Applications

Layered Double Hydroxides have found application in different fields of the industry, where its development can be found sometimes in rather unexpected areas. These materials can be used as such or as precursors to the mixed oxides of the metals concerned. Additionally, their ability to exfoliate and to intercalate various anions, allows its use as two-dimensional or three-dimensional structures.

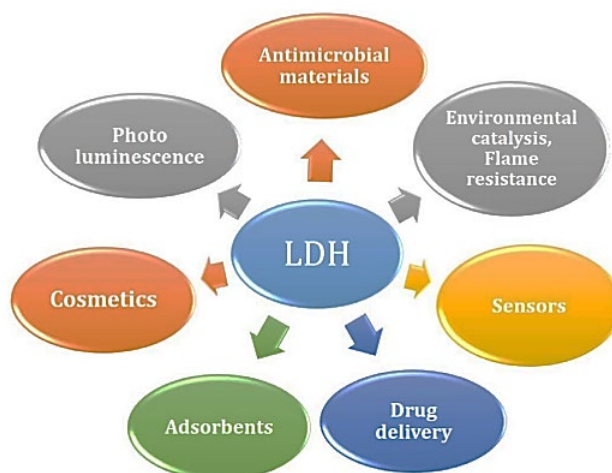


Figure 1.13. Different applications of LDHs [75]

The ability of LDHs to incorporate a wide range of anions of different nature, into their interlayer space, along with their high specific surface area, high porosity and high number of active sites, make them suitable materials for use as anion adsorbents exchangers. Compared to traditional organic resins, LDHs have a greater interchangeability and greater resistance to heating. Their potential in the elimination of contaminants through the exchange or adsorption processes are very wide, and the strategy lies on using hydrotalcite-like compounds containing easily interchangeable anions, such as NO_3^- or Cl^- , due to the difficulty of exchanging CO_3^{2-} anions. A limiting factor of this application is pH, since in some cases the exchange requires a pH interval in which the hydrotalcite-like structure is not stable. In addition, thanks to the "memory effect", these compounds are widely recyclable. So, once the pollutant has been adsorbed, it is possible to calcine the hydrotalcite-like compound to release the polluting species, and then, thanks to the memory effect, to recover the layered structure and its property as adsorbent [129,130]. LDHs have been widely used as environmental remediators, being used as adsorbents to remove contaminants in water. A wide variety of organic contaminants [49,130,131], such as pharmaceutical compounds, and inorganic pollutants [132–135], such as arsenic, chromate or vanadate and other emerging contaminants, have been removed from wastewater. Recently, Alonso-de-Linaje et al. [136,137] and Dietmann et al. [138–140] have used LDHs like groundwater remediators in wells in Denmark to remove chlorinated compounds, like tetrachloroethylene (PCE), trichloroethene (TCE) 1,1,2-trichloroethane (1,1,2-TCA), tetrachloromethane (CT) and trichloromethane (TCM). Furthermore, Alonso-de-Linaje et al. [131] have studied the sorption capacity of LDHs for Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS), like perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA), also organic contaminants in groundwater.

In the field of Medicine, LDHs have emerged as new potential drug delivery systems due to their low toxicity and high biocompatibility [141]. Some studies, tested in normal cell lines, have shown that LDHs have the same or lower toxicity than the corresponding pure drug carried [142]. The application of LDHs for the administration of non-steroidal anti-inflammatory (NSAIs) drugs has been reviewed [143,144]. In this way, del Arco et al. [145–147] reported the intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in the interlayer space of LDHs by anion exchange method, obtaining well crystallised hydrotalcites. They studied the solubility and the release rate of the intercalated drugs, observing a solubility increase with respect to the pure drug and the physical mixture (drug and LDH with Cl^- like interlayer anion), however the release rate of the intercalated drugs is slower than for physical mixtures or for the rates measured for pure drugs. Other NSAIs drugs such as indomethacin [148], fenbufen [149], naproxen [150] diclofenac, ketoprofen or

chloramphenicol succinate [151,152] have been successfully encapsulated in LDHs with hydrotalcite-like structure, as well as some anti-arthritis agents such as ibuprofen and glucuronic acid [153]. Furthermore, the intercalation of many other drugs in the interlayer space of LDH has recently been extensively reviewed; drugs such as antidiabetics, cardiovascular, antibiotics, antioxidants, amino acids and peptides [154]. The most important factor in their use as drug managers is their affinity to release the active agents (drugs, biomolecules, genes, etc.) in a consistent manner at the target location. The tendency of LDHs to release the drug in a sustained way at a certain pH, makes them superior to other drug delivery systems. This release occurs in two phases, initially rapid followed by a slower release [64,155,156]. For most of the intercalated drugs, pharmacological studies in vivo show that intercalation of the drug in the LDH reduces the ulcerating damage of the drug [148].

On the other hand, biomaterials with antimicrobial properties have a wide variety of applications, such as in medical implants, medical devices, food packaging [157], medical and household products [158]. Therefore, if it is possible to incorporate antimicrobial species or intercalate them into the LDH, the resulting material could behave as an antimicrobial material. In this respect, silver nanoparticles were incorporated into a Zn-Al LDH and the antibacterial activity of the final compound was verified [108,159,160].

In the field of sensors, biodetection has been developed as a technology with various applications in biomedical diagnostics, food science and environmental sciences. Sensors are small devices that can detect chemical or biochemical changes in the environment around them and can turn them into the analytical signal. The sensor consists of a receiver that can recognize the occurrence of events in the analysis of interest, and a transducer that converts events into measurable signals [161]. Thermal stability and the tendency of LDHs to protect immobilised bioactive molecules, together with their biocompatibility, make them ideal materials to be applied in biodetection technology. For instance, urease enzyme was immobilised in Zn/Al LDH and used as a urea biosensor; as urease dissociates urea, an electronic pulse is recorded that provides information about the amount of urea around it [162].

In the ceramic industry, LDHs with transition metals find application to obtain pigments for the production of coloured ceramics. Ink-jet technology is currently used in the production of coloured ceramics, which requires the preparation of stable suspensions of pigments. For the production of these coloured ceramics, the transition metal salts are used, which provide a variety of colour depending on the proper colour of the salt used and the method of preparation of the LDH

[163]. Pérez-Bernal et al. prepared the green pigment of a Ni-Al LDH by two alternative routes, conventional coprecipitation and coprecipitation in the presence of a surfactant to control the aggregation of particles and the properties of the final product; reporting that both the preparation method and the calcination treatment have an important effect on the luminosity (whiteness/darkness) of the solids [164]. The NiAl_2O_4 spinel, obtained by calcination of Ni-Al LDH, provides fine-coloured cyan or pale blue nanopigments for enamel applications or preparation of ceramic pigments [165]. Holgado et al. [166] prepared Ni-Fe LDHs using cyclic and linear surfactants and the obtained solids exhibited intense mainly yellow colour; however, after their calcination almost all of them change to dark brown or even almost black, being the solid prepared using a cyclic surfactant which exhibit a markedly different colour than the obtained using linear surfactants. Furthermore, using other transition metals it is possible to obtain a wide variety of colours, where Zn-Al LDHs are used as white pigments, while Co-Al LDHs exhibit a pink colour [167]. Rives et al. [168] reported a true black ceramic pigment from the calcination of non-stoichiometric LDHs containing Co^{2+} and Cr^{3+} cations in the brucite-like layers.

Among the many applications of LDHs, one of the most promising one (and already applied) is in Heterogeneous Catalysis, where they find application as catalysts, as precursors or as catalyst supports. In this field they find application both in organic synthesis, in environmental catalysis and in natural gas conversion [169–178]. The large number of applications in this field is due to the characteristics of oxides obtained by controlled thermal decomposition: high specific surface area (100-300 m^2/g); small glass size; homogeneous and thermally stable interdispersion of the elements; synergistic effects between the elements, which favours the acidic-basic and hydrogenating properties [174]; and the "memory effect", which allows the reconstruction of the structure.

LDHs have been reported as catalysts for Baeyer-Villiger oxidation reactions [179,180], epoxidation of olefins [181], hydrogenation of phenol [182] and condensation of Knoevenagel [183], among others. In this way, Rodilla et al. [184] have reported the use of hydrotalcites in the Baeyer-Villiger oxidation reaction of Carvone to obtain chiral lactones that can be used in organic synthesis as valuable synthons. Furthermore, Ni/Cu/Al ternary hydrotalcites were studied as catalysts in eugenol isomerization [185]. Ternary hydrotalcites have been also applied in the hydroxylation reaction of phenol [182,186,187]. LDHs containing POMs, like metatungstate, tungstoniobate and heptamolybdate, in the interlayer space have been studied in the epoxidation reaction of cyclooctene, norbornadiene and benzonorbornadiene, with good results depending on the hydrotalcite composition and the solvent used [188,189].

The oxides obtained upon calcination of LDHs have been reported in a wide range of reactions such as the alcoholic condensation of aldehydes and ketones [190,191], reactions of Knoevenagel and Claisen Schmidt [192,193], synthesis of Fischer-Tropsch [194,195], among many others. In this way, the oxidative dehydrogenation reaction of propane, propene and *n*-butane have been studied using different mixed metal oxides as catalysts and prepared from calcination of LDHs [196,197]. Also, hydrotalcites have been used as precursors of multimetallic mixed oxides catalysts used in the hydrogenation reaction of acetylene in which the addition of Zn plays a key role to modulate the catalytic properties of Ni [198,199]. Del Arco et al. studied the surface reactivity of calcined LDHs with different anions in the interlayer space (carbonate, nitrate, silicate, and borate) for isopropanol oxidation; reporting that both surface acidic and basic sites exist in carbonate and nitrate samples, and such sites are necessary to dissociate isopropanol forming protons and the alkoxide species to produce acetone [200]. The decomposition of 2-propanol has been also studied using metal mixed oxides as catalysts from calcination of LDHs [201,202]. In environmental catalysis, the mixed oxides obtained have been used in the catalytic decomposition of some contaminants. Recently, Trujillano et al. [203] have studied the activity photodegradation of 4-nitrophenol using a synthetic hydrotalcite as the ZnO active phase precursor, reporting a better performance in the adsorption-degradation of the contaminant than a commercial ZnO. Furthermore, the catalytic decomposition of nitrous oxide to oxygen and nitrogen is the simplest method of N₂O emissions abatement from HNO₃ plants, where LDHs have been used as precursors of Co-Mn-Al mixed oxides with good catalytic performance [204,205], contaminants, etc. With respect to their use in the conversion of natural gas, they have been applied in partial oxidation reactions [206,207] and reformed of methane [208], as well as in the hydrogenation of CO₂ for the formation of methane [209]. The use of LDHs in methanation reactions and reforming of methane will be discussed in more detail in the *section 1.4* of this chapter.

Calcined LDHs have also been used as a support for Ziegler-Natta catalysts for the polymerisation of olefins [210], or as a support for noble metals, such as Pd or Pt, for the conversion of *n*-hexane into aromatic hydrocarbons [211,212]. In other cases, the supported catalysts have been prepared by direct impregnation on hydrotalcite-like compounds, followed by subsequent reduction [213].

As already outlined at the beginning of this chapter, these solids stand out in their use as inorganic nanofillers in the preparation of polymer matrix nanocomposites. This is due to the compositional versatility and easiness of exfoliation which allows a better interaction between the reinforcement and the matrix. One of its applications with greater industrial impact is its use as a

poly(vinyl chloride) (PVC) additive, where the LDH adsorbs HCl formed *via* hydrodechlorination of the PVC chains, which maintains its strength and whiteness [214,215]. Another reported application of LDH as nanofillers is the enhancement of mechanical, thermal stability and flammability properties of some polymers, such as PVC, polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET), ethylene vinyl acetate (EVA), among others [89,215–217]. Moreover, LDH intercalated with fluoride ions has been used like fillers in resin-based composites used as dental restorative materials, which was able to release fluoride even in acidic conditions, inhibiting the initial bacterial adhesion and biofilm formation, the first two steps crucial to the formation of dental caries [218]. There are many more applications in the use of LDHs as nanofillers in a polymer matrix, which will be discussed in more detail in the next section.

I.3. LDH/POLYMER NANOCOMPOSITES

In the particular case of nanocomposites with LDH reinforcement, their properties present a great relationship between the nanofiller and polymer matrix [219]. Among the factors that determine the effectiveness of the reinforcement of nanocomposites, one of great importance is the dispersion degree, which will be more pronounced the higher the exfoliation degree. Fully exfoliated LDHs contain a higher number of layers per amount of filler added than a non-layered nanofiller, and even more than cationic clays. This is due to the fact that LDH sheets are formed only by octahedral units of metal hydroxides, while conventional clays in addition to these units also contain tetrahedral units. LDHs will therefore be more effective reinforcements in the polymer matrix at low concentration [12]. These nanocomposites have shown a significant improvement in thermal stability, flame resistance and improvement in the overall physical properties of the compounds [24,89].

I.3.1. Polymeric matrices

Different polymer matrices have been used in the manufacture of LDH-polymer nanocomposites, such as polyaniline (PANI), polyethylene (PE), nylon, polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), ethylene vinyl acetate (EVA), cellulose, etc. [220]. Among the numerous organic polymers indicated, three stand out for their greater application throughout history in the textile and automotive industry: polyethylene, polypropylene and nylon.

1.3.1.1. Polyethylene (PE)

The chemical formula of the polyethylene monomer is $-(C_2H_4)_n-$. The number of times this basic unit is repeated depends on the conditions during its synthesis: type of catalyst, temperature and pressure. *Figure 1.14* shows a structure representation of a polyethylene fragment. Differences between different types of polyethylene are based on the length and branching of the chains. Three main types of polyethylene can be distinguished: LDPE (Low Density Polyethylene), with high branching levels, low crystallinity and low density, useful in applications requiring flexibility [221]; LLDPE (Linear Low Density Polyethylene), which despite having a density similar to LDPE, has a better impact performance [222]; and HDPE (High Density Polyethylene), with a high density due to its high crystalline nature, which results in greater rigidity.

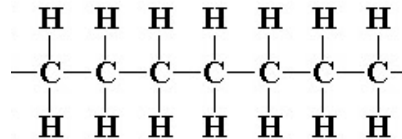


Figure 1.14. Structure of a polyethylene fragment

Polyethylene is located within the group of polyolefins, and is widely used in nanocomposites due to its unique characteristics:

- a) The existence of different types of polyethylene on the market, which vary according to their method of synthesis, allow producing a customised product.
- b) The possibility of modifying the structure by cross-linking. The process results in the formation of three-dimensional structures that keep the desired properties unchanged at higher temperatures. In this way, highly cross-linked polyethylene has been introduced for clinical use in arthroplasty due to the reduction in wear compared with conventional polyethylene [223].
- c) The possibility of forming mixtures with other polymers. In a particular case, the addition of EVA (ethylene vinyl acetate), a copolymer of vinyl acetate and ethylene, improves some properties of PE [224]. This feature makes it possible to tailor the polarity of the PE/EVA mixture, obtaining a better compatibility for the formation of nanocomposites with layered compounds.

The use of polyolefins continues to increase progressively due to their many industrial and biomedical applications, coupled with their acceptable mechanical properties, lightness and

1.3.1.3. Nylon

Nylons are also called polyamides, because of the characteristic amide groups in the main chain. There are various types of nylon, among which the most widely used are Nylon-6 and Nylon-6.6. For both, the polymer chain is formed by the repeating unit with an extension of 6 carbon atoms, being the chemical formula of the monomer $-(C_6H_{11}NO)_n-$.

Nylon-6 is formed by a single type of monomer, obtained from the opening of the ϵ -caprolactam ring:

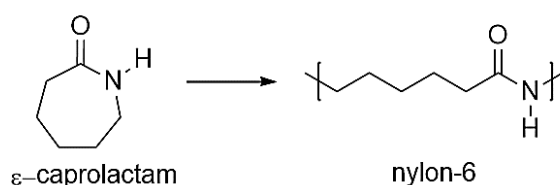


Figure I.16. Reaction of opening ϵ -caprolactam ring.

Nylon-6.6 is composed of two monomers, each with six carbon atoms, which is reflected in the name of the monomer. Nylon-6.6 is synthesised from the reaction of hexamethylenediamine and adipic acid:

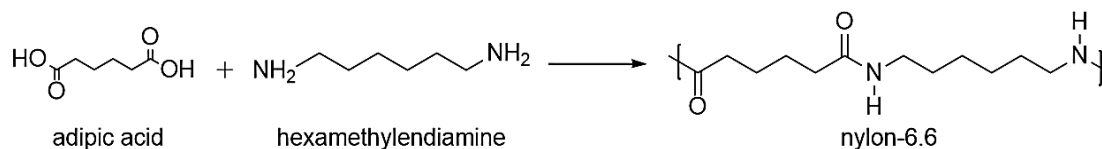


Figure I.17. Synthesis of nylon-6,6 from hexamethylenediamine and adipic acid.

These amide groups are very polar and can be bonded together by hydrogen bonds. For this reason, and because the nylon chain is so regular and symmetrical, nylons are often crystalline. They are plastics with industrial interest because they offer optimal load bearing capacity at high temperatures, good toughness, low friction properties, and good chemical resistance [229]. Nylon-6.6 can be used in the mechanical, food or medical industries. About 4.3% by weight of the total plastics in a car is nylon, which is used as a support for side mirrors, steering wheel, wheel covers, etc. [230]. Also, fibres of nylon-6.6 find application in the textile industry, due to its ability to form yarns, and thus flexible elements. Furthermore, it is frequently used in electronic applications that take advantage of its abrasion resistance and chemical stability as connectors, cable insulator, etc. [231]. When it is obtained in the form of films it is used in food and pharmaceutical packaging [232].

I.3.2. Preparation of nanocomposites

Designing and processing are critical to produce the most sustainable, cost-effective, and environmentally viable nanocomposites for a wide range of applications. In addition, dispersion of nanofillers in polymers is difficult due to their incompatibility, so it is sometimes necessary to add organic surfactants and compatibilisers to improve dispersion in polymer matrices. The method of preparation has been found to have a major impact on the dispersion of the LDH particles within the polymer matrix. The synthesis of these compounds has been carried out by several methods, although the most common and best developed ones are: *in situ* polymerisation, solution mixing and melt mixing [27,42].

I.3.2.1. *In situ* polymerisation

It consists of the insertion of the monomer or an organic compound compatible with the polymer matrix between the layers of the hydrotalcite-like compound. It is based on a previously swelled laminar compound in which monomers of the polymer are introduced by ion exchange. Polymerisation can be initiated either by heat or radiation, diffusion of a suitable initiator, or by an organic initiator or catalyst fixed through cation exchange inside the interlayer before the swelling step. Upon the polymerisation begins, the delamination of the layered structure takes place, achieving a good dispersion of the layers in the polymer matrix in the resulting nanocomposite [27,42]. *Figure 1.18* shows the procedure schematically. *In-situ* polymerisation technique gained considerable momentum since the report of the synthesis of nylon-6/montmorillonite by the Toyota research group [2–5]. Since then, several nanocomposites have been reported using polymer-based, like polyacrylonitrile [233], polymethylmethacrylate [234] and polyethylene terephthalate [235], among others, with LDHs such as nanofillers.

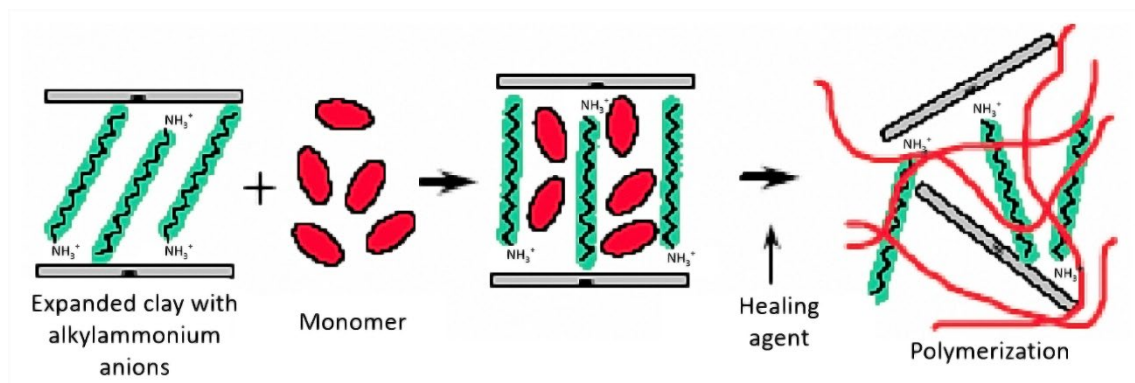


Figure 1.18. Schematic representation of the "in situ polymerisation" procedure [236].

1.3.2.2. Solution mixing

This method uses solvents for mixing the polymer and the hydrotalcite-like compound. This is based on a solvent system in which the polymer or pre-polymer is soluble and the LDH is swelled. The layered structure is first swollen in a solvent and, when it is mixed with the polymer solution, the polymer chains intercalate and displace the solvent within the interlayer space. Upon solvent removal, the intercalated structure remains, resulting in polymer/LDH nanocomposite. Different types of solvents (such as aqueous or organic) are usually used in solution mixing method, being the polarity of the medium a determining factor for the insertion of polymers [27,42]. A schematic representation of the process is shown in *Figure 1.19*.

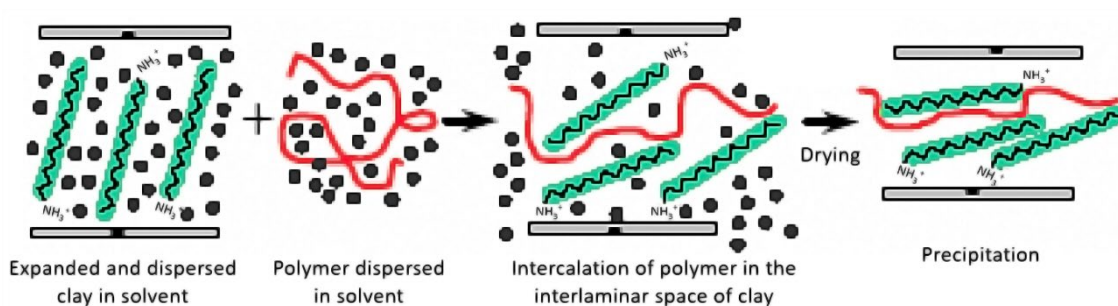


Figure 1.19. Schematic representation of the "solvent intercalation" procedure [236].

This method is quite effective for obtaining nanocomposites of water-soluble polymers, due to the low cost of water and its lack of environmental risk. It has the drawback that very often organic solvents have to be used, which is environmentally undesirable and economically unprofitable.

The particle size of the LDH has been shown to influence the dispersion of the nanofiller within a polymer matrix. In this line it has been found that, making modifications in the classical process through solvents, it is possible to obtain smaller particle sizes and thus to change the properties of the final compound. Based on this proposal, research has recently been conducted on the effect of submitting the LDH to a sonication process [23,237]. It has been concluded that the manufacture of gel LDH results in large particles (between 3 and 4 μm), while the preparation of LDH nanoparticles using sonication produces smaller nanoparticles (between 50 and 200 nm). The authors [23,237] reported a better dispersion for smaller sonicated LDH nanoparticles within an isotactic polypropylene matrix. This development is very promising as it provides a solution to one of the major factors determining the final properties of these materials. *Figure 1.20* illustrates schematically the sonication process to which LDHs are submitted in this innovative method.

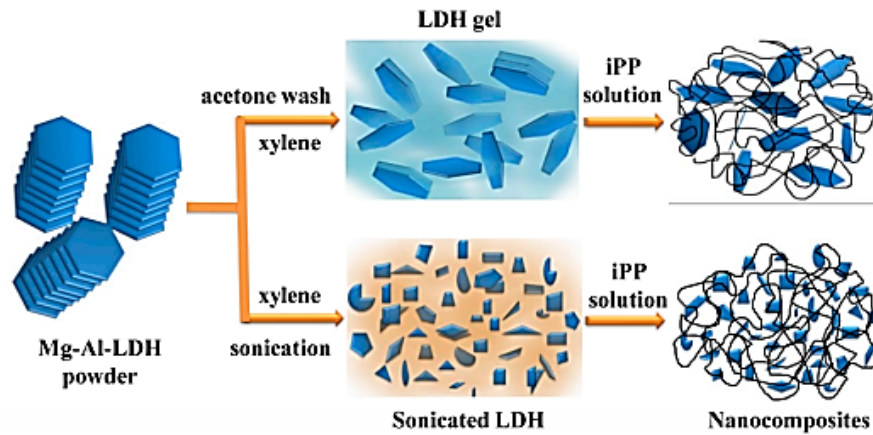


Figure I.20. Preparation of Mg-Al-LDH isotactic polypropylene nanocomposites [237].

I.3.2.3. Melt mixing

In this method, the polymer is melted and intercalated between the clay sheets during the melting process. The melt blending process involves mixing the LDH by annealing, statically or under shear, with polymer pellets while heating the mixture above the softening point of the polymer. During the annealing process, the polymer chains diffuse from the bulk polymer melt into the interlayer space of LDHs. A range of nanocomposites with structures from intercalated to exfoliated can be obtained, depending on the degree of penetration of the polymer chains into the interlayer space [27,42]. In this way, Giannelis used this method to intercalate polyethylene oxide by heating the polymer and montmorillonite at 80 °C for 6h [238]. This method has been also used for the synthesis of PP [239] and HDPE [240], among others, nanocomposites using LDHs such as nanofillers.

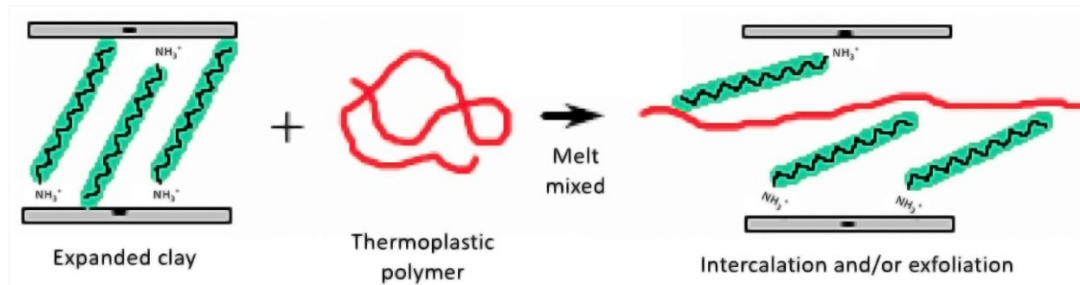


Figure I.21. Schematic representation of the "Melt Mixed" Procedure [236].

An advantage of this method over the others is that no solvent is required. This technique is one of the popular techniques to produce composite materials and it has tremendous potential for industrial application. In addition, this method allows the use of polymers which are not suitable for in situ polymerisation or solvent intercalation [241].

1.3.3. Properties of nanocomposites

As mentioned above, nanocomposites have improved properties compared to traditional composites or pure polymers. When using LDHs as nanofillers, these improvements are achieved with a low LDH content (<10%), without appreciably increasing the polymer density or decreasing their recycling properties. For example, according to barrier properties, the resulting nanocomposites have reduced gas and liquid permeability. In addition, in the case of conductive or biodegradable polymers, these properties are also improved. The final properties of the nanocomposite can be adapted by changing the volume fraction, shape and size of the filling particles. Layered inorganic/polymeric nanocomposites have been extensively studied due to their mechanical, thermal and optical properties along with their flammability resistance, which is rarely present in any pure polymer. The potential results could be the development of flame retardant compounds, improved conductivity, mechanical reinforcement together with improved thermal stability, etc. [242].

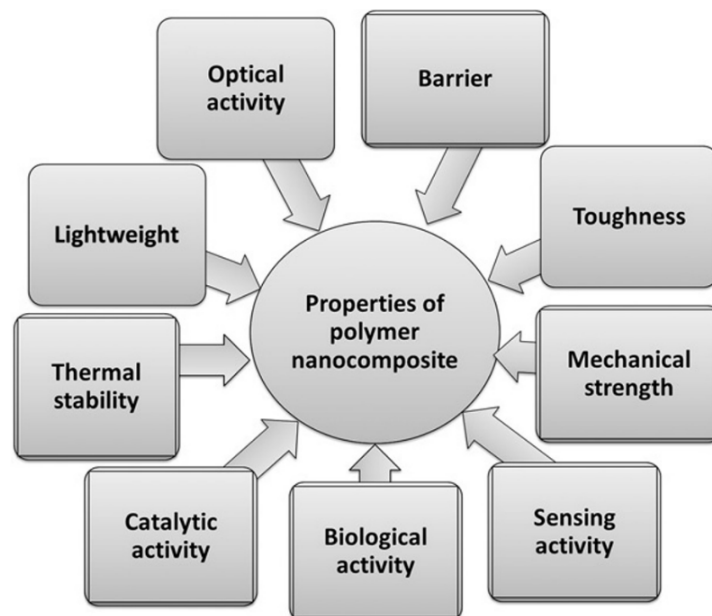


Figure 1.22. Significant properties of polymer nanocomposites [243].

1.3.3.1. Mechanical properties

The remarkable improvement of the mechanical properties of nanocomposites with LDHs as filler is due to their high rigidity and aspect ratio. Numerous factors affect the mechanical properties of LDH nanocomposites, such as the content and type of LDH, the polymer matrix, the dispersion of LDH in the polymer matrix and the method of preparation. Numerous authors have reported the

use of LDHs as nanocomposite fillers in order to improve the mechanical properties of numerous compounds [31,216,239,244–248].

The effect of LDH as a filler in exfoliated nanocomposites of LLDPE on their mechanical properties was analysed by Chen et al. [222]. The properties were studied through Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermogravimetric Analysis (TGA) and X-Ray Diffraction analysis (XRD). The elasticity module or Young modulus (E) of the nanocomposite LLDPE/Zn-Al-LDH with 20% weight of [Zn₃Al(DS)] has an increase of 59% with respect to that of pure LLDPE, although its resistance and elongation to breakage show some decrease due to the decreased crystalline nature of the matrix LLDPE and/or some aggregations of exfoliated nano-layers of [Zn₃Al(DS)] in the LLDPE matrix.

The fracture behaviour of PE/Mg-Al-LDH polyethylene-based nanocomposites was studied by Costa et al. [249]. By TEM and XRD, a transition from hard to the brittle state was observed in PE/Mg-Al-LDH polymer nanocomposites between 5% and 10% weight LDH. At 5% weight of LDH, a local maximum was observed in the non-essential fracture work, indicating a greater resistance against the spreading of cracks. The study further revealed that a higher LDH content could be detrimental to fracture tenacity in this type of nanocomposites, because brittle failures above 5% weight were observed.

Although LDPE is the type of polyethylene that has been widely used in the synthesis of nanocomposites, Kutlu et al. [240] reported in 2013 for the first time the synthesis of HDPE/LDH nanocomposites and their fusion yarn. The study was successful as it was found that the addition of 1% weight filler and modification with myristic acid provided the best processing conditions and gave the best mechanical properties of fibre yarn filaments.

In 2011, nanocomposites of polypropylene, PP/LDH were prepared using the direct melt mixing method of polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MAH) as a reactive compatibiliser. Lonkar et al. [250] investigated the compatibility effects provided by PP-g-MAH on different weight fractions and their influence on the structure and properties of the final nanocomposites. Both the tensile strength and the Young modulus showed substantial improvements with the increase in the content of PP-g-MAH, while the elongation at breakage decreased substantially, although the presence of PP-g-MAH somewhat improved these values. The overall results showed that 10% weight of compatibiliser is optimal to achieve nanocomposites with the best performance.

Kakati et al. [251] reported the effect of organomodified layered double hydroxide (OLDH) on the properties of PP/LDH nanocomposites. These nanocomposites were prepared by the melt mixing method using a single screw extruder with polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MA) as a compatibiliser. For this purpose, the nanofiller Ni-Al-LDH was first prepared using the co-precipitation method. The influence of the LDH load on the mechanical and thermal properties of the nanocomposite was then investigated. The mechanical properties in general increased with an increase in the LDH content: the maximum improvement in tensile strength, the Young module, the bending resistance and the bending module for the PP/LDH nanocomposite, were achieved with 11, 22.5, 28 and 22% loadings, respectively, over pure PP.

Yang et al. [216] successfully synthesised PP/LDH nanocomposites using a solution mixing method and subsequently analysed their mechanical properties. In order to improve the compatibility with hydrophobic PP, the surface of the LDH was modified by the incorporation of various anionic surfactants, such as lauric acid, palmitic acid, stearate, lauryl phosphate, or dodecyl sulphate. The PP nanocomposites containing the dispersed OLDH showed a significant improvement of the elastic module with a small decrease in its tensile strength. These results are due to the increase in the fraction of interface volume provided by the exfoliated LDH nano-layers.

Botan et al. [252] investigated the mechanical properties of nylon-6 incorporated with two types of LDH, Zn/Cr-L and Zn/Cr-P (L = lauric acid and P = palmitic acid). LDH nanocomposites were manufactured by *in situ* polymerisation with various filler contents (1, 2 and 3% weight). The elasticity module (E) decreased for a lower Zn/Cr-L content, (1% weight), increasing for higher filler contents; this was attributed to the plasticizing effect due to water absorption at lower content. The nanocomposite using Zn/Cr-P showed higher E values compared to the nanocomposite with Zn/Cr-L. This was attributed to the bilayer structures, which allowed an efficient stress transfer.

1.3.3.2. Thermal properties

LDHs have been widely used as additives for polymers as flame retardants, an ability due to their chemical composition, structure and thermal evolution at low temperatures. The thermal stability of nanocomposites is defined from the volatile products formed after a heating process, which causes a loss of weight in the material. In the case of brucite-like layers of LDHs, these prevent the diffusion of volatile compounds and promote the formation of coal. This carbon with great mechanical resistance, converts these compounds into good flame retardants for the protection of polymers, property to which we refer as "fire resistance". Due to environmental

concerns, LDHs are relevant candidates for replacing halogenated flame retardants; thus, different studies have investigated these thermal properties in polymer/LDH nanocomposites [253].

Exfoliated nanocomposites with PE-g-MA/Mg-Al-LDH were synthesised by Chen and Qu [254] by intercalation in solution of polyethylene-grafted-maleic anhydride (PE-g-MA) chains in an organically modified MgAl-LDH in refluxing xylene. The nanocomposites showed a fast carbonization process from 210 to 360 °C and greater thermal stability in the temperature range of 370 to 500 °C than the pure PE-g-MA. A year later, these same authors reported the nanocomposites of LLDPE/Zn-Al-LDH with dodecyl sulphate anions in the interlaminar space; the TGA profiles showed a faster carbonization process from 200 to 400 °C and better thermal stability above 370 °C than pure LLDPE [222].

Another study involving polyethylene nanocomposites was reported by Muksing et al. [255], in which LLDPE/LDH nanocomposites were prepared by melt mixing method using different types of LDH and maleic anhydride grafted with polyethylene as a compatibiliser. In this study, a noticeable improvement in thermo-oxidative degradation was evidenced for all nanocomposites; however, only a slight increase in the crystallisation temperature was achieved and no significant changes were achieved either in the melting temperature or in the degree of crystallisation.

In 2015, Wang et al. [256] conducted a comparative study of the synergistic effect of binary (Mg,Al-LDH) and ternary (Mg,Zn,Al-LDH) LDHs synthesised through the coprecipitation method. Concerning the thermal properties, the ternary LDH showed superior char formation and smoke suppression over the binary one due to the presence of zinc. Furthermore, the ternary LDH produced better quality char that effectively suppressed the spread of the flame and finally extinguished the fire.

Another large group of nanocomposites improving thermal properties is composed by polypropylene matrix. In 2010, PP nanocomposites containing Mg,Al-LDH were prepared by Shi et al. [257], using the melt mixed procedure. XRD and TEM results showed that the LDH particles were homogeneously distributed in the PP matrix, giving rise to an increase in the crystallinity of PP, as well as its thermal stability and delay to flammability. Other studies evaluating the thermal stability of PP/Mg,Al-LDH nanocomposites were those developed by Ardanuy et al. [258], reporting similar results. Their results revealed the potential of dodecylsulphate intercalated LDH particles to improve both the thermal stability of the polypropylene matrix and the mechanical properties. Furthermore, Wang et al. [259] reported that the addition of Mg,Al-LDH into PP can efficiently decrease the specific heat release rate (HRR), heat release capacity (HRC), and total heat release

(THR), indicating that the flame resistance of the composite material is improved. The flame-retardant properties of the micro-nanocomposite PP/MgAl-OLDH were further improved on increasing the Mg,Al-LDH concentration.

Generally, it is always necessary to introduce an organic compound in the interlayers to improve the compatibility between the matrix and the filler. For this reason, the influence of the compatibiliser on thermal properties has been also studied. Coiai et al. [260] prepared PP/LDH compounds by intercalation melt mixing using both a carbonate-LDH and an OLDH (dodecylbenzenesulphonate, DBS-LDH) in different concentrations. Thermogravimetric analysis showed that PP/DBS-LDH compounds have greater thermal stability than the pure matrix. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that both carbonate-LDH and DBS-LDH particles acted as nucleating agents of PP crystallisation, increasing the crystallisation temperature. In the case of carbonate-LDH, the effect was observed only with the addition of the compatibiliser.

Zoromba et al. [247] modified copper-aluminium LDH and nickel-aluminium LDH with sodium stearate and used them to prepare PP nanocomposites by the melt mixed procedure. The authors reported improvements in the thermal stability of modified nickel-aluminium LDH compared to pure PP, unmodified (without stearate) nickel-aluminium PP/LDH and copper-aluminium PP/LDH nanocomposites. The improvement was attributed to a better interfacial interaction between the nanofiller and the polymer matrix.

As with polyethylene-based nanocomposites, it was also concluded that the addition of three metal cations LDH in the polypropylene matrix improved the flammability resistance more than with LDHs containing two metal cations. Nagendra et al. [23] investigated the flammability properties of pure isotactic PP and the nanocomposites containing 6% Co-Al-LDH, 6% Zn-Al-LDH, 6% Co-Zn-Al-LDH and 10% Co-Zn-Al-LDH. The kind of LDH could influence the thermal stability and flame-retardant properties of PP; thus, the flame-retardant properties showed a reduction in nanocomposites prepared with three-metal LDH. These differences might be due to the better char formation capability of three-metal LDH compared to that of two-metal LDH. This thermally stable carbon can prevent the escape of volatile products from the system and acts as a protective barrier against heat, improving the flammability resistance of the system in general.

The last polymeric compound in which the studies have gone further, nylon, has also been synthesised with LDHs as a filler to evaluate its thermal properties. Like all other polymer arrays, one of the most commonly used LDH is that containing Mg and Al cations.

Using nylon as a polymer matrix, Du et al. [261] synthesised these nanocomposites by intercalation in melt state, modifying the Mg,Al-LDH with dodecyl sulphate (DS). Through DSC it was observed that the exfoliated layers of MgAl-LDH-DS play the role of nucleating agents on the crystallisation of nylon-6 and increase the crystallisation temperature above 12 °C for the sample with only 5 % weight of MgAl-LDH-DS. The TGA results show that the effect of degradation by alkaline catalysis of LDH on nylon-6 decreases the thermal stability of nanocomposites. This type of exfoliated nanocomposite is promising for the application of flame retardant polymeric materials.

1.3.3.3. Electrical properties

The electrical properties of nanocomposites are associated with their ionic conductivity. Although LDH layers can be considered insulating, hydrated anions and their mobility provide ionic conductivity to the system [262,263]. However, the intercalation of neutral species (e. g., polymeric species) could change the hydration of these anions, and therefore modify their mobility and electrical conductivity. Since the middle of the 20th century, the electrical properties of PE have been studied and used in sensors [264,265].

To analyse the dielectric properties, PE/LDH nanocomposites were synthesised by the melt mixing procedure, using organically modified LDH with low density polyethylene, and their properties were investigated by DSC and dielectric spectroscopy [266]. The dielectric response of pure PE shows different processes of weak relaxation. The relaxation process at a lower frequency is assigned to the segments of polyethylene with reduced molecular mobility near the LDH layers. The process at higher frequencies is related to polyethylene segments at a distance further away from the nano-filler surface. A direct relationship was observed between the changes in the electrical properties and the LDH loading and the exfoliation degree of the layers, as well as their dispersion in the nanocomposite [266].

1.3.3.4. Barrier properties

As it has already been mentioned, nanocomposites show higher decomposition temperatures than microcomposites. They also produce larger quantities of solid waste, which provides better barrier properties [267]. LDHs are usually combined with polymer matrices to form films with good gas barrier properties, for applications in food packaging and encapsulation of electronic devices [268].

This barrier ability could be explained by the scheme in *Figure 1.23*. In a thin film of the nanocomposite, the LDH layers are oriented parallel to the surface of the film. As a result, gas molecules have to move around completely impermeable LDH layers. It is interesting to notice that the increase of the barrier capacity does not come from chemical interaction, so it is independent of the type of gas or liquid flowing through the system.

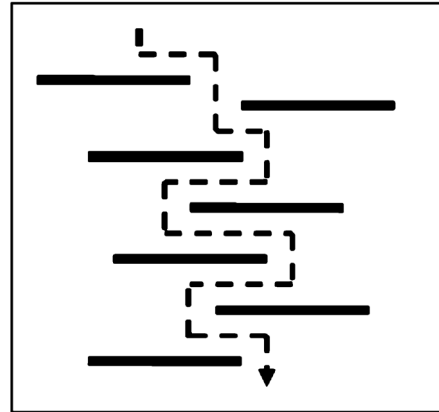


Figure 1.23. Scheme of gas diffusion through a nanocomposite LDH/polymer.

To study these properties, Xie et al. [269] synthesised LLDPE/LDH nanocomposite films by a mechanochemical method, following the scheme displayed in *Figure 1.24*. The results of FTIR, XRD, SEM show that the LDH particles were uniformly dispersed in LLDPE composite films. In particular, the LLDPE composite film with 1% LDH exhibited optimal performance with a 60.36% improvement in the ability to act as a water vapour barrier. In addition, improved infrared absorbance of the films in the 1180 - 914 cm^{-1} range, in which the amount of heat radiated from the earth's surface to the atmosphere is a maximum, revealed an improved ability for heat retention. Therefore, this study drives the application of LLDPE/LDH films as agricultural films with superior heat retention.

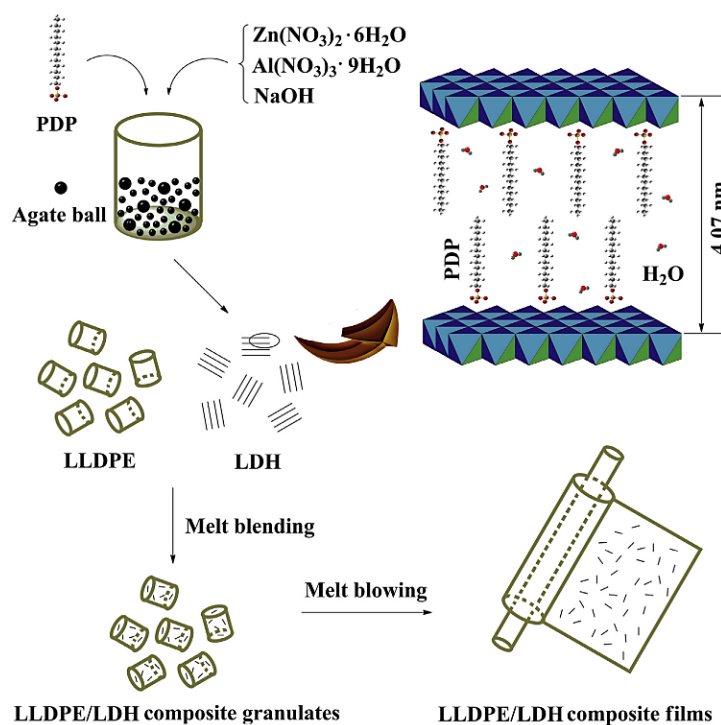


Figure 1.24. The fabrication process of LLDPE/LDH composite films [269].

Sorrentino et al. [270] prepared nanocomposites of poly(ϵ -caprolactone) by incorporation of Mg,Al-LDH such as nanofiller using a mechanochemical method. They observed an improvement in barrier properties to water vapour when low LDH contents was used (2.8%); however, this barrier effect decreases by increasing the LDH content. This decrease in the barrier effect is attributed to a lower dispersion and exfoliation of the layered filler in the polymer matrix.

Pereira et al. [219] prepared unsaturated polyester/LDH nanocomposites and observed an increase in the thermal stability of the nanocomposites, compared to the pure polymer. This phenomenon was attributed to the barrier effect of the LDH layers on oxygen diffusion, source of thermal oxidation, and in the escape of the volatile compounds, products of the thermal degradation, throughout the nanocomposite structures.

1.3.3.5. Other properties

The optical properties of nanocomposites are similar to those of pure polymers, because LDH layers have a thickness of a few nanometres. Thus, the sheets are smaller than the wavelength of visible light, and do not prevent the passage of light [271]. However, Ye et al. [272] compared the transmittance of several LDPE/LDH samples with that of pure LDPE, resulting in lower transmittance for LDPE/LDH samples due to the strong dispersion of LDH particles.

In terms of their degradation, polymers are susceptible to photodegradation due to their continuous exposure to sunlight in many applications. Its stability and service life depend mainly on protection against ultraviolet light (UV); therefore, the basic strategy to avoid the degradation of polymeric materials is to use ultraviolet light absorbents, hydroxide decomposers and radical removers [273–275].

At the same time as attempts are made to extend the useful life of polymers, their accumulation poses a great risk to the planet. Once these materials are no longer used, ideally they will leave no trace and disappear in the shortest possible time. LDHs can be part of the solution to this big problem, as they act as catalysts in the degradation mechanism, which increases the biodegradability of nanocomposites [221].

In general, and as discussed throughout this section, nanocomposites show a significant improvement in almost all polymer properties, presenting a promising alternative to conventional composite materials. As a result, interest and research in this type of material has increased, finding applications in various fields of the industry.

I.4. LDHs AS CATALYST IN METHANATION REACTIONS AND METHANE REFORMING

Another of the largest applications of LDHs is in the field of heterogeneous catalysis, either as catalysts, catalyst precursors or as catalyst supports. Its relevance in this field of application is due to its compositional versatility and its "memory effect" [276–279]. LDH-derived catalysts form homogeneous mixtures of oxides with small crystal sizes, stable to thermal treatments and eventually with high thermal stability during high temperature reactions [43,57]. Due to the high thermal stability and high dispersion of metal particles, mixed metal oxides derived from LDH precursors are also considered as effective supports or catalysts for heterogeneous catalysis.

At present, the interest in protecting resources and the environment, together with the increase in energy demand, has focused on the use of greenhouse gases for their transformation into added-value products. One-carbon (C1) chemistry refers to the chemistry of synthesis of a series of important chemicals and fuels from compounds containing one-carbon atom, such as CO, CO₂, CH₄ and CH₃OH. The primary sources of these C1 molecules are coal, natural gas, biomass, or organic wastes [280]. In this line, methane plays an important role, and methods have been developed for its catalytic conversion into syngas, as well as for the production of methane from other C1 molecules [281,282]. Routes for methane conversion to syngas include dry reforming of methane (DRM), steam reforming of methane (SRM), partial oxidation of methane (POM) and autothermal reforming (ATM) [283–288]. In contrast, methane can be produced by hydrogenation of CO and CO₂. CO methanation is an effective way to produce CH₄, achieving a clean use of coal in regions lacking in natural gas and abundant in coal [289,290]. On the other hand, CO₂ methanation, in addition to being the most efficient method of producing CH₄, plays an important role in the "power to gas" process, which seeks to reduce CO₂ emissions, the main source of global warming [291–294].

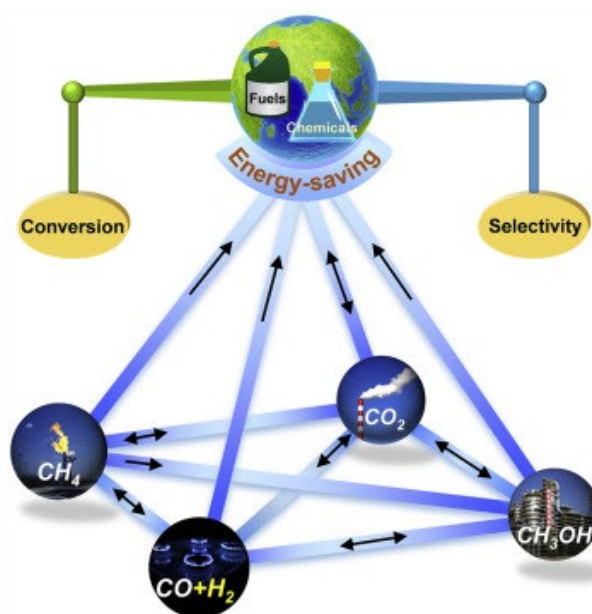


Figure I.25. C1 Chemistry concepts [280]

In this field of heterogeneous catalysis, LDH-derived catalysts have been extensively studied in CO/CO₂ methanation reactions and in methane reforming. Conventional supported catalysts used in this type of catalysis have the disadvantage that the active phase sinters when high temperatures are reached because such reactions are highly exothermic, resulting in the deactivation of the catalyst [295]. However, the use of LDH allows the active phase to form a periclase-like structure, improving its dispersion and preventing its agglomeration [296]. Thus, LDH-derived catalysts have interesting catalytic performance, with good thermal stability and, in addition, exhibit anti-coke and anti-sintering properties. Each type of methane transformation will be briefly discussed, showing some examples of the use of LDH in C1 Chemistry.

1.4.1. Methanation

The active components and supports of catalysts for CO methanation and CO₂ methanation are similar or equivalent, Ni-based catalysts being the most suitable catalysts taking into account performance and cost [297]. Metal oxides (Al₂O₃, MgO, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, etc.) and molecular sieves (MCM-41, SBA-15, etc.) with good catalytic performance have been used in both processes [298–301]. However, many traditional Ni-based catalysts have low dispersion, deactivating at high temperatures due to the sintering of active phase particles and formation of coke on the catalyst surface [302,303]. LDH-derived catalysts show a high specific surface area, uniform metal dispersion and thermal stability. Different catalysts derived from LDH containing metals active in the CO/CO₂ methanation reactions are summarised in *Figure 1.26* [304].

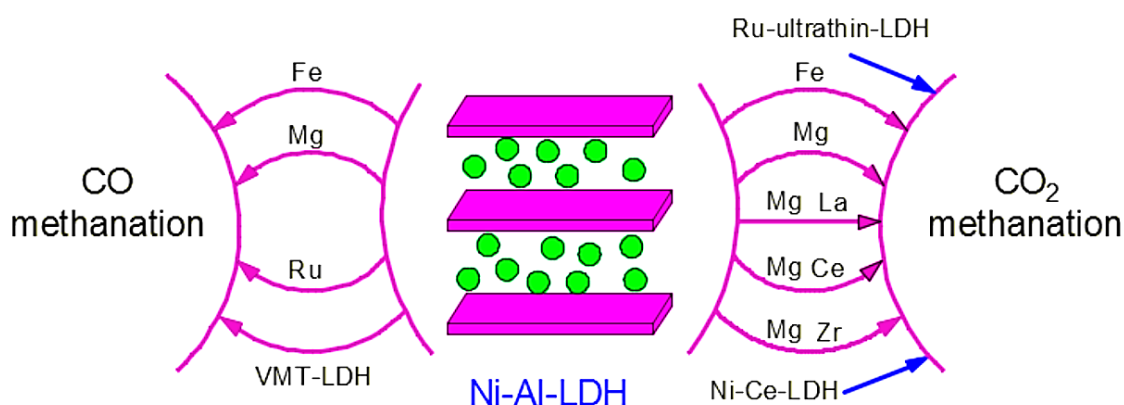


Figure 1.26. Catalyst derived from LDHs containing metals active in CO and CO₂ methanation reactions [305].

1.4.1.1. CO methanation

CO methanation is an exothermic reaction described by the equation [306]:



In this reaction, Ni-Al LDH-derived catalyst have been extensively investigated since in 1994 Rathouskf et al. [307] used NiAl-CO₃ LDH-derived mixed oxide (Ni,Al-LDO) as a catalyst in the CO methanation reaction with good activity at 2 MPa and 527 °C. The Ni,Al-LDO catalyst with 56.5 wt.% of Ni achieved 97 % CO conversion.

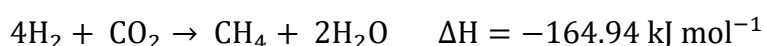
Bian et al. [306] applied the urea hydrolysis method in the synthesis of Ni,Al-LDH, so that the resulting Ni,Al-LDO catalyst achieved nearly 100 % CO conversion between 400 and 500 °C with a gaseous hourly space velocity (GHSV) of 300 L g⁻¹ h⁻¹. The catalyst has a higher catalytic stability than the catalyst obtained by impregnation, due to higher dispersion of Ni and lower coke deposition.

The incorporation of Mg can improve the anti-coke ability of Ni,Al LDH-derived catalysts. Li et al. [308] synthesised Ni,Mg,Al LDHs by the coprecipitation method, where the NiMg8 catalyst (Ni/Mg molar ratio 1/8 Ni/Mg) with 11 wt.% Ni content achieved the best performance of CO methanation due to the small size of the Ni particles. NiMg8 catalyst achieved 99.8% CO conversion and 73.6 % CH₄ selectivity at 550 °C.

Furthermore, it is possible to improve the reducibility of NiO to generate active sites by doping with noble metals, which can also act as active components, favouring CO methanation. Mohaideen et al. [309] synthesised NiAl-mixed metal oxides adding 1 wt.% of Ru by impregnation. The interaction between the small particles of Ru and Ni improved the reducibility of NiO generating more active sites for the methanation reaction of CO. Calcined Ru/NiAl catalysts achieved a CO conversion close to 100 % in the temperature range of 150 - 200 °C.

1.4.1.2. CO₂ methanation

CO₂ methanation plays an important role in the "power to gas" process, being the most effective method for CO₂ recovery. CO₂ methanation is a exothermic reaction described by the equation [306]:



As in CO methanation, Ni,Al-LDH-derived catalysts have been commonly used. Abate et al. [310] synthesised Ni-Al LDH by the coprecipitation method, where the catalyst had a better performance compared to the commercial catalysts because of the greater metallic surface and the dispersion of metals. The catalyst synthesised at pH 12 (Ni-Al12) achieved 86% conversion of CO₂ at 300 °C, with a GHSV of 5000 h⁻¹. Gabrovska et al. [311] demonstrated that the sample with a Ni/Al molar ratio of 3 showed the highest conversion degree, after reduction at 400 and 450 °C, for all reaction temperatures and space velocities under study. However, this performance is exceeded when using the catalyst with a Ni/Al molar ratio of 0.5 after reduction at 530 and 600 °C and methanation reaction temperature of 260 °C; this behaviour is due to the increased dispersion of Ni⁰ and its increase in specific surface area.

Bette et al. [312] studied the synthesis of Ni catalyst supported on a Mg,Al mixed oxide, using as a precursor a Ni,Mg,Al-LDH synthesised by the coprecipitation method. The Ni,Mg,Al LDH-derived catalyst achieved a maximum CO₂ conversion of 74 % between 330 and 350 °C. This catalyst showed better performance than the catalyst supported on each of the independent oxides, Ni/MgO and Ni/Al₂O₃. The strong interaction between the support and the active component led to good thermal stability during the methanation reaction. This catalyst achieved a CH₄ yield of 98.4 % at 250 °C and maintained a CH₄ yield of 95.2 % at 700 °C for 8 h [313].

To improve the anti-coke capacity, dopants have been added to the Ni,Mg,Al-LDH-derived catalysts, such as Ce, La, Y or Zr [209]. La doping in Ni,Mg,Al-LDH-derived catalysts favours formation of a periclase-like structure with new medium strength basic sites, which promotes the CO₂ adsorption capacity of the catalyst. The presence of La also influenced the interaction of Ni-species with the Mg-Al matrix, increasing the reducibility of Ni-species by means of softening the interaction between them and the LDH matrix. Both increased basicity and increased Ni-reducibility results in much higher activity at low temperatures for such La-promoted LDH-derived catalysts [314,315]. Nizio et al. [316] studied LDH-derived catalyst doped with Ce and Zr, which, even though improving the total basicity of the catalyst, cannot improve its catalytic activity. So, the influence of the basicity of catalysts on their activity remains relatively unclear.

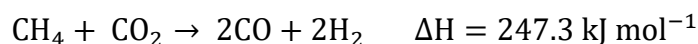
On the other hand, when the thickness of the material was reduced to the atomic monolayer, the electron density increased, which benefited the high-speed transfer of carriers in the material. Therefore, two-dimensional materials are potential heterogeneous catalysts, with single-layer LDHs (SL-LDHs) being very interesting materials. Ren et al. [317] prepared a Ru-loaded ultrathin LDH through ultrasonic exfoliated commercial Mg,Al-LDHs, in which the

thicknesses of these ultrathin structures were around 8 Å, corresponding to a single basal spacing of the LDH crystals. The ultrathin LDHs matrix provides considerably abundant active sites for the chemical adsorption and activation of CO₂; meanwhile, the Ru nanoparticles can dramatically increase local temperature under light irradiation to activate H₂ and then to initiate CO₂ hydrogenation. Ru-SL-LDHs achieved the highest CO₂ conversion of about 96.3% and 99.3% of selectivity toward the CH₄ in photocatalytic CO₂ methanation.

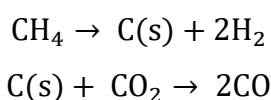
1.4.2. Methane reforming

1.4.2.1. Dry reforming of methane

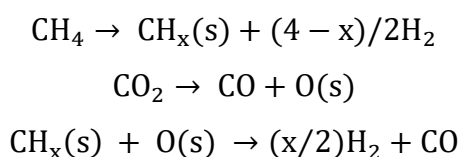
Dry reforming of methane (DRM) is a critical method for obtaining added-value products from CO₂ and an effective way to utilise these two greenhouse gases. In this field, LDHs have been also widely investigated [283,287]. A schematic representation of the application of LDHs in the DRM process is shown in *Figure 1.27*. Dry reforming of methane is an endothermic process, which takes place through the equation [293]:



This process can occur through two different reaction mechanisms. The mechanism developed by Eley-Rideal [318,319], where methane is first adsorbed on the metal and decomposes into H₂ and adsorbed carbon; then, adsorbed carbon reacts directly with CO₂ to produce CO, according to the following equations:



According to the alternative reaction mechanism reported by Solymosi et al. [320], methane decomposes on the metal producing CH_x and hydrogen species and, simultaneously, CO₂ decomposes into CO and adsorbed oxygen (O(s)). Finally, adsorbed oxygen reacts with the species CH to produce CO and H₂. Furthermore, Kroll et al. [321] have studied this mechanism. The process would proceed according to the following equations:



As summarised in *Figure 1.27*, dry reforming of methane can be carried out at high or low temperatures. Regardless of the temperature at which the process is carried out, carbon deposition is unavoidable during DRM, and leads to deactivation of the catalyst. Depending on the temperature of the reaction and the composition of the catalyst, different species of carbon are formed. The main types of carbon were amorphous carbon, graphite, carbon nanotubes (CNT) and carbon nanofibres (CNF) [322,323].

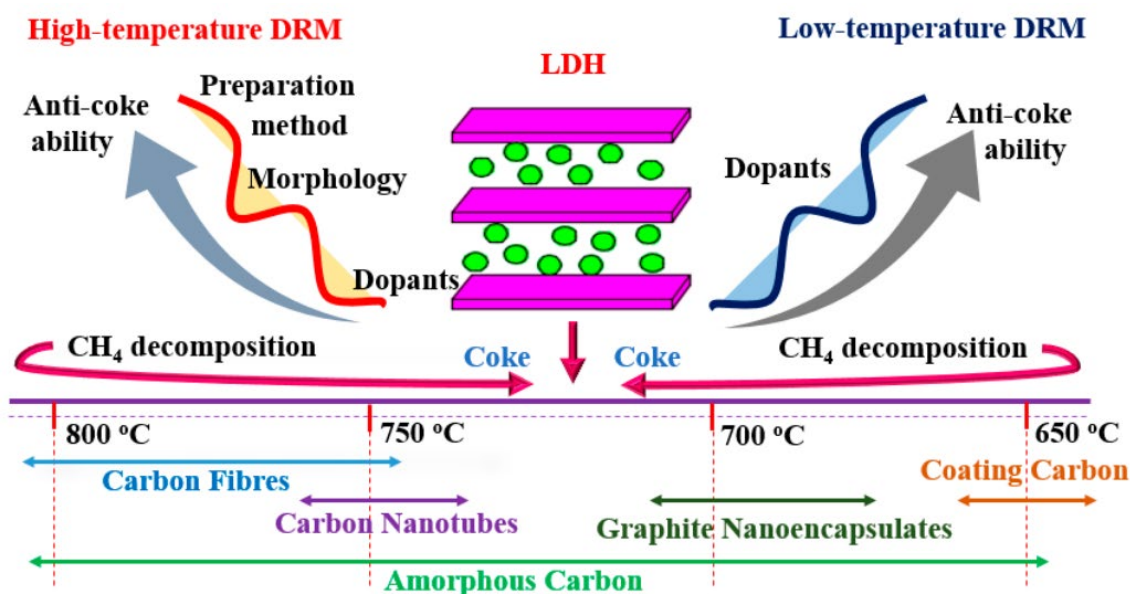


Figure 1.27. Application of LDHs in dry reforming of methane (DRM) [305].

Noble metals such as Ru have good catalytic performance and anti-coke deposition ability in the DRM reaction, where the supports have a great influence on the dispersion of the active component Ru [324]. However, the applications of noble metal catalysts are limited due to their high cost. Catalysts with Ni as the active component are more appropriate taking catalytic performance and cost in consideration. In 1988, Bhattacharyya et al. [325] investigated the performance of LDH-derived catalysts in CO₂ reforming of methane. The LDH-derived Ni₄Al₂O₇ catalyst showed identical performance at 815 °C and 2.07 MPa that a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst. Catalysts derived from LDH had superior stability and coke-resistant ability. The LDH-derived Mg₅NiAl₂O₉ catalyst exhibited the highest CH₄ conversion of 95.8% at 850 °C, 0.67 MPa, GHSV = 14,400 h⁻¹ and CO₂/CH₄ = 1.25.

Daza et al. [323,326] studied the incorporation of Ce by the coprecipitation method at constant pH, forming mixed reducible phases of the NiO-MgO (periclase) type and CeO₂ (fluorite). The Ce-promoted catalyst exhibited a better performance than the un-promoted catalyst. The

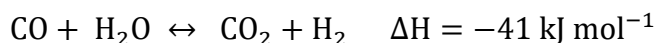
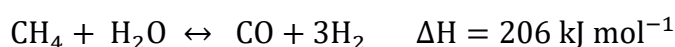
catalyst with 14.9 % CeO₂ showed approximately 75 % CH₄ conversion during the 200-minute reaction, and the CO₂ conversion was also 10 % higher than for the CeO₂-free catalyst.

Debek et al. studied LDHs as catalyst precursors for DRM at low temperature [327]. The HT-NiAl catalyst reduced at 900 °C showed a CH₄ conversion of 48 % and about 55 % CO₂ conversion, higher than that of the HT-NiAl catalyst reduced at 550 °C, because reduction at 550 °C is not sufficient to reduce all nickel to the zero-valent state. In addition, the lateral reaction of methane decomposition was observed due an excess of H₂, and a CH₄ conversion of ca. 30% by methane decomposition on catalysts reduced at 550 and 900 °C. This fact showed that methane decomposition strongly influences the overall process, but CH₄ decomposition was not influenced by the temperature of the catalyst pre-treatment.

At low temperatures, methane decomposition and carbon formation may occur, especially in the presence of catalysts containing Ni in significant amounts, and catalysts with different Ni contents had the same catalytic performance trend as the DRM reaction. Therefore, methane decomposition at low temperatures can be controlled by decreasing the particle/crystal size of Ni. Thus, the incorporation method and the content of Ni have a great effect on the DRM reaction [328,329].

1.4.2.2. Steam reforming of methane

Steam reforming of methane (SRM) is the most common and generally the most economical way to produce H₂. During the process, two main reactions take place: steam reforming of methane (SRM) and the water gas shift reaction (WGS) [288,330]:



Carbon deposition is easy on conventional catalysts due to the endothermic nature of the SRM reaction, although carbon formation can be inhibited by using a high steam to carbon (S/C) ratio, which implies that production costs are very high. LDHs-derived catalysts have proved to be an interesting alternative to conventional catalysts supported on alumina, due to their anti-coke and anti-sintering abilities [325,331].

Ni,Al-LDHs-derived catalysts have been used in SRM. In the study by Comas et al. [332], it was observed that both reactants (CH₄ and H₂O) competed for the same Ni active sites during

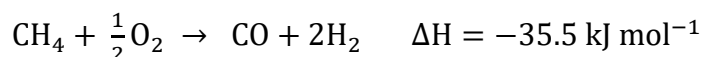
the reaction. In the study, it was observed that methane conversion reaches a maximum, but decreases when the concentration of water feed is increased. Using 20 mg of catalyst, a maximum CH₄ conversion of 46 % is obtained with a H₂O/CH₄ ratio = 4. LDH-derived catalysts have a higher resistance to coke formation than conventional catalysts Ni/γ-Al₂O₃ and Ni/CaO-Al₂O₃, because it forms smaller Ni crystals with a lower driving force for carbon diffusion [331].

LDH-derived catalysts have also been synthesised using a new preparation method, electrodeposition. Basile et al. [333] prepared a LDH-derived catalyst from Ni/Al-NO₃ by a single-step electrodeposition in FeCr-alloy foams. Due to the deposition of small and uniform LDH particles on the surface, the maximum CH₄ conversion reached the equilibrium value of 67%.

In the SRM process, also Ru, Cu and Co have been used as active components. Homsí et al. [334] synthesised by impregnation the catalysts with 5 wt.% Cu or 1 wt.% Ru supported on a Co₆Al₂ oxide, this one prepared from calcination of the corresponding LDH precursor. The highest catalytic reactivity was obtained by the 1%Ru/Co₆Al₂ catalyst, achieving a CH₄ conversion about 92 % at 600 °C; in front of the 5%Cu/Co₆Al₂ catalyst with a CH₄ conversion about 89%. The good reactivity of ruthenium impregnated catalyst was attributed to the formation of easily reducible ruthenium species and their good dispersion at the surface of Co₆Al₂ calcined support. The ruthenium impregnated catalyst achieved 100% CH₄ conversion when the process temperature reached 700 °C.

1.4.2.3. Partial oxidation of methane

Partial catalytic oxidation of methane (POM) offers the greatest potential for gas or hydrogen synthesis, through a mild exothermic process [335]. POM has become a process of great interest due to its advantages, such as mild exothermicity, high energy efficiency and suitable CO/H₂ ratio for methanol synthesis, and could be carried out in small reactors ideal for decentralized applications [336,337]. The equation is as follows:



LDH-derived catalysts are also suitable catalysts for the POM reaction, where Rh-based catalysts are very active. Basile et al. [338–340] studied the introduction of Rh in Rh/Mg/Al-LDH-derived catalysts, which showed better catalytic performance compared to the conventional supported catalyst Rh/Al₂O₃. Rh/Mg/Al catalysts with a metal ratio of 5.0/71.0/24.0 achieved a CH₄ conversion of 91 % at 750 °C. Rh-based LDH-derived catalysts have also been electro-synthesised

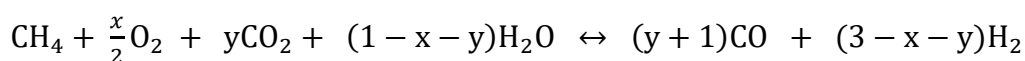
on a FeCrAlY foam, where the LDH precursor prepared at 1.3 V has the best catalytic performance with a CH₄ conversion of 90 % at 750 °C.

Despite the high activity of Rh catalysts, they are not suitable in commercial applications due to their reduced availability and high cost. Instead, Ru is less expensive and is also active in CH₄ conversion. Ballarini et al. [341] studied how composition and method of preparation influence the activity of Ru-based LDH-derived catalysts in POM. They determined that both the Ru dispersion and the interaction with the support decreased as the load of Ru increased and when silicates were present, due to RuO₂ segregation. A catalyst with 0.25 wt.% Ru/Mg/Al-CO₃ achieved 92 % of CH₄ conversion and almost 100 % of CO selectivity at 750 °C with a volume ratio of CH₄/O₂/He = 2/1/20.

In addition to transition metals and rare-earth metals, non-metallic elements have also been studied as promoters with a positive effect. Zhang et al. [292] successfully introduced F into a Ni-Mg-Al mixed oxide by high dispersion of MgF₂, which led to the formation of the catalyst with a mesoporous periclase-like structure. The fluoride-modified catalyst showed a low specific surface area and small Ni particle size, but a high-moderate and strong basicity and exhibited good catalytic performance for POM. The Ni/Mg/AlO-F catalyst achieved almost 100 % CH₄ conversion at 800 °C.

1.4.2.4. Autothermal reforming

Auto-thermal reforming (ATR) is the combination of SRM and POM reactions. This process is also a good option for producing syngas. The general reaction for ATR is described as [342]:



This process requires less energy due to the opposite contribution of exothermic oxidation of methane and endothermic steam reforming; therefore, the need for a large external heat supply and the cost of oxygen/nitrogen separation can be avoided [343]. The combination of these two reactions can vary considerably the catalyst bed temperature profiles, reduce the temperature of the hot spots in the catalyst bed and prevent the deactivation of the catalyst by sintering or carbon deposition. In addition, by manipulating the relative concentrations of H₂O and O₂ in the feed, the H₂/CO ratio of syngas produced by ATR has a wider range [344,345].

Ni and/or Rh containing LDH-derived catalysts have been used in the autothermal reforming of methane. The NiRh alloy particles were formed in NiRh/MgAl, which was enriched in Ni [343]. Although the NiRh/MgAl catalyst barely catalysed coke formation, the catalyst exhibited good stability due to H₂ spillover from Rh in the NiRh alloy against Ni oxidation. The NiRh/MgAl catalyst showed a CH₄ conversion of 93 % at 500 °C [343].

I.5. AIM OF THE WORK

The literature compilation collected throughout this chapter highlights the interest of Double Layered Hydroxides (LDHs) with a multitude of fields of application, like the preparation of nanocomposites with applications in sectors such as automotive, healthcare, "commodities", etc. However, the properties of nanocomposites depend closely on the properties of LDHs, which are directly affected by the different variables involved in their synthesis process, such as the synthesis method, the pH of the precipitation medium, the precipitation rate, the cations used in the synthesis or the application of post-synthesis hydrothermal treatments, among others.

This Ph. D. thesis deals with the modification of the synthesis media conditions for the obtention of Layered Double Hydroxides with hydrotalcite-like structure, using weaker bases than NaOH, typically used for the synthesis of such solids. In this way, it is pretended to use nitrogenous bases, like amines, for the precipitation process with a simpler method than urea hydrolysis, in order to obtain solid with high crystallinity degree, homogeneous particle size distribution and high specific surface area.

First, the aim is to determine the impact of the different stages of synthesis on the properties of the final LDHs. Using amines like precipitant agents in the co-precipitation method and maintaining constant pH, also it will be studied the effect that takes place after the application of post-synthesis hydrothermal treatment using two different energy sources: microwave heating and conventional heating. The obtained solids will be fully characterised and studied their final properties.

Second, it is pretended to prepare the polymer matrix nanocomposites using the synthesised LDHs with known properties as nanofiller. The thermal and mechanical properties of the nanocomposites obtained will be studied.

Finally, according to the different applications of LDHs and related products, solids obtained from the calcination of LDHs promoted with rare earth elements, such as Ce and La, and synthesised using amines like precipitant agents, will be applied in heterogeneous catalysis. Specifically, the catalysts obtained will be tested in the CO₂ methanation reaction in the Department of Industrial Chemistry "Tosso Montanari" of the University of Bologna (Italy).

This Doctoral Thesis has been carried out in the GIR-QUESCAT research group of the Department of Inorganic Chemistry of the University of Salamanca, in the research line "Solid State Chemistry. Surface Reactivity and Heterogeneous Catalysis. Materials Science". The research

group has extensive experience working with LDHs, in collaboration with researchers from other universities (Córdoba, Sevilla, Zaragoza, Jaume I, Aveiro, Bologna, Franca, Bucharest, Cambridge, etc.). This work has given rise to several Bachelor's Thesis and Ph.D. Thesis, as well as more than a hundred publications in journals of international diffusion, and as many other communications to congresses and scientific meetings.

I.6. REFERENCES

- [1] R. Mishra, J. Militky, Nanocomposites, in: *Nanotechnol. Text.*, Elsevier, Amsterdam, 2019: pp. 263–310. doi:10.1016/B978-0-08-102609-0.00006-7.
- [2] A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (1995) 119–123. doi:10.1002/app.1995.070550113.
- [3] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1185–1189. doi:10.1557/JMR.1993.1185.
- [4] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 31 (1993) 983–986. doi:10.1002/pola.1993.080310418.
- [5] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Nylon 6-Clay Hybrid, in: D. Schaefer, J. Mark (Eds.), *Polym. Based Mol. Compos.*, MRS Symposium Proceedings, Boston, 1989: pp. 45–50. doi:10.1557/PROC-171-45.
- [6] I.M. Stead, *La vida en el Antiguo Egipto*, Colección, Akal, Madrid, 1998.
- [7] M.D. Jackson, S.R. Mulcahy, H. Chen, Y. Li, Q. Li, P. Cappelletti, H.R. Wenk, Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete, *Am. Mineral.* 102 (2017) 1435–1450. doi:10.2138/am-2017-5993CCBY.
- [8] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology, *Gold Bull.* 40 (2007) 270–277. doi:10.1007/BF03215599.
- [9] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D.C. Meyer, Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre, *Nature.* 444 (2006) 286. doi:10.1038/444286a.
- [10] K. Chang, Tiny Is Beautiful: Translating “Nano” Into Practical, *New York Times*. Feb. 22 (2005).
- [11] J.L. Hernández Rivera, J. García Rocha, *Materiales compuestos y su desarrollo actual*, *Rev. Cienc. y Desarro.* Feb. 36 (2010) 62–69.
- [12] M.D.M. Herrero Rodríguez, *Nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos con Hidróxidos Dobles Laminares*, Universidad de Salamanca, 2008.
- [13] M. Galimberti, V.R. Cipelletti, M. Coombs, Applications of Clay-Polymer Nanocomposites, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Dev. Clay Sci.*, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2013: pp. 539–586. doi:10.1016/B978-0-08-098259-5.00020-2.

- [14] C. Vasile, *Polymeric Nanomaterials in Nanotherapeutics*, Elsevier, 2019. doi:10.1016/C2017-0-00607-9.
- [15] R. Mishra, J. Militky, *Nanotechnology in Textiles*, Elsevier, 2019. doi:10.1016/C2017-0-02936-1.
- [16] K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, S. Thomas, *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics*, Springer International Publishing, Switzerland, 2015. doi:10.1007/978-3-319-13875-6.
- [17] M. Silva, N.M. Alves, M.C. Paiva, Graphene-polymer nanocomposites for biomedical applications, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 687–700. doi:10.1002/pat.4164.
- [18] S. Murugesan, T. Scheibel, Copolymer/Clay Nanocomposites for Biomedical Applications, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1908101. doi:10.1002/adfm.201908101.
- [19] Y. Zhou, G. Ding, *Polymer Nanocomposite Materials*, Wiley, 2021. doi:10.1002/9783527826490.
- [20] M. Gong, L. Zhang, P. Wan, Polymer nanocomposite meshes for flexible electronic devices, *Prog. Polym. Sci.* 107 (2020) 101279. doi:10.1016/j.progpolymsci.2020.101279.
- [21] V. Patel, Y. Mahajan, Polymer nanocomposites drive opportunities in the automotive sector. <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23934.php> (accessed August 30, 2021).
- [22] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer.* 49 (2008) 3187–3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- [23] B. Nagendra, C.V.S. Rosely, A. Leuteritz, U. Reuter, E.B. Gowd, Polypropylene/Layered Double Hydroxide Nanocomposites: Influence of LDH Intralayer Metal Constituents on the Properties of Polypropylene, *ACS Omega.* 2 (2017) 20–31. doi:10.1021/acsomega.6b00485.
- [24] V. Rives, F.M. Labajos, M. Herrero, Layered Double Hydroxides as Nanofillers of Composites and Nanocomposite Materials Based on Polyethylene, in: P.M. Visakh, M.J.M. Morlanes (Eds.), *Polyethylene-Based Blends, Compos. Nanocomposites*, Wiley, Beverly, MA, 2015: pp. 163–200.
- [25] J.L. Suter, D. Groen, P. V. Coveney, Chemically specific multiscale modeling of clay-polymer nanocomposites reveals intercalation dynamics, tactoid self-assembly and emergent materials properties, *Adv. Mater.* 27 (2015) 966–984. doi:10.1002/adma.201403361.
- [26] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Mater. Res.* 12 (2009) 1–39.

- doi:10.1590/S1516-14392009000100002.
- [27] S.M.R. Billah, Composites and Nanocomposites, in: M.A.J. Mazumder, H. Sheardown, A. Al-Ahmed (Eds.), *Funct. Polym. Polym. Polym. Compos. A Ref. Ser.*, Springer, Cham, 2019: pp. 447–512. doi:10.1007/978-3-319-95987-0_15.
- [28] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: An introduction*, 8th ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2010.
- [29] J.E. Franco Barrios, Z.P. Ramirez Cabrera, *Caracterización Y Evaluación De Las Propiedades Mecánicas Del Almidón Termoplástico (TPS) Reforzado Con Fibras Lignocelulósicas, Plastificado Con Etanolamina*, Universidad de los Andes, 2009.
- [30] F.-C. Chiu, K. Behera, H.-J. Cai, Y.-H. Chang, Polycarbonate/Poly(vinylidene fluoride)-Blend-Based Nanocomposites—Effect of Adding Different Carbon Nanofillers/Organoclay, *Polymers*. 13 (2021) 2626. doi:10.3390/polym13162626.
- [31] T.S. Ghanta, S. Aparna, N. Verma, D. Purnima, Review on nano-and microfiller-based polyamide 6 hybrid composite: Effect on mechanical properties and morphology, *Polym. Eng. Sci.* 60 (2020) 1717–1759. doi:10.1002/pen.25447.
- [32] G. Lu, E. Kaxiras, Overview of Multiscale Simulations of Materials, in: M. Rieth, W. Schommers (Eds.), *Handb. Theor. Comput. Nanotechnol.*, American Scientific Publishers, 2005: pp. 1–33.
- [33] Y.C. Ke, P. Stroeve, Background on Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites, in: Y.C. Ke, P. Stroeve (Eds.), *Polym. Silic. Silica Nanocomposites*, Elsevier, 2005: pp. 1–67. doi:10.1016/b978-044451570-4/50002-1.
- [34] L.B. de Paiva, A.R. Morales, F.R. Valenzuela Díaz, Organoclays: Properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 8–24. doi:10.1016/j.clay.2008.02.006.
- [35] F. Nilsson, M. Unge, Conductivity simulations of field-grading composites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 335303. doi:10.1088/0022-3727/49/33/335303.
- [36] C. Benel, T. Reisinger, R. Kruk, H. Hahn, Cluster-Assembled Nanocomposites: Functional Properties by Design, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1806634. doi:10.1002/adma.201806634.
- [37] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 11–29. doi:10.1016/S0169-1317(99)00017-4.
- [38] A. Yebra-Rodríguez, P. Alvarez-Lloret, C. Cardell, A.B. Rodríguez-Navarro, Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 91–97. doi:10.1016/j.clay.2008.07.010.
- [39] S. Alix, N. Follain, N. Tenn, B. Alexandre, S. Bourbigot, J. Soulestin, S. Marais, Effect of

- highly exfoliated and oriented organoclays on the barrier properties of polyamide 6 based nanocomposites, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 4937–4947. doi:10.1021/jp2052344.
- [40] D.J. Daniel, K. Panneerselvam, Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposites: Dispersion Studies and Modelling, *Trans. Indian Inst. Met.* 71 (2018) 225–230. doi:10.1007/s12666-017-1158-y.
- [41] G. Martínez, H. Salavagione, Nanocompuestos poliméricos a partir de grafeno, *Rev. Plásticos Mod.* 99 (2010) 336–345.
- [42] S.N. Bhattacharya, R.K. Gupta, M.R. Kamal, *Polymeric Nanocomposites*, Hanser, Munich, 2007. doi:10.3139/9783446418523.fm.
- [43] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., *Catal. Today*. 11 (1991) 173–301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [44] H. Boumerame, E.S. Da Silva, A.S. Cherevan, T. Chafik, J.L. Faria, D. Eder, Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting, *J. Energy Chem.* 64 (2022) 406–431. doi:10.1016/j.jechem.2021.04.050.
- [45] M. 2003 Jobbágy, *Síntesis, caracterización y propiedades de hidróxidos dobles laminares*, Universidad de Buenos Aires, 2003.
- [46] A. Jiménez, A. Misol, A. Morato, V. Rives, M.A. Vicente, A. Gil, Optimization of hydrocalumite preparation under microwave irradiation for recovering aluminium from a saline slag, *Appl. Clay Sci.* 212 (2021) 106217. doi:10.1016/j.clay.2021.106217.
- [47] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J.P. Besse, Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: Investigation of the series $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-ray powder diffraction, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 137–144. doi:10.1006/jssc.2002.9635.
- [48] S. Espinosa Diaz, *Evaluación del hidróxido de doble capa (CaAl-LDH- NO_3) para la adsorción de sulfatos presentes en residuos de construcción y demolición (RCD)*, Universidad de Valladolid, 2016.
- [49] K.M. Dietmann, T. Linke, R. Trujillano, V. Rives, Effect of chain length and functional group of organic anions on the retention ability of mgal-layered double hydroxides for chlorinated organic solvents, *ChemEngineering*. 3 (2019) 89–108. doi:10.3390/chemengineering3040089.
- [50] M. V. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J. Solid State Chem.* 269 (2019) 494–506.

- doi:10.1016/j.jssc.2018.10.018.
- [51] B. Wiyantoko, P. Kurniawati, T.E. Purbaningtyas, I. Fatimah, Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios, *Procedia Chem.* 17 (2015) 21–26. doi:10.1016/j.proche.2015.12.115.
- [52] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Bin Hussein, A. Zakaria, Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties, *J. Solid State Chem.* 191 (2012) 271–278. doi:10.1016/j.jssc.2012.03.013.
- [53] T. Hibino, Anion Selectivity of Layered Double Hydroxides: Effects of Crystallinity and Charge Density, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 (2018) 722–730. doi:10.1002/ejic.201701067.
- [54] S.L. Wang, P.C. Wang, In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 292 (2007) 131–138. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.06.014.
- [55] V. Rives, Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products, *Mater. Chem. Phys.* 75 (2002) 19–25. doi:10.1016/S0254-0584(02)00024-X.
- [56] F.L. Theiss, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods - A review, *Appl. Surf. Sci.* 383 (2016) 200–213. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.150.
- [57] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001.
- [58] S. Marappa, S. Radha, P.V. Kamath, Nitrate-Intercalated Layered Double Hydroxides—Structure Model, Order, and Disorder, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013 (2013) 2122–2128. doi:10.1002/ejic.201201405.
- [59] J. Karthikeyan, H. Fjellvåg, S. Bundli, A.O. Sjøstad, Efficient Exfoliation of Layered Double Hydroxides; Effect of Cationic Ratio, Hydration State, Anions and Their Orientations, *Materials.* 14 (2021) 346. doi:10.3390/ma14020346.
- [60] A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.-P. Besse, Anionic clays: Trends in pillaring chemistry. In *Expanded Clays and Other Microporous Solids*, Boston, MA, USA, 1992.
- [61] Z. Chang, D.G. Evans, X. Duan, C. Vial, J. Ghanbaja, V. Prevot, M. De Roy, C. Forano, Synthesis of [Zn-Al-CO₃] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2766–2777. doi:10.1016/j.jssc.2005.06.024.
- [62] M. Bini, V. Ambroggi, A. Donnadio, A. Di Michele, P. Ricci, M. Nocchetti, Layered double hydroxides intercalated with fluoride and methacrylate anions as multifunctional filler of

- acrylic resins for dental composites, *Appl. Clay Sci.* 197 (2020) 105796. doi:10.1016/j.clay.2020.105796.
- [63] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D.G. Evans, X. Duan, Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 789–794. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.006.
- [64] G. Mishra, B. Dash, D. Sethi, S. Pandey, B.K. Mishra, Orientation of Organic Anions in Zn-Al Layered Double Hydroxides with Enhanced Antibacterial Property, *Environ. Eng. Sci.* 34 (2017) 516–527. doi:10.1089/ees.2016.0531.
- [65] N. Iyi, K. Tamura, H. Yamada, One-pot synthesis of organophilic layered double hydroxides (LDHs) containing aliphatic carboxylates: Extended “homogeneous precipitation” method, *J. Colloid Interface Sci.* 340 (2009) 67–73. doi:10.1016/j.jcis.2009.08.026.
- [66] N. Mao, C.H. Zhou, D.S. Tong, W.H. Yu, C.X. Cynthia Lin, Exfoliation of layered double hydroxide solids into functional nanosheets, *Appl. Clay Sci.* 144 (2017) 60–78. doi:10.1016/j.clay.2017.04.021.
- [67] M. del Arco, S. Gutiérrez, C. Martín, V. Rives, Intercalation of $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ Complex in Mg,Al Layered Double Hydroxides, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 4232–4240. doi:10.1021/ic034034u.
- [68] J.H. Saska Romero, G.P. Saito, F. Cagnin, M.A. Cebim, M.R. Davolos, Europium-doped Zn-Al-LDH intercalated with 4-biphenylcarboxylate anion and undoped Zn-Al-LDH intercalated with its anionic Eu(III) complex: Structural and UV or X-ray excited luminescence properties, *Opt. Mater.* 124 (2022) 111703. doi:10.1016/j.optmat.2021.111703.
- [69] X. Gao, J. Xie, Y. Yin, Y. Hao, Y. Lian, Study of the structure and luminescent properties of terbium complex intercalated Zn/Al layered double hydroxide, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 90 (2016) 246–249. doi:10.1134/S0036024415120328.
- [70] F. Kovanda, E. Jindová, K. Lang, P. Kubát, Z. Sedláková, Preparation of layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in LDH/poly(butyl methacrylate) nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 260–270. doi:10.1016/j.clay.2009.11.012.
- [71] T. Li, H. Miras, Y.-F. Song, Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) Composite Materials: Design and Catalytic Applications, *Catalysts.* 7 (2017) 260. doi:10.3390/catal7090260.
- [72] M. Xu, B. Bi, B. Xu, Z. Sun, L. Xu, Polyoxometalate-intercalated ZnAlFe-layered double hydroxides for adsorbing removal and photocatalytic degradation of cationic dye, *Appl. Clay*

- Sci. 157 (2018) 86–91. doi:10.1016/j.clay.2018.02.023.
- [73] M. del Arco, D. Carriazo, S. Gutiérrez, C. Martín, V. Rives, Synthesis and Characterization of New Mg₂Al-Paratungstate Layered Double Hydroxides, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 375–384. doi:10.1021/ic0347790.
- [74] D. Carriazo, C. Martín, V. Rives, Thermal Evolution of a MgAl Hydrotalcite-Like Material Intercalated with Hexaniobate, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006 (2006) 4608–4615. doi:10.1002/ejic.200600580.
- [75] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186. doi:10.1016/j.clay.2017.12.021.
- [76] S. Saha, S. Ray, R. Acharya, T.K. Chatterjee, J. Chakraborty, Magnesium, zinc and calcium aluminium layered double hydroxide-drug nanohybrids: A comprehensive study, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 493–509. doi:10.1016/j.clay.2016.09.030.
- [77] C. Taviot-Guého, M. Halma, K. Charradi, C. Forano, C. Mousty, Structural and electrochemical characterization of metallo-porphyrins intercalated into ZnCr-layered double hydroxides: some evidence of dimer formation, *New J. Chem.* 35 (2011) 1898. doi:10.1039/c1nj20400a.
- [78] K.A.D. de Freitas Castro, F. Wypych, A. Antonangelo, K.M. Mantovani, A. Bail, G.M. Ucoski, K.J. Ciuffi, T.E. Cintra, S. Nakagaki, Selective oxidation catalysts obtained by immobilization of iron(III) porphyrins on thiosalicylic acid-modified Mg-Al layered double hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (2016) 374–383. doi:10.1016/j.jcis.2016.06.023.
- [79] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong, J.-S. Park, Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors, *Angew. Chemie Int. Ed.* 39 (2000) 4041–4045. doi:10.1002/1521-3773(20001117)39:22<4041::AID-ANIE4041>3.0.CO;2-C.
- [80] L. Palin, M. Milanesio, W. van Beek, E. Conterosito, Understanding the Ion Exchange Process in LDH Nanomaterials by Fast In Situ XRPD and PCA-Assisted Kinetic Analysis, *J. Nanomater.* 2019 (2019) 1–9. doi:10.1155/2019/4612493.
- [81] N. Chubar, R. Gilmour, V. Gerda, M. Mičušík, M. Omastova, K. Heister, P. Man, J. Fraissard, V. Zaitsev, Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability, *Adv. Colloid Interface Sci.* 245 (2017) 62–80. doi:10.1016/J.CIS.2017.04.013.
- [82] M.S. San Román, M.J. Holgado, C. Jaubertie, V. Rives, Synthesis, characterisation and delamination behaviour of lactate-intercalated Mg,Al-hydrotalcite-like compounds, *Solid*

- State Sci. 10 (2008) 1333–1341. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.01.026.
- [83] Q. Wang, X. Zhang, J. Zhu, Z. Guo, D. O'Hare, Preparation of stable dispersions of layered double hydroxides (LDHs) in nonpolar hydrocarbons: New routes to polyolefin/LDH nanocomposites, *Chem. Commun.* 48 (2012) 7450–7452. doi:10.1039/c2cc32708b.
- [84] M. Yang, O. McDermott, J.C. Buffet, D. O'Hare, Synthesis and characterisation of layered double hydroxide dispersions in organic solvents, *RSC Adv.* 4 (2014) 51676–51682. doi:10.1039/c4ra08505a.
- [85] J. Yu, Q. Wang, D. O'Hare, L. Sun, Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 5950–5974. doi:10.1039/C7CS00318H.
- [86] Q. Wang, J.P. Undrell, Y. Gao, G. Cai, J.C. Buffet, C.A. Wilkie, D. O'Hare, Synthesis of flame-retardant polypropylene/LDH-borate nanocomposites, *Macromolecules.* 46 (2013) 6145–6150. doi:10.1021/ma401133s.
- [87] F. Peng, D. Wang, H. Cao, X. Liu, Loading 5-Fluorouracil into calcined Mg/Al layered double hydroxide on AZ31 via memory effect, *Mater. Lett.* 213 (2018) 383–386. doi:10.1016/j.matlet.2017.11.007.
- [88] G. Mascolo, M.C. Mascolo, On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect,” *Microporous Mesoporous Mater.* 214 (2015) 246–248. doi:10.1016/j.micromeso.2015.03.024.
- [89] M.J. Mochane, S.I. Magagula, J.S. Sefadi, E.R. Sadiku, T.C. Mokhena, Morphology, Thermal Stability, and Flammability Properties of Polymer-Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: A Review, *Crystals.* 10 (2020) 612–638. doi:10.3390/cryst10070612.
- [90] J. Qu, L. Sha, C. Wu, Q. Zhang, Applications of mechanochemically prepared layered double hydroxides as adsorbents and catalysts: A mini-review, *Nanomaterials.* 9 (2019) 80. doi:10.3390/nano9010080.
- [91] S. Iguchi, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, Application of Layered Double Hydroxides (LDHs) in Photocatalysis, in: H. Yamashita, H. Li (Eds.), *Nanostructured Photocatal. Nanostructure Sci. Technol.*, Springer International Publishing, Switzerland, 2016: pp. 313–323. doi:10.1007/978-3-319-26079-2_18.
- [92] F. Giovannelli, M. Zaghrioui, C. Autret-Lambert, F. Delorme, A. Seron, T. Chartier, B. Pignon, Magnetic properties of Ni(II)-Mn(III) LDHs, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2012) 55–60. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.07.057.
- [93] J.A. Carrasco, G. Abellán, E. Coronado, Influence of morphology in the magnetic properties

- of layered double hydroxides, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 1187–1198. doi:10.1039/C7TC05569B.
- [94] M.C. Gastuche, G. Brown, M.M. Mortland, Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems, *Clay Miner.* 7 (1967) 177–192. doi:10.1180/claymin.1967.007.2.05.
- [95] W.T. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ionics.* 22 (1986) 135–141. doi:10.1016/0167-2738(86)90067-6.
- [96] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides, *J. Braz. Chem. Soc.* 11 (2000) 64–70. doi:10.1590/S0103-50532000000100012.
- [97] D.G. Evans, R.C.T. Slade, Structural aspects of layered double hydroxides, in: X. Duan, D.G. Evans (Eds.), *Layer. Double Hydroxides. Struct. Bond.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006: pp. 1–87. doi:10.1007/430_005.
- [98] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, X. Duan, Preparation of Layered Double Hydroxides, in: X. Duan, D.G. Evans (Eds.), *Layer. Double Hydroxides. Struct. Bond.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006: pp. 89–119. doi:10.1007/430_006.
- [99] Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4286–4291. doi:10.1021/cm020370h.
- [100] A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 452–459. doi:10.1016/j.clay.2011.01.008.
- [101] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1439–1446. doi:10.1002/(SICI)1099-0682(199810)1998:10<1439::AID-EJIC1439>3.0.CO;2-1.
- [102] P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, Uniform fast growth of hydrotalcite-like compounds, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 1961–1966. doi:10.1021/cg0506222.
- [103] S. Miyata, Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305–311. doi:10.1346/CCMN.1983.0310409.
- [104] B.R. Gevers, F.J.W.J. Labuschagné, Green Synthesis of Hydrocalumite (CaAl-OH-LDH) from Ca(OH)₂ and Al(OH)₃ and the Parameters That Influence Its Formation and Speciation, *Crystals.* 10 (2020) 672. doi:10.3390/cryst10080672.

- [105] H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion exchange, *J. Colloid Interface Sci.* 300 (2006) 648–654. doi:10.1016/j.jcis.2006.04.007.
- [106] F. Kooli, W. Jones, V. Rives, M.A. Ulibarri, An alternative route to polyoxometalate-exchanged layered double hydroxides: The use of ultrasound, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 27–29. doi:10.1023/A:1018580229611.
- [107] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: Assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4872–4880. doi:10.1021/ja0584471.
- [108] G. Carja, Y. Kameshima, A. Nakajima, C. Dranca, K. Okada, Nanosized silver–anionic clay matrix as nanostructured ensembles with antimicrobial activity, *Int. J. Antimicrob. Agents.* 34 (2009) 534–539. doi:10.1016/J.IJANTIMICAG.2009.08.008.
- [109] K. Chibwe, W. Jones, Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 926. doi:10.1039/c39890000926.
- [110] J. Pérez-Ramírez, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, On the stability of the thermally decomposed Co-Al hydrotalcite against retrotopotactic transformation, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1767–1775. doi:10.1016/S0025-5408(01)00657-2.
- [111] P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, Microwave-treated layered double hydroxides containing Ni²⁺ and Al³⁺: The effect of added Zn²⁺, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3784–3797. doi:10.1016/j.jssc.2006.08.010.
- [112] N.B. Allou, P. Saikia, A. Borah, R.L. Goswamee, Hybrid nanocomposites of layered double hydroxides: an update of their biological applications and future prospects, *Colloid Polym. Sci.* 295 (2017) 725–747. doi:10.1007/s00396-017-4047-3.
- [113] N. Adam, S.A.I.S.M. Ghazali, N.N. Dzulkifli, C.R.C. Hak, A. Abdullah, Review: Synthesis, Characterization and Studies on Controlled Release Properties of Layered Compound, *ASM Sci. J.* 14 (2021) 1–17. doi:10.32802/asmscj.2020.579.
- [114] M. Jitianu, M. Bălăsoiu, M. Zaharescu, A. Jitianu, A. Ivanov, Comparative study of sol-gel and coprecipitated Ni-Al hydrotalcites, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 453–457. doi:10.1023/A:1008703714841.
- [115] H. Xue, F. Wang, G.L. Li, P. Liu, Y.Q. Bai, K. Wang, Synthesis Method and its Influence Factors of Hydrotalcite-Like Compounds, *Adv. Mater. Res.* 690–693 (2013) 351–354. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.690-693.351.

- [116] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 229–247. doi:10.1016/S1387-1811(00)00197-9.
- [117] F.M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri, Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1546–1552. doi:10.1007/BF00542916.
- [118] F. Kovanda, D. Koloušek, Z. Cílová, V. Hulínský, Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions, *Appl. Clay Sci.* 28 (2005) 101–109. doi:10.1016/j.clay.2004.01.009.
- [119] S. Zadaviciute, K. Baltakys, A. Bankauskaite, The effect of microwave and hydrothermal treatments on the properties of hydrotalcite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 189–196. doi:10.1007/s10973-016-5593-5.
- [120] E.T. Thostenson, T.-W. Chou, Microwave processing: fundamentals and applications, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 30 (1999) 1055–1071. doi:10.1016/S1359-835X(99)00020-2.
- [121] Z. Jubri, M.Z. Hussein, A. Yahaya, Z. Zainal, The effect of microwave-assisted synthesis on the physico-chemical properties of pamoate-intercalated layered double hydroxide, *Nanosci. Methods.* 1 (2012) 152–163. doi:10.1080/17458080.2011.630036.
- [122] P. Benito, M. Herrero, F.M. Labajos, V. Rives, Effect of post-synthesis microwave-hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 218–227. doi:10.1016/j.clay.2009.11.051.
- [123] S. Komarneni, Q.H. Li, R. Roy, Microwave-hydrothermal processing of layered anion exchangers, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1866–1869. doi:10.1557/JMR.1996.0236.
- [124] S. Kannan, R. Vir Jasra, Microwave assisted rapid crystallization of Mg–M(III) hydrotalcite where M(III) = Al, Fe or Cr, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2311–2314. doi:10.1039/b004219f.
- [125] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures, *J. Catal.* 225 (2004) 316–326. doi:10.1016/j.jcat.2004.04.027.
- [126] M. Mohapi, J.S. Sefadi, M.J. Mochane, S.I. Magagula, K. Lebelo, Effect of LDHs and other clays on polymer composite in adsorptive removal of contaminants: A review, *Crystals.* 10 (2020) 1–39. doi:10.3390/cryst10110957.
- [127] E. V. Skorb, H. Möhwald, D. V. Andreeva, Effect of Cavitation Bubble Collapse on the

- Modification of Solids: Crystallization Aspects, *Langmuir*. 32 (2016) 11072–11085. doi:10.1021/acs.langmuir.6b02842.
- [128] M.N. Pahalagedara, M. Samaraweera, S. Dharmarathna, C.H. Kuo, L.R. Pahalagedara, J.A. Gascón, S.L. Suib, Removal of azo dyes: Intercalation into sonochemically synthesized nial layered double hydroxide, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 17801–17809. doi:10.1021/jp505260a.
- [129] M.A. Ulibarri, I. Pavlovic, M.C. Hermosín, J. Cornejo, Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 131–145. doi:10.1016/0169-1317(95)00020-5.
- [130] L. Santamaría, M.A. Vicente, S.A. Korili, A. Gil, Progress in the removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution using layered double hydroxides as adsorbents: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104577. doi:10.1016/j.jece.2020.104577.
- [131] V. Alonso-de-Linaje, M.C. Mangayayam, D.J. Tobler, V. Rives, R. Espinosa, K.N. Dalby, Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by hydrotalcites, *Environ. Technol. Innov.* 21 (2021) 101231. doi:10.1016/j.eti.2020.101231.
- [132] D. Carriazo, M. del Arco, C. Martín, V. Rives, A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI), *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 231–239. doi:10.1016/j.clay.2007.01.006.
- [133] W. Lv, Q. Mei, H. Fu, J. Xiao, M. Du, Q. Zheng, A general strategy for the synthesis of layered double hydroxide nanoscrolls on arbitrary substrates: Its formation and multifunction, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 19079–19090. doi:10.1039/c7ta05556k.
- [134] M. Zubair, M. Daud, G. McKay, F. Shehzad, M.A. Al-Harhi, Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 279–292. doi:10.1016/j.clay.2017.04.002.
- [135] K.H. Goh, T.T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Res.* 42 (2008) 1343–1368. doi:10.1016/j.watres.2007.10.043.
- [136] V. Alonso-de-Linaje, D.J. Tobler, R. Espinosa, V. Rives, N. Bovet, K.N. Dalby, Hydrotalcite stability during long-term exposure to natural environmental conditions, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 23801–23811. doi:10.1007/s11356-020-08460-6.
- [137] V. Alonso-de-Linaje, M.C. Mangayayam, D.J. Tobler, K.M. Dietmann, R. Espinosa, V. Rives, K.N. Dalby, Sorption of chlorinated hydrocarbons from synthetic and natural groundwater by organo-hydrotalcites: Towards their applications as remediation nanoparticles, *Chemosphere*. 236 (2019) 1–9. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124369.

- [138] K.M. Dietmann, T. Linke, M. Reischer, V. Rives, Fluorescing layered double hydroxides as tracer materials for particle injection during subsurface water remediation, *ChemEngineering*. 4 (2020) 1–22. doi:10.3390/chemengineering4030053.
- [139] K.M. Dietmann, T. Linke, M.D.N. Sánchez, J.L.P. Pavón, V. Rives, Layered double hydroxides with intercalated permanganate and peroxydisulphate anions for oxidative removal of chlorinated organic solvents contaminated water, *Minerals*. 10 (2020). doi:10.3390/min10050462.
- [140] K.M. Dietmann, T. Linke, R. Trujillano, V. Rives, Effect of chain length and functional group of organic anions on the retention ability of MgAl-layered double hydroxides for chlorinated organic solvents, *ChemEngineering*. 3 (2019) 1–19. doi:10.3390/chemengineering3040089.
- [141] A.U. Kura, M.Z. Hussein, S. Fakurazi, P. Arulselvan, Layered double hydroxide nanocomposite for drug delivery systems; bio-distribution, toxicity and drug activity enhancement, *Chem. Cent. J.* 8 (2014) 47. doi:10.1186/s13065-014-0047-2.
- [142] S. Hussein Al Ali, M. Nazrul-Hakim, M. Al-Qubaisi, M.Z. Hussein, Z. Zainal, S. Hussein Al Ali, M. Ismail, Controlled release and angiotensin-converting enzyme inhibition properties of an antihypertensive drug based on a perindopril erbumine-layered double hydroxide nanocomposite, *Int. J. Nanomedicine*. 7 (2012) 2129–2141. doi:10.2147/IJN.S30461.
- [143] V. Rives, M. Del Arco, C. Martín, Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review, *J. Control. Release*. 169 (2013) 28–39. doi:10.1016/j.jconrel.2013.03.034.
- [144] M. Del Arco, S. Gutiérrez, C. Martín, V. Rives, J. Rocha, Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID), *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3954–3962. doi:10.1016/j.jssc.2004.08.006.
- [145] M. del Arco, A. Fernández, C. Martín, V. Rives, Intercalation of mefenamic and meclofenamic acid anions in hydrotalcite-like matrixes, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 133–140. doi:10.1016/j.clay.2006.04.011.
- [146] M. Del Arco, A. Fernández, C. Martín, M.L. Sayalero, V. Rives, Solubility and release of fenamates intercalated in layered double hydroxides, *Clay Miner.* 43 (2008) 255–265. doi:10.1180/claymin.2008.043.2.08.
- [147] M. del Arco, A. Fernández, C. Martín, V. Rives, Release studies of different NSAIDs encapsulated in Mg,Al,Fe-hydrotalcites, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 538–544. doi:10.1016/j.clay.2008.06.014.

- [148] M. Del Arco, E. Cebadera, S. Gutiérrez, C. Martín, M.J. Montero, V. Rives, J. Rocha, M.A. Sevilla, Mg,Al layered double hydroxides with intercalated indomethacin: Synthesis, characterization, and pharmacological study, *J. Pharm. Sci.* 93 (2004) 1649–1658. doi:10.1002/jps.20054.
- [149] M. del Arco, A. Fernández, C. Martín, V. Rives, Solubility and release of fenbufen intercalated in Mg, Al and Mg, Al, Fe layered double hydroxides (LDH): The effect of Eudragit® S 100 covering, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 3002–3009. doi:10.1016/j.jssc.2010.10.017.
- [150] D. Carriazo, M. del Arco, C. Martín, C. Ramos, V. Rives, Influence of the inorganic matrix nature on the sustained release of naproxen, *Microporous Mesoporous Mater.* 130 (2010) 229–238. doi:10.1016/j.micromeso.2009.11.014.
- [151] M.S. San Román, M.J. Holgado, B. Salinas, V. Rives, Characterisation of Diclofenac, Ketoprofen or Chloramphenicol Succinate encapsulated in layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure, *Appl. Clay Sci.* 55 (2012) 158–163. doi:10.1016/j.clay.2011.11.010.
- [152] M.S. San Román, M.J. Holgado, B. Salinas, V. Rives, Drug release from layered double hydroxides and from their polylactic acid (PLA) nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 71 (2013) 1–7. doi:10.1016/j.clay.2012.10.014.
- [153] A.N. Ay, B. Zümreoglu-Karan, A. Temel, V. Rives, Bioinorganic Magnetic Core–Shell Nanocomposites Carrying Antiarthritic Agents: Intercalation of Ibuprofen and Glucuronic Acid into Mg–Al–Layered Double Hydroxides Supported on Magnesium Ferrite, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 8871–8877. doi:10.1021/ic901097a.
- [154] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review, *Appl. Clay Sci.* 88–89 (2014) 239–269. doi:10.1016/j.clay.2013.12.002.
- [155] S. Liu, X. Wu, Y. Lin, M. Li, D. Weng, Active oxygen-assisted NO-NO₂ recycling and decomposition of surface oxygenated species on diesel soot with Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalyst, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 407–415. doi:10.1016/S1872-2067(14)60004-8.
- [156] R. Rojas, M.C. Palena, A.F. Jimenez-Kairuz, R.H. Manzo, C.E. Giacomelli, Modeling drug release from a layered double hydroxide-ibuprofen complex, *Appl. Clay Sci.* 62–63 (2012) 15–20. doi:10.1016/j.clay.2012.04.004.
- [157] U. Costantino, V. Bugatti, G. Gorrasi, F. Montanari, M. Nocchetti, L. Tammaro, V. Vittoria, New polymeric composites based on poly(ϵ -caprolactone) and layered double hydroxides

- containing antimicrobial species, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 1 (2009) 668–677. doi:10.1021/am8001988.
- [158] B. Saifullah, M.Z. Hussein, Inorganic nanolayers: structure, preparation, and biomedical applications, *Int. J. Nanomedicine*. 10 (2015) 5609–5633. doi:10.2147/IJN.S72330.
- [159] C. Chen, P. Gunawan, X.W. Lou, R. Xu, Silver nanoparticles deposited layered double hydroxide nanoporous coatings with excellent antimicrobial activities, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 780–787. doi:10.1002/adfm.201102333.
- [160] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, P.P. Mohanty, Antibacterial actions of silver nanoparticles incorporated Zn-Al layered double hydroxide and its spinel, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 1124–1130. doi:10.1016/j.jece.2013.08.031.
- [161] C. Mousty, Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes - New trends, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 159–177. doi:10.1016/j.clay.2004.06.005.
- [162] S. Vial, C. Forano, D. Shan, C. Mousty, H. Barhoumi, C. Martelet, N. Jaffrezic, Nanohybrid-layered double hydroxides/urease materials: Synthesis and application to urea biosensors, *Mater. Sci. Eng. C*. 26 (2006) 387–393. doi:10.1016/j.msec.2005.10.069.
- [163] P. Tang, Y. Feng, D. Li, Synthesis and Applications of Layered Double Hydroxides Based Pigments, *Recent Pat. Nanotechnol.* 6 (2012) 193–199. doi:10.2174/187221012803531583.
- [164] M.E. Pérez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, F. Benito, V. Rives, Nickel-aluminum layered double hydroxides prepared via inverse micelles formation, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1593–1601. doi:10.1016/j.jssc.2009.03.005.
- [165] M. Gabrovska, D. Nikolova, M. Shopska, L. Bilyarska, R. Edreva-Kadjieva, D. Crişan, N. Stănică, M. Crişan, Ni–Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Ceramic Pigments, in: W.E. Lee, R. Gadow, V. Mitic, N. Obradovic (Eds.), *Proc. III Adv. Ceram. Appl. Conf.*, Atlantis Press, Paris, 2016: pp. 205–220. doi:10.2991/978-94-6239-157-4_15.
- [166] P.H. Holgado, M.J. Holgado, M.S. San Román, V. Rives, Ni-Fe mixed oxides prepared by calcination of layered double hydroxides: Potential pigments for the ceramic industry, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8451–8460. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.047.
- [167] Y. Arai, M. Ogawa, Preparation of Co-Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 601–604. doi:10.1016/j.clay.2008.04.011.
- [168] V. Rives, M.E. Pérez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, I. Nebot-Díaz, Development of a black ceramic pigment from non stoichiometric hydrotalcites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 975–

987. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.033.
- [169] D. Tichit, B. Coq, Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials, *CATTECH*. 7 (2003) 206–217. doi:10.1023/B:CATT.0000007166.65577.34.
- [170] B.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions, *Catal. Rev.* 43 (2001) 443–488. doi:10.1081/CR-120001809.
- [171] F. Basile, A. Vaccari, Applications of Hydrotalcite-Type Anionic Clays (Layered Double Hydroxides) in Catalysis, in: V. Rives (Ed.), *Layer. Double Hydroxides Present Futur.*, NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001: p. 323.
- [172] A. Monzón, E. Romeo, A.J. Marchi, Hydrogenation Catalysis by Mixed Oxides Prepared from LDHs, in: V. Rives (Ed.), *Layer. Double Hydroxides Present Futur.*, NOVA Science Publishers, Inc., New York, 2001: p. 367.
- [173] F. Wypych, K.G. Satyanarayana, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [174] D. Tichit, C. Gérardin, R. Durand, B. Coq, Layered double hydroxides: Precursors for multifunctional catalysts, *Top. Catal.* 39 (2006) 89–96. doi:10.1007/s11244-006-0041-6.
- [175] S. Kannan, Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms, *Catal. Surv. from Asia*. 10 (2006) 117–137. doi:10.1007/s10563-006-9012-y.
- [176] G. Centi, S. Perathoner, Catalysis by layered materials: A review, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 3–15. doi:10.1016/j.micromeso.2007.03.011.
- [177] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 139–150. doi:10.1016/j.clay.2011.02.007.
- [178] V. Rives, D. Carriazo, C. Martín, Heterogeneous Catalysis by Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides, in: A. Gil, S. Korili, R. Trujillano, M. Vicente (Eds.), *Pillared Clays Relat. Catal.*, Springer, New York, NY, 2010: pp. 319–397. doi:10.1007/978-1-4419-6670-4_12.
- [179] K. Kaneda, S. Ueno, T. Imanaka, E. Shimotsuma, Y. Nishiyama, Y. Ishii, Baeyer-Villiger Oxidation of Ketones Using Molecular Oxygen and Benzaldehyde in the Absence of Metal Catalysts, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 2915–2917. doi:10.1021/jo00090a001.
- [180] K. Kaneda, T. Yamashita, Heterogeneous Baeyer-Villiger oxidation of ketones using m-chloroperbenzoic acid catalyzed by hydrotalcites, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 4555–4558. doi:10.1016/0040-4039(96)00902-1.
- [181] K. Yamaguchi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, Heterogeneous N-oxidation of pyridines

- using a combined oxidant of hydrogen peroxide and nitriles catalysed by basic hydrotalcites, *New J. Chem.* 23 (1999) 799–801. doi:10.1039/a904446i.
- [182] V. Rives, O. Prieto, A. Dubey, S. Kannan, Synergistic effect in the hydroxylation of phenol over CoNiAl ternary hydrotalcites, *J. Catal.* 220 (2003) 161–171. doi:10.1016/S0021-9517(03)00245-8.
- [183] M.S. Alhumaimess, I. Hotan Alsohaimi, H.M.A. Hassan, M.Y. El-Sayed, M.S. Alshammari, O.F. Aldosari, H.M. Alshammari, M.M. Kamel, Synthesis of ionic liquid intercalated layered double hydroxides of magnesium and aluminum: A greener catalyst of Knoevenagel condensation, *J. Saudi Chem. Soc.* 24 (2020) 321–333. doi:10.1016/j.jscs.2020.01.006.
- [184] J.M. Rodilla, P.P. Neves, S. Pombal, V. Rives, R. Trujillano, D. Díez, Hydrotalcite catalysis for the synthesis of new chiral building blocks, *Nat. Prod. Res.* 30 (2016) 834–840. doi:10.1080/14786419.2015.1075525.
- [185] C.M. Jinesh, V. Rives, D. Carriazo, C.A. Antonyraj, S. Kannan, Influence of Copper on the Isomerization of Eugenol for as-Synthesized NiCuAl Ternary Hydrotalcites: An Understanding Through Physicochemical Study, *Catal. Letters.* 134 (2010) 337–342. doi:10.1007/s10562-009-0236-0.
- [186] A. Dubey, V. Rives, S. Kannan, Catalytic hydroxylation of phenol over ternary hydrotalcites containing Cu, Ni and Al, *J. Mol. Catal. A Chem.* 181 (2002) 151–160. doi:10.1016/S1381-1169(01)00360-0.
- [187] V. Rives, A. Dubey, S. Kannan, Synthesis, characterization and catalytic hydroxylation of phenol over CuCoAl ternary hydrotalcites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4826–4836. doi:10.1039/b103656b.
- [188] D. Carriazo, S. Lima, C. Martín, M. Pillinger, A.A. Valente, V. Rives, Metatungstate and tungstoniobate-containing LDHs: Preparation, characterisation and activity in epoxidation of cyclooctene, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 1872–1880. doi:10.1016/j.jpccs.2007.05.012.
- [189] D. Carriazo, C. Martín, V. Rives, A. Popescu, B. Cojocar, I. Mandache, V.I. Pârvulescu, Hydrotalcites composition as catalysts: Preparation and their behavior on epoxidation of two bicycloalkenes, *Microporous Mesoporous Mater.* 95 (2006) 39–47. doi:10.1016/j.micromeso.2006.05.004.
- [190] D. Tichit, M. Naciri Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 401–415. doi:10.1016/S0169-1317(98)00035-0.

- [191] M. Campanati, S. Franceschini, O. Piccolo, A. Vaccari, A. Zicmanis, Catalytic condensation of aromatic aldehydes with acetone on activated Mg-Al mixed oxides, *Catal. Commun.* 5 (2004) 145–150. doi:10.1016/j.catcom.2003.12.004.
- [192] C.N. Pérez, J.L.F. Monteiro, J.M.L. Nieto, C.A. Henriques, Influence of basic properties of Mg, Al-mixed oxides on their catalytic activity in Knoevenagel condensation between benzaldehyde and phenylsulfonylacetonitrile, *Quim. Nova.* 32 (2009) 2341–2346. doi:10.1590/S0100-40422009000900020.
- [193] D.P. Wagh, G.D. Yadav, Green synthesis of *A*-methylcinnamaldehyde via Claisen-Schmidt condensation of benzaldehyde with propanal over Mg–Zr mixed oxide supported on HMS, *Mol. Catal.* 459 (2018) 119–128. doi:10.1016/j.mcat.2018.08.014.
- [194] M.S. Hadnaiev-Kostić, A.J. Vulić, R.P. Marinković-Nedućin, A.D. Nikolić, B. Jović, Mg-Fe-mixed oxides derived from layered double hydroxides: A study of the surface properties, *J. Serbian Chem. Soc.* 76 (2011) 1661–1671. doi:10.2298/JSC110429149H.
- [195] E. Genty, J. Brunet, C. Poupin, S. Casale, S. Capelle, P. Massiani, S. Siffert, R. Cousin, Co-Al Mixed Oxides Prepared via LDH Route Using Microwaves or Ultrasound: Application for Catalytic Toluene Total Oxidation, *Catalysts.* 5 (2015) 851–867. doi:10.3390/catal5020851.
- [196] S. Blanco, S.R.G. Carrazán, V. Rives, Oxidative dehydrogenation of propane on Mg-V-Al mixed oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 342 (2008) 93–98. doi:10.1016/j.apcata.2008.03.002.
- [197] M.J. Holgado, V. Rives, M.S. San Román, Characterization of Ni-Mg-Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of *n*-butane and propene, *Appl. Catal. A Gen.* 214 (2001) 219–228. doi:10.1016/S0926-860X(01)00496-3.
- [198] V. Rives, F.M. Labajos, R. Trujillano, E. Romeo, C. Royo, A. Monzón, Acetylene hydrogenation on Ni-Al-Cr oxide catalysts: The role of added Zn, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 363–379. doi:10.1016/S0169-1317(98)00033-7.
- [199] A. Monzón, E. Romeo, C. Royo, R. Trujillano, F.M. Labajos, V. Rives, Use of hydrotalcites as catalytic precursors of multimetallic mixed oxides. Application in the hydrogenation of acetylene, *Appl. Catal. A Gen.* 185 (1999) 53–63. doi:10.1016/S0926-860X(99)00101-5.
- [200] M. Del Arco, S. Gutiérrez, C. Martín, V. Rives, FTIR study of isopropanol reactivity on calcined layered double hydroxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 119–126. doi:10.1039/b007282f.
- [201] D. Carriazo, M. Del Arco, E. García-López, G. Marc, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, Zn,Al hydrotalcites calcined at different temperatures: Preparation, characterization and

- photocatalytic activity in gas-solid regime, *J. Mol. Catal. A Chem.* 342–343 (2011) 83–90. doi:10.1016/j.molcata.2011.04.015.
- [202] F. Kooli, C. Martín, V. Rives, FT-IR spectroscopy study of surface acidity and 2-propanol decomposition on mixed oxides obtained upon calcination of layered double hydroxides, *Langmuir*. 13 (1997) 2303–2306. doi:10.1021/la960583j.
- [203] R. Trujillano, C. Nájera, V. Rives, Activity in the Photodegradation of 4-Nitrophenol of a Zn,Al Hydrotalcite-Like Solid and the Derived Alumina-Supported ZnO, *Catalysts*. 10 (2020) 702. doi:10.3390/catal10060702.
- [204] K. Karásková, L. Obalová, K. Jiráťová, F. Kovanda, Effect of promoters in Co-Mn-Al mixed oxide catalyst on N₂O decomposition, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 480–487. doi:10.1016/j.cej.2010.03.058.
- [205] K. Karásková, K. Pacultová, K. Jiráťová, D. Fridrichová, M. Koštejn, L. Obalová, K-Modified Co–Mn–Al Mixed Oxide—Effect of Calcination Temperature on N₂O Conversion in the Presence of H₂O and NO_x, *Catalysts*. 10 (2020) 1134. doi:10.3390/catal10101134.
- [206] K.M. Lee, W.Y. Lee, Partial oxidation of methane to syngas over calcined Ni-Mg/Al layered double hydroxides, *Catal. Letters*. 83 (2002) 65–70. doi:10.1023/A:1020609632354.
- [207] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, F.M. Labajos, V. Rives, V. Rosetti, A. Vaccari, Microwave-assisted catalysts for the CPO of methane, in: E.M. Gaigneaux, M. Devillers, D.E. De Vos, S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens, P. Ruiz (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier B.V, 2006: pp. 761–768. doi:10.1016/S0167-2991(06)80978-X.
- [208] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase, K. Takehira, CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydrotalcite-like precursors, *Catal. Letters*. 73 (2001) 21–26. doi:10.1023/A:1009066017469.
- [209] P.H. Ho, G.S. de Luna, S. Angelucci, A. Canciani, W. Jones, D. Decarolis, F. Ospitali, E.R. Aguado, E. Rodríguez-Castellón, G. Fornasari, A. Vaccari, A.M. Beale, P. Benito, Understanding structure-activity relationships in highly active La promoted Ni catalysts for CO₂ methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 278 (2020) 119256. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119256.
- [210] S. Abedi, M. Abdouss, A review of clay-supported Ziegler-Natta catalysts for production of polyolefin/clay nanocomposites through in situ polymerization, *Appl. Catal. A Gen.* 475 (2014) 386–409. doi:10.1016/j.apcata.2014.01.028.
- [211] A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Márquez, A. Corma, Denitrification of natural water on

- supported Pd/Cu catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 41 (2003) 3–13. doi:10.1016/S0926-3373(02)00203-5.
- [212] Z. Gandao, B. Coq, L. Charles de Ménorval, D. Tichit, Comparative behaviour of extremely dispersed Pt/Mg(Al)O and Pt/Al₂O₃ for the chemisorption of hydrogen, CO and CO₂, *Appl. Catal. A Gen.* 147 (1996) 395–406. doi:10.1016/S0926-860X(96)00202-5.
- [213] T.J. Pinnavaia, M. Rameswaran, E.D. Dimotakis, E.P. Giannelis, E.G. Rightor, Carbon monoxide hydrogenation selectivity of catalysts derived from ruthenium clusters on acidic pillared clay and basic layered double-hydroxide supports, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 87 (1989) 227–237. doi:10.1039/DC9898700227.
- [214] R. Kalouskova, M. Novotna, Z. Vymazal, Investigation of thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by lead stearate and its combination with synthetic hydrotalcite, *Polym. Degrad. Stab.* 85 (2004) 903–909. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.008.
- [215] X. Wang, Q. Zhang, Effect of hydrotalcite on the thermal stability, mechanical properties, rheology and flame retardance of poly(vinyl chloride), *Polym. Int.* 53 (2004) 698–707. doi:10.1002/pi.1482.
- [216] J.-H. Yang, W. Zhang, H. Ryu, J.-H. Lee, D.-H. Park, J.Y. Choi, A. Vinu, A.A. Elzatahry, J.-H. Choy, Influence of anionic surface modifiers on the thermal stability and mechanical properties of layered double hydroxide/polypropylene nanocomposites, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 22730–22738. doi:10.1039/C5TA06271C.
- [217] P.S. Khobragade, D.P. Hansora, J.B. Naik, J. Njuguna, S. Mishra, Effect of multilayered nanostructures on the physico-mechanical properties of ethylene vinyl acetate-based hybrid nanocomposites, *Polym. Compos.* 39 (2018) 3519–3527. doi:10.1002/pc.24371.
- [218] L. Tamaro, A. Di Salle, A. Calarco, I. De Luca, F. Riccitiello, G. Peluso, V. Vittoria, A. Sorrentino, Multifunctional Bioactive Resin for Dental Restorative Materials, *Polymers.* 12 (2020) 332. doi:10.3390/polym12020332.
- [219] C.M.C. Pereira, M. Herrero, F.M. Labajos, A.T. Marques, V. Rives, Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 939–946. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.009.
- [220] K. Zhu, Y. Gao, X. Tan, C. Chen, Polyaniline-Modified Mg/Al Layered Double Hydroxide Composites and Their Application in Efficient Removal of Cr(VI), *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 4361–4369. doi:10.1021/acssuschemeng.6b00922.
- [221] B. Magagula, N. Nhlapo, W.W. Focke, Mn₂Al-LDH- and Co₂Al-LDH-stearate as

- photodegradants for LDPE film, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 947–954. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2009.03.007.
- [222] W. Chen, B. Qu, LLDPE/ZnAl LDH-exfoliated nanocomposites: Effects of nanolayers on thermal and mechanical properties, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1705–1710. doi:10.1039/b401790k.
- [223] P.A. Devane, J.G. Horne, A. Ashmore, J. Mutimer, W. Kim, J. Stanley, Highly Cross-Linked Polyethylene Reduces Wear and Revision Rates in Total Hip Arthroplasty, *J. Bone Jt. Surg.* 99 (2017) 1703–1714. doi:10.2106/JBJS.16.00878.
- [224] P.G. Morones, E.N. Cabrera Álvarez, I.S. Nieves, M.G. Neira Velázquez, E.H. Hernández, D.I. Sánchez Martínez, H.A.F. Florido, C.C. Gordillo, J.G. Rivera, J.F.H. Gámez, Graphite effect on the mechanical and fire-retardant performance of low-density polyethylene and ethylene-vinyl-acetate foam composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 1–12. doi:10.1002/app.50892.
- [225] Y.K. Kim, The use of polyolefins in industrial and medical applications, in: S.C.O. Ugbolue (Ed.), *Polyolefin Fibres*, 2nd ed., Elsevier, 2017: pp. 135–155. doi:10.1016/B978-0-08-101132-4.00005-9.
- [226] B. Manjula, A.B. Reddy, E.R. Sadiku, V. Sivanjineyulu, G.F. Molelekwa, J. Jayaramudu, K. Raj Kumar, Use of polyolefins in hygienic applications, in: S.C.O. Ugbolue (Ed.), *Polyolefin Fibres*, 2nd ed., Elsevier, 2017: pp. 539–560. doi:10.1016/B978-0-08-101132-4.00018-7.
- [227] Á. Cea Soriano, *Influencia de la temperatura y la velocidad de sollicitación en las propiedades mecánicas de copolímeros etileno-propileno*, Universidad Rey Juan Carlos, 2008.
- [228] V.E. Contreras Azcárate, *Optimización del espumado de Polipropileno en inyección para aplicaciones en automoción basada en diseño de experimentos*, Universidad de Valladolid, 2013.
- [229] J.K. Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications. A Concise Guide to Industrial Polymers*, William Andrew, 2005.
- [230] C.A. Guerrero Salazar, V.A. González González, Algunas aplicaciones de los plásticos en las industrias del empaque y automotriz, *Ingenierías.* 5 (2002) 40–45.
- [231] B. Krause, L. Kroschwald, P. Pötschke, The Influence of the Blend Ratio in PA6/PA66/MWCNT Blend Composites on the Electrical and Thermal Properties, *Polymers.* 11 (2019) 122. doi:10.3390/polym11010122.
- [232] Moncada E, *Nanotecnología, aplicaciones en embalajes para alimentos y productos*

- farmacéuticos, *Vitae, Rev. La Fac. Química Farm.* 14 (2007) 114–120.
- [233] S. Barik, L. Behera, S.K. Badamali, Assessment of thermal and antimicrobial properties of PAN/Zn-Al layered double hydroxide nanocomposites, *Compos. Interfaces.* 24 (2016) 579–591. doi:10.1080/09276440.2017.1245024.
- [234] S. Barik, S.K. Badamali, L. Behera, P.K. Jena, Mg–Al LDH reinforced PMMA nanocomposites: a potential material for packaging industry, *Compos. Interfaces.* 25 (2018) 369–380. doi:10.1080/09276440.2018.1439628.
- [235] M. Herrero, S. Martínez-Gallegos, F.M. Labajos, V. Rives, Layered double hydroxide/polyethylene terephthalate nanocomposites. Influence of the intercalated LDH anion and the type of polymerization heating method, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2862–2869. doi:10.1016/j.jssc.2011.08.017.
- [236] M. Ardanuy Raso, *Síntesis y Caracterización De Nanocompuestos de poliolefinas e Hidróxidos Dobles Laminares*, Universidad Politécnica de Cataluña, 2007.
- [237] B. Nagendra, K. Mohan, E.B. Gowd, Polypropylene/Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: Influence of LDH Particle Size on the Crystallization Behavior of Polypropylene, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 12399–12410. doi:10.1021/am5075826.
- [238] E.P. Giannelis, Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Adv. Mater.* 8 (1996) 29–35. doi:10.1002/adma.19960080104.
- [239] S. Naseem, S. Wießner, I. Kühnert, A. Leuteritz, Layered Double Hydroxide (MgFeAl-LDH)-Based Polypropylene (PP) Nanocomposite: Mechanical Properties and Thermal Degradation, *Polymers.* 13 (2021) 3452. doi:10.3390/polym13193452.
- [240] B. Kutlu, J. Meinel, A. Leuteritz, H. Brüning, G. Heinrich, Melt-spinning of LDH/HDPE nanocomposites, *Polymer.* 54 (2013) 5712–5718. doi:10.1016/j.polymer.2013.08.015.
- [241] M.C. Elizondo, J.V. Baudrit, A.C. Gallo, Uso de nanomateriales en polímeros para la obtención de bioempaques en aplicaciones alimentarias, *Rev. La Soc. Química Del Perú.* 77 (2011) 292–306.
- [242] C.M. Becker, A.D. Gabbardo, F. Wypych, S.C. Amico, Mechanical and flame-retardant properties of epoxy/Mg-Al LDH composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 196–202. doi:10.1016/j.compositesa.2010.11.005.
- [243] N. Karak, *Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*, in: N. Karak (Ed.), *Nanomater. Polym. Nanocomposites Raw Mater. to Appl.*, Elsevier, 2019: pp. 1–45. doi:10.1016/B978-0-12-814615-6.00001-1.

- [244] Q. Wang, X. Zhang, C.J. Wang, J. Zhu, Z. Guo, D. O'Hare, Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19113. doi:10.1039/c2jm33493c.
- [245] T. Nogueira, R. Botan, F. Wypych, L. Lona, Study of thermal and mechanical properties of PMMA/LDHs nanocomposites obtained by in situ bulk polymerization, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 1025–1030. doi:10.1016/j.compositesa.2011.04.006.
- [246] C.H. Tseng, H. Bin Hsueh, C.Y. Chen, Effect of reactive layered double hydroxides on the thermal and mechanical properties of LDHs/epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 2350–2362. doi:10.1016/j.compscitech.2007.01.011.
- [247] M.S. Zoromba, M.A. Nour, H.E. Eltamimy, S.A. Abd El-Maksoud, Effect of modified layered double hydroxide on the flammability and mechanical properties of polypropylene, *Sci. Eng. Compos. Mater.* 25 (2018) 101–108. doi:10.1515/secm-2016-0050.
- [248] M. Hajibeygi, M. Shabanian, H.A. Khonakdar, Zn-AL LDH reinforced nanocomposites based on new polyamide containing imide group: From synthesis to properties, *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 256–264. doi:10.1016/j.clay.2015.06.008.
- [249] F.R. Costa, B.K. Satapathy, U. Wagenknecht, R. Weidisch, G. Heinrich, Morphology and fracture behaviour of polyethylene/Mg–Al layered double hydroxide (LDH) nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 2140–2152. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.04.005.
- [250] S.P. Lonkar, S. Therias, F. Leroux, J.L. Gardette, R.P. Singh, Influence of reactive compatibilization on the structure and properties of PP/LDH nanocomposites, *Polym. Int.* 60 (2011) 1688–1696. doi:10.1002/pi.3129.
- [251] K. Kakati, G. Pugazhenthii, P.K. Iyer, Effect of Organomodified Ni-Al Layered Double Hydroxide (OLDH) on the Properties of Polypropylene (PP)/LDH Nanocomposites, *Int. J. Polym. Mater.* 61 (2012) 931–948. doi:10.1080/00914037.2011.610060.
- [252] R. Botan, I.F. Pinheiro, F. V. Ferreira, L.M.F. Lona, Correlation between water absorption and mechanical properties of polyamide 6 filled with layered double hydroxides (LDH), *Mater. Res. Express.* 5 (2018) 065004. doi:10.1088/2053-1591/aac680.
- [253] S. Elbasuney, Surface engineering of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles for polymer flame retardancy, *Powder Technol.* 277 (2015) 63–73. doi:10.1016/j.powtec.2015.02.044.
- [254] W. Chen, B. Qu, Structural characteristics and thermal properties of PE-g-MA/MgAl-LDH exfoliation nanocomposites synthesized by solution intercalation, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3208–3213. doi:10.1021/cm030044h.
- [255] N. Muksing, R. Magaraphan, S. Coiai, E. Passaglia, Effect of surfactant alkyl chain length

- on the dispersion, and thermal and dynamic mechanical properties of LDPE/organo-LDH composites, *Express Polym. Lett.* 5 (2011) 428–448. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.42.
- [256] X. Wang, Y. Spörer, A. Leuteritz, I. Kuehnert, U. Wagenknecht, G. Heinrich, D.-Y. Wang, Comparative study of the synergistic effect of binary and ternary LDH with intumescent flame retardant on the properties of polypropylene composites, *RSC Adv.* 5 (2015) 78979–78985. doi:10.1039/C5RA15565G.
- [257] Y. Shi, F. Chen, J. Yang, M. Zhong, Crystallinity and thermal stability of LDH/polypropylene nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 87–91. doi:10.1016/j.clay.2010.07.007.
- [258] M. Ardanuy, J.I. Velasco, Mg–Al Layered double hydroxide nanoparticles, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 341–347. doi:10.1016/j.clay.2010.12.024.
- [259] D.-Y. Wang, A. Leuteritz, B. Kutlu, M.A. Der Landwehr, D. Jehnichen, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Preparation and investigation of the combustion behavior of polypropylene/organo-modified MgAl-LDH micro-nanocomposite, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3497–3501. doi:10.1016/j.jallcom.2010.12.138.
- [260] S. Coiai, E. Passaglia, A. Hermann, S. Augier, D. Pratelli, R.C. Steller, The influence of the compatibilizer on the morphology and thermal properties of polypropylene-layered double hydroxide composites, *Polym. Compos.* 16 (2009) 744–754. doi:10.1002/pc.20857.
- [261] L. Du, B. Qu, M. Zhang, Thermal properties and combustion characterization of nylon 6/MgAl-LDH nanocomposites via organic modification and melt intercalation, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 497–502. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.001.
- [262] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Hussein, Synthesis and Optimization of Electric Conductivity and Thermal Diffusivity of Zinc-Aluminum Hydroxide (Zn-Al-NO₃-LDH) Prepared at Different pH Values, *Mater. Today Proc.* 3 (2016) 130–144. doi:10.1016/j.matpr.2016.01.044.
- [263] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Bin Hussein, A. Zakaria, In situ dielectric measurements of Zn-Al layered double hydroxide with anionic nitrate ions, *Solid State Sci.* 14 (2012) 1196–1202. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.06.007.
- [264] A. Abd Elbary, M. Tammam, N. Aljuraide, Swelling and electrical properties of LLDPE reinforced by SWCNTs nanocomposites for radiation and sensors applications, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 35 (2022) 416–446. doi:10.1177/0892705719879209.
- [265] J.O.D. Williams, G.A. Solan, J. Xu, J. Allen, R.C. Harris, V.M. Timmermann, Investigating Branched Polyethylene Sensors for Applications in Prosthetics, *Macromol. Chem. Phys.* 222 (2021) 2100206. doi:10.1002/macp.202100206.

- [266] A. Schönhals, H. Goering, F.R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Dielectric properties of nanocomposites based on polyethylene and layered double hydroxide, *Macromolecules*. 42 (2009) 4165–4174. doi:10.1021/ma900077w.
- [267] S. Espinosa Diaz, Evaluación del hidróxido de doble capa (CaAl-LDH-NO₃) para la adsorción de sulfatos presentes en residuos de construcción y demolición (RCD), Universidad de Valladolid, 2016.
- [268] G. Gorrasi, A. Sorrentino, Layered double hydroxide polymer nanocomposites for food-packaging applications, in: S. Thomas, S. Daniel (Eds.), *Layer. Double Hydroxide Polym. Nanocomposites*, Elsevier, 2020: pp. 743–779. doi:10.1016/B978-0-08-101903-0.00018-0.
- [269] J. Xie, K. Zhang, Q. Zhao, Q. Wang, J. Xu, Large-scale fabrication of linear low density polyethylene/layered double hydroxides composite films with enhanced heat retention, thermal, mechanical, optical and water vapor barrier properties, *J. Solid State Chem.* 243 (2016) 62–69. doi:10.1016/j.jssc.2016.08.010.
- [270] A. Sorrentino, G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, U. Costantino, F. Marmottini, F. Padella, Incorporation of Mg–Al hydrotalcite into a biodegradable Poly(ε-caprolactone) by high energy ball milling, *Polymer*. 46 (2005) 1601–1608. doi:10.1016/j.polymer.2004.12.018.
- [271] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.P. Boilot, Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1969–1994. doi:10.1002/adma.200300389.
- [272] L. Ye, Q. Wu, Effects of an intercalating agent on the morphology and thermal and flame-retardant properties of low-density polyethylene/layered double hydroxide nanocomposites prepared by melt intercalation, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 316–323. doi:10.1002/app.33770.
- [273] S. Naseem, S.P. Lonkar, A. Leuteritz, F.J.W.J. Labuschagné, Different transition metal combinations of LDH systems and their organic modifications as UV protecting materials for polypropylene (PP), *RSC Adv.* 8 (2018) 29789–29796. doi:10.1039/c8ra05447a.
- [274] D.-Y. Wang, A. Das, A. Leuteritz, R. Boldt, L. Häußler, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Thermal degradation behaviors of a novel nanocomposite based on polypropylene and Co–Al layered double hydroxide, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 285–290. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.003.
- [275] N.A.G. Gomez, F. Wypych, Nanocomposites of polyethylene and ternary (Mg+Zn/Al) layered double hydroxide modified with an organic UV absorber, *J. Polym. Res.* 26 (2019) 203. doi:10.1007/s10965-019-1868-4.

- [276] J. Zhang, W. Wei, Y. Sun, Fluorine-modified mesoporous Ni-Mg-Al mixed oxides for partial oxidation of methane, *Catal. Letters*. 135 (2010) 321–329. doi:10.1007/s10562-010-0268-5.
- [277] K. Liu, Y. Xu, Z. Yao, H.N. Miras, Y.F. Song, Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides as Efficient and Recyclable Bifunctional Catalysts for Cascade Reactions, *ChemCatChem*. 8 (2016) 929–937. doi:10.1002/cctc.201501365.
- [278] Y. Xu, C. Cheng, S. Du, J. Yang, B. Yu, J. Luo, W. Yin, E. Li, S. Dong, P. Ye, X. Duan, Contacts between Two- and Three-Dimensional Materials: Ohmic, Schottky, and p-n Heterojunctions, *ACS Nano*. 10 (2016) 4895–4919. doi:10.1021/acs.nano.6b01842.
- [279] K. Takehira, Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application –, *Appl. Clay Sci*. 136 (2017) 112–141. doi:10.1016/j.clay.2016.11.012.
- [280] Y. Liu, D. Deng, X. Bao, Catalysis for Selected C1 Chemistry, *Chem*. 6 (2020) 2497–2514. doi:10.1016/j.chempr.2020.08.026.
- [281] J. Shan, M. Li, L.F. Allard, S. Lee, M. Flytzani-Stephanopoulos, Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts, *Nature*. 551 (2017) 605–608. doi:10.1038/nature24640.
- [282] H. Liu, D. He, Recent Progress on Ni-Based Catalysts in Partial Oxidation of Methane to Syngas, *Catal. Surv. from Asia*. 16 (2012) 53–61. doi:10.1007/s10563-012-9133-4.
- [283] L.S. Neiva, L. Gama, A study on the characteristics of the reforming of methane: a review, *Brazilian J. Pet. Gas*. 4 (2010) 119–127. doi:10.5419/bjpg2010-0013.
- [284] J.-M. Wei, B.-Q. Xu, J.-L. Li, Z.-X. Cheng, Q.-M. Zhu, Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by CO₂ reforming of methane, *Appl. Catal. A Gen*. 196 (2000) L167–L172. doi:10.1016/S0926-860X(99)00504-9.
- [285] R. Craciun, W. Daniell, H. Knözinger, The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming, *Appl. Catal. A Gen*. 230 (2002) 153–168. doi:10.1016/S0926-860X(01)01003-1.
- [286] C. Elmasides, X.E. Verykios, Mechanistic Study of Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Modified Ru/TiO₂ Catalyst, *J. Catal*. 203 (2001) 477–486. doi:10.1006/jcat.2001.3342.
- [287] Z.J. Zhang, Q. Wang, Y.Q. Zhu, X.Y. Chen, Nanoporous graphitic carbon materials: Systematic incorporation of p-/m-/o-nitroaniline as effective redox additives for largely improving the capacitive performance, *Carbon N. Y.* 100 (2016) 564–577.

- doi:10.1016/j.carbon.2016.01.046.
- [288] F. Micheli, M. Sciarra, C. Courson, K. Gallucci, Catalytic steam methane reforming enhanced by CO₂ capture on CaO based bi-functional compounds, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 1014–1025. doi:10.1016/j.jechem.2017.09.001.
- [289] Q. Liu, J. Gao, F. Gu, X. Lu, Y. Liu, H. Li, Z. Zhong, B. Liu, G. Xu, F. Su, One-pot synthesis of ordered mesoporous Ni–V–Al catalysts for CO methanation, *J. Catal.* 326 (2015) 127–138. doi:10.1016/j.jcat.2015.04.003.
- [290] E. Kok, J. Scott, N. Cant, D. Trimm, The impact of ruthenium, lanthanum and activation conditions on the methanation activity of alumina-supported cobalt catalysts, *Catal. Today.* 164 (2011) 297–301. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.011.
- [291] M. Thema, F. Bauer, M. Sterner, Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 112 (2019) 775–787. doi:10.1016/j.rser.2019.06.030.
- [292] X. Zhu, Y. Shi, N. Cai, CO₂ residual concentration of potassium-promoted hydrotalcite for deep CO/CO₂ purification in H₂-rich gas, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 956–964. doi:10.1016/j.jechem.2017.06.006.
- [293] A. Cruz-Hernández, J.A. Mendoza-Nieto, H. Pfeiffer, NiO–CaO materials as promising catalysts for hydrogen production through carbon dioxide capture and subsequent dry methane reforming, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 942–947. doi:10.1016/j.jechem.2017.07.002.
- [294] W. Gao, T. Zhou, Y. Gao, B. Louis, D. O'Hare, Q. Wang, Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO₂ capture: A review, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 830–838. doi:10.1016/j.jechem.2017.06.005.
- [295] L. Jin, T. Xie, B. Ma, Y. Li, H. Hu, Preparation of carbon-Ni/MgO-Al₂O₃ composite catalysts for CO₂ reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 5047–5055. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.130.
- [296] P. Li, M. Zhu, Z. Tian, Y. Han, Y. Zhang, T. Zhou, L. Kang, J. Dan, X. Guo, F. Yu, Q. Wang, B. Dai, Two-Dimensional Layered Double Hydroxide Derived from Vermiculite Waste Water Supported Highly Dispersed Ni Nanoparticles for CO Methanation, *Catalysts.* 7 (2017) 79. doi:10.3390/catal7030079.
- [297] H. Habazaki, M. Yamasaki, B.-P. Zhang, A. Kawashima, S. Kohno, T. Takai, K. Hashimoto, Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys, *Appl. Catal. A Gen.* 172 (1998) 131–140. doi:10.1016/S0926-860X(98)00121-5.

- [298] M. Zhang, P. Li, M. Zhu, Z. Tian, J. Dan, J. Li, B. Dai, F. Yu, Ultralow-weight loading Ni catalyst supported on two-dimensional vermiculite for carbon monoxide methanation, *Chinese J. Chem. Eng.* 26 (2018) 1873–1878. doi:10.1016/j.cjche.2017.10.024.
- [299] B. Dai, B. Wen, M. Zhu, L. Kang, F. Yu, Nickel catalysts supported on amino-functionalized MCM-41 for syngas methanation, *RSC Adv.* 6 (2016) 66957–66962. doi:10.1039/C6RA07451K.
- [300] P. Li, M. Zhu, J. Dan, L. Kang, L. Lai, X. Cai, J. Zhang, F. Yu, Z. Tian, B. Dai, Two-dimensional porous SiO₂ nanomesh supported high dispersed Ni nanoparticles for CO methanation, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 774–780. doi:10.1016/j.cej.2017.06.010.
- [301] R.P. Ye, W. Gong, Z. Sun, Q. Sheng, X. Shi, T. Wang, Y. Yao, J.J. Razink, L. Lin, Z. Zhou, H. Adidharma, J. Tang, M. Fan, Y.G. Yao, Enhanced stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ methanation: Derived from nickel phyllosilicate with strong metal-support interactions, *Energy*. 188 (2019) 116059. doi:10.1016/j.energy.2019.116059.
- [302] A.S.A. Al-Fatish, A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha, M.A. Soliman, M.R.H. Siddiqui, A.E. Abasaheed, Coke formation during CO₂ reforming of CH₄ over alumina-supported nickel catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 364 (2009) 150–155. doi:10.1016/j.apcata.2009.05.043.
- [303] J.R. Rostrup-Nielsen, K. Pedersen, J. Sehested, High temperature methanation Sintering and structure sensitivity, *Appl. Catal. A Gen.* 330 (2007) 134–138. doi:10.1016/j.apcata.2007.07.015.
- [304] K.K. Mohaideen, W. Kim, K.Y. Koo, W.L. Yoon, Highly dispersed Ni particles on Ru/NiAl catalyst derived from layered double hydroxide for selective CO methanation, *Catal. Commun.* 60 (2015) 8–13. doi:10.1016/j.catcom.2014.10.034.
- [305] P. Li, F. Yu, N. Altaf, M. Zhu, J. Li, B. Dai, Q. Wang, Two-Dimensional Layered Double Hydroxides for Reactions of Methanation and Methane Reforming in C1 Chemistry, *Materials*. 11 (2018) 221. doi:10.3390/ma11020221.
- [306] L. Bian, W. Wang, R. Xia, Z. Li, Ni-based catalyst derived from Ni/Al hydrotalcite-like compounds by the urea hydrolysis method for CO methanation, *RSC Adv.* 6 (2016) 677–686. doi:10.1039/C5RA19748A.
- [307] J. Rathouský, G. Schulz-Ekloff, J. Stárek, A. Zukal, Supported nickel catalyst from hydroxycarbonate of nickel and aluminium, *Chem. Eng. Technol.* 17 (1994) 41–46. doi:10.1002/ceat.270170107.
- [308] Z. Li, L. Bian, Q. Zhu, W. Wang, Ni-based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds and its activity in the methanation of carbon monoxide, *Kinet. Catal.* 55 (2014)

- 217–223. doi:10.1134/S0023158414020049.
- [309] K.K. Mohaideen, W. Kim, K.Y. Koo, W.L. Yoon, Highly dispersed Ni particles on Ru/NiAl catalyst derived from layered double hydroxide for selective CO methanation, *Catal. Commun.* 60 (2015) 8–13. doi:10.1016/j.catcom.2014.10.034.
- [310] S. Abate, K. Barbera, E. Giglio, F. Deorsola, S. Bensaid, S. Perathoner, R. Pirone, G. Centi, Synthesis, Characterization, and Activity Pattern of Ni–Al Hydrotalcite Catalysts in CO₂ Methanation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8299–8308. doi:10.1021/acs.iecr.6b01581.
- [311] M. Gabrovská, R. Edreva-Kardjieva, D. Crişan, P. Tzvetkov, M. Shopska, I. Shtereva, Ni–Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation, *React. Kinet. Mech. Catal.* 105 (2012) 79–99. doi:10.1007/s11144-011-0378-0.
- [312] N. Bette, J. Thielemann, M. Schreiner, F. Mertens, Methanation of CO₂ over a (Mg,Al)O_x Supported Nickel Catalyst Derived from a (Ni,Mg,Al)-Hydrotalcite-like Precursor, *ChemCatChem*. 8 (2016) 2903–2906. doi:10.1002/cctc.201600469.
- [313] M.T. Fan, K.P. Miao, J.D. Lin, H. Bin Zhang, D.W. Liao, Mg–Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 682–688. doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.098.
- [314] D. Wierzbicki, M. Motak, T. Grzybek, M.E. Gálvez, P. Da Costa, The influence of lanthanum incorporation method on the performance of nickel-containing hydrotalcite-derived catalysts in CO₂ methanation reaction, *Catal. Today*. 307 (2018) 205–211. doi:10.1016/j.cattod.2017.04.020.
- [315] D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, M.E. Gálvez, P. Da Costa, Novel Ni–La-hydrotalcite derived catalysts for CO₂ methanation, *Catal. Commun.* 83 (2016) 5–8. doi:10.1016/j.catcom.2016.04.021.
- [316] M. Nizio, R. Benrabbah, M. Krzak, R. Debek, M. Motak, S. Cavadias, M.E. Gálvez, P. Da Costa, Low temperature hybrid plasma-catalytic methanation over Ni–Ce–Zr hydrotalcite-derived catalysts, *Catal. Commun.* 83 (2016) 14–17. doi:10.1016/j.catcom.2016.04.023.
- [317] J. Ren, S. Ouyang, H. Xu, X. Meng, T. Wang, D. Wang, J. Ye, Targeting Activation of CO₂ and H₂ over Ru-Loaded Ultrathin Layered Double Hydroxides to Achieve Efficient Photothermal CO₂ Methanation in Flow-Type System, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601657. doi:10.1002/aenm.201601657.
- [318] M.F. Mark, W.F. Maier, CO₂-reforming of methane on supported Rh and Ir catalysts, *J. Catal.* 164 (1996) 122–130. doi:10.1006/jcat.1996.0368.
- [319] A. Erdöhelyi, J. Cserényi, F. Solymosi, Activation of CH₄ and its reaction with CO₂ over

- supported Rh catalysts, *J. Catal.* 141 (1993) 287–299. doi:10.1006/jcat.1993.1136.
- [320] F. Solymosi, G. Kutsfán, A. Erdöhelyi, Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals, *Catal. Letters*. 11 (1991) 149–156. doi:10.1007/BF00764080.
- [321] V.C.H. Kroll, H.M. Swaan, S. Lacombe, C. Mirodatos, Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalyst: II. A mechanistic study, *J. Catal.* 164 (1996) 387–398. doi:10.1006/jcat.1996.0395.
- [322] X. Zhang, N. Wang, Y. Xu, Y. Yin, S. Shang, A novel Ni-Mg-Al-LDHs/ γ -Al₂O₃ Catalyst Prepared by in-situ synthesis method for CO₂ reforming of CH₄, *Catal. Commun.* 45 (2014) 11–15. doi:10.1016/j.catcom.2013.10.024.
- [323] C.E. Daza, J. Gallego, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane, *Fuel*. 89 (2010) 592–603. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.010.
- [324] D. Li, R. Li, M. Lu, X. Lin, Y. Zhan, L. Jiang, Carbon dioxide reforming of methane over Ru catalysts supported on Mg-Al oxides: A highly dispersed and stable Ru/Mg(Al)O catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 566–577. doi:10.1016/j.apcatb.2016.07.050.
- [325] A. Bhattacharyya, V.W. Chang, D.J. Schumacher, CO₂ reforming of methane to syngas I: Evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 317–328. doi:10.1016/S0169-1317(98)00030-1.
- [326] C.E. Daza, J. Gallego, J.A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides, *Catal. Today*. 133–135 (2008) 357–366. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.081.
- [327] R. Dębek, K. Zubek, M. Motak, M.E. Galvez, P. Da Costa, T. Grzybek, Ni-Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature, *Comptes Rendus Chim.* 18 (2015) 1205–1210. doi:10.1016/j.crci.2015.04.005.
- [328] R. Dębek, K. Zubek, M. Motak, P. Da Costa, T. Grzybek, Effect of nickel incorporation into hydrotalcite-based catalyst systems for dry reforming of methane, *Res. Chem. Intermed.* 41 (2015) 9485–9495. doi:10.1007/s11164-015-1973-x.
- [329] R. Dębek, M. Motak, D. Duraczyska, F. Launay, M.E. Galvez, T. Grzybek, P. Da Costa, Methane dry reforming over hydrotalcite-derived Ni–Mg–Al mixed oxides: the influence of Ni content on catalytic activity, selectivity and stability, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 6705–6715. doi:10.1039/C6CY00906A.
- [330] D. Homsı, S. Aouad, C. Gennequin, J. El Nakat, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad, The effect of copper content on the reactivity of Cu/Co₆Al₂ solids in the catalytic steam reforming of

- methane reaction, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2014) 454–458. doi:10.1016/j.crci.2013.07.004.
- [331] K.O. Christensen, D. Chen, R. Lødeng, A. Holmen, Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming, *Appl. Catal. A Gen.* 314 (2006) 9–22. doi:10.1016/j.apcata.2006.07.028.
- [332] J. Comas, M.L. Dieuzeide, G. Baronetti, M. Laborde, N. Amadeo, Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 11–15. doi:10.1016/j.cej.2006.01.003.
- [333] F. Basile, P. Benito, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, Highly conductive Ni steam reforming catalysts prepared by electrodeposition, *Chem. Commun.* (2008) 2917. doi:10.1039/b801645c.
- [334] D. Homsí, S. Aouad, C. Gennequin, A. Aboukais, E. Abi-Aad, Hydrogen Production by Methane Steam Reforming Over Ru and Cu Supported on Hydrotalcite Precursors, *Adv. Mater. Res.* 324 (2011) 453–456. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.324.453.
- [335] B. Christian Enger, R. Lødeng, A. Holmen, A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 346 (2008) 1–27. doi:10.1016/j.apcata.2008.05.018.
- [336] J. Zhang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, Partial oxidation of methane over Ni/Mg/Al/La mixed oxides prepared from layered double hydroxides, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 11776–11786. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.025.
- [337] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro, Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, *J. Power Sources.* 87 (2000) 28–38. doi:10.1016/S0378-7753(99)00357-2.
- [338] F. Basile, L. Basini, M. D'Amore, G. Fornasari, A. Guarinoni, D. Matteuzzi, G. Del Piero, F. Trifirò, A. Vaccari, Ni/Mg/Al anionic clay derived catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Residence time dependence of the reactivity features, *J. Catal.* 173 (1998) 247–256. doi:10.1006/jcat.1997.1942.
- [339] F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, Rh-Ni synergy in the catalytic partial oxidation of methane: Surface phenomena and catalyst stability, *Catal. Today.* 77 (2002) 215–223. doi:10.1016/S0920-5861(02)00247-X.
- [340] F. Basile, P. Benito, G. Fornasari, M. Monti, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, Novel Rh-based structured catalysts for the catalytic partial oxidation of methane, *Catal. Today.* 157 (2010) 183–190. doi:10.1016/j.cattod.2010.04.039.

- [341] A. Ballarini, P. Benito, G. Fornasari, O. Scelza, A. Vaccari, Role of the composition and preparation method in the activity of hydrotalcite-derived Ru catalysts in the catalytic partial oxidation of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 15128–15139. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.08.135.
- [342] M. Luneau, Y. Schuurman, F.C. Meunier, C. Mirodatos, N. Guilhaume, High-throughput assessment of catalyst stability during autothermal reforming of model biogas, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4390–4397. doi:10.1039/c5cy00702j.
- [343] K. Nagaoka, A. Jentys, J.A. Lercher, Methane autothermal reforming with and without ethane over mono- and bimetal catalysts prepared from hydrotalcite precursors, *J. Catal.* 229 (2005) 185–196. doi:10.1016/j.jcat.2004.10.006.
- [344] S. Liu, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/ α -Al₂O₃ catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 202 (2000) 141–146. doi:10.1016/S0926-860X(00)00460-9.
- [345] Z.W. Liu, K.W. Jun, H.S. Roh, S.E. Park, Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures, *J. Power Sources*. 111 (2002) 283–287. doi:10.1016/S0378-7753(02)00317-8.



MATERIALES Y MÉTODOS

II.1. MATERIALES

II.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS

II.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

II.4. ENSAYOS MECÁNICOS

II.5. TEST CATALÍTICO DE LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO₂

II.6. BIBLIOGRAFÍA

II.1. MATERIALES

Para la síntesis y caracterización de los Hidróxidos Dobles Laminares objeto de estudio en el presente trabajo se utilizaron los reactivos y productos recogidos en la **Tabla II.1**. Todos ellos se han utilizado sin purificación, tal y como se recibieron.

Tabla II.1. Reactivos y productos utilizados en el presente trabajo.

Nombre	Fórmula	Proveedor	Nº de ref.	Pureza
Nitrato de zinc hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Panreac	121784	purísimo
Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Panreac	141444	purísimo
Nitrato de aluminio nonahidratado	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Panreac	141099	purísimo
Nitrato de cerio hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Scharlau	CE00800100	purísimo
Nitrato de lantano hexahidratado	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Panreac	122669	purísimo
Hidróxido sódico en lentejas	NaOH	Panreac	131687	purísimo
Carbonato sódico anhidro	Na_2CO_3	Panreac	141648	purísimo
Ácido nítrico	HNO_3	Panreac	141036	60%
Óxido de zinc	ZnO	Panreac	131786	99%
Metilamina (MMA)	CH_5N	Sigma-Aldrich	426466	40% en H_2O
Dimetilamina (DMA)	C_2H_7N	Sigma-Aldrich	426458	40% en H_2O
Trimetilamina (TMA)	C_3H_9N	Sigma-Aldrich	92262	45% en H_2O
Etilamina (EA)	C_2H_7N	Alfa Aesar	A15022	70% en H_2O
Dietilamina (DEA)	$C_4H_{11}N$	Panreac	131888	99.5%
Trietilamina (TEA)	$C_6H_{15}N$	Sigma-Aldrich	T0886	$\geq 99\%$
Bromuro potásico	KBr	Merk	104907	Purísimo

α -Alúmina	α -Al ₂ O ₃	Fluka	WA13186	Purísimo
Nitrógeno N-35	N ₂	Air liquide	-	99.95%
Nitrógeno N-50	N ₂	Air liquide	-	99.999%
Helio H-48	He	Air liquide	-	99.998%
Oxígeno O-45	O ₂	Air liquide	-	99.995%
Hidrógeno	H ₂	Air liquide	-	
Dióxido de carbono	CO ₂	Air liquide	-	
Hidrógeno/Argón	H ₂ /Ar (v/v)	Air liquide	-	5% H ₂ (v/v)
Xileno	C ₈ H ₁₀	Panreac	141769	98%
Acetona	C ₃ H ₆ O	Panreac	141007	99.5%
Polipropileno (PP)	(C ₃ H ₆) _n	Grupo Antolín S.A.	108MF10	-

II.2. MÉTODOS DE SÍNTESIS

II.2.1. Síntesis de LDHs de Zn/Al y Ni/Al

Los sólidos sintetizados fueron preparados empleando el método de coprecipitación [1]. Con la intención de obtener los sólidos con nitrato como anión interlamilar, toda la síntesis se llevó a cabo empleando agua descarbonatada y en atmósfera de nitrógeno para evitar la presencia de CO₂ y la incorporación del anión carbonato al espacio interlamilar.

Inicialmente se preparó una disolución de los correspondientes cationes metálicos, a partir de sus nitratos, con una concentración 2.5 M. Para la preparación de los LDHs de Zn y Al en relación molar 2:1, se preparó una disolución de 0.5 mol de Zn(NO₃)₂·6H₂O y 0.25 mol de Al(NO₃)₃·9H₂O en 300 mL de agua descarbonatada. En el caso de los LDHs con relación molar 3:1, la disolución se preparó a partir de 0.56 mol de Zn(NO₃)₂·6H₂O y 0.19 mol de Al(NO₃)₃·9H₂O

en 300 mL de agua descarbonatada. De igual forma se prepararon los LDHs de Ni y Al tanto en relación molar 2:1 como 3:1, utilizando nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Ni (II).

La precipitación se llevó a cabo en una disolución acuosa 4.5 M de la amina correspondiente (metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina). El valor inicial de pH, aproximadamente 13, de esta disolución se ajustó a un valor próximo a 10 con ácido nítrico.

La adición, gota a gota, de la disolución de cationes sobre la disolución básica de la amina se llevó a cabo empleando una bomba de adición que regulaba el goteo a razón de 3 mL/min. Durante todo el proceso de síntesis, el pH del medio de precipitación se mantuvo próximo al valor de 10 añadiendo el volumen necesario de una disolución 2 M de NaOH, utilizando una pH-Bureta 240 CRISON. De esta manera se obtuvo una suspensión del sólido. Éste se dividió en tres fracciones para someterlo a diversos tratamientos de envejecimiento térmico: (i) una parte se guardó como referencia y no fue sometida a ningún tratamiento térmico; (ii) una segunda porción se sometió a tratamiento hidrotermal asistido por calentamiento microondas (MW) durante distintos periodos de tiempo, 30, 60, 120, 180 y 300 min, a 90 °C; (iii) la tercera fracción de la suspensión inicial se sometió a tratamiento hidrotermal por calentamiento convencional (HT) durante 1, 3 y 7 días a 90 °C.

El tratamiento hidrotermal con calentamiento microondas (MW) se llevó a cabo en un horno microondas MILESTONE ETHOS PLUS, usando vasos de digestión de Teflón, sellados y montados en un carrusel dentro del horno microondas. El ajuste y control de la temperatura programada se llevó a cabo mediante software propio del equipo, desde un ordenador conectado a un termopar introducido en un vaso de digestión de referencia.

El tratamiento hidrotermal con calentamiento convencional (HT) se llevó a cabo en una estufa MEMMERT UE400 a 90 °C, usando reactores autoclave PHAXE 2000 de acero provistos de un revestimiento de Teflón.

Finalmente, todos los sólidos se separaron de la fase acuosa por centrifugación, y se lavaron repetidamente con agua destilada hasta pH próximo a 7, con la intención de eliminar los contraiones de las sales de partida, como el Na^+ del NaOH que se añadió para mantener el pH próximo a 10 y el exceso de NO_3^- ó de M^{2+} y M^{3+} no precipitado. Los sólidos se secaron en una estufa MEMMERT UE400 convencional a 40 °C y se molieron manualmente usando un mortero de ágata.

Los sólidos se nombraron en función de los cationes usados en su síntesis (N: Níquel; Z: Zinc; A: Aluminio), de su relación molar (2 ó 3), del medio de síntesis (SA: cuando el medio de precipitación es sin aminas, o usando el acrónimo de la amina empleada en el medio de precipitación), del tratamiento térmico aplicado (STH: sin tratamiento hidrotermal, MW: cuando se aplica tratamiento hidrotermal asistido por calentamiento microondas, HT: cuando se aplica tratamiento hidrotermal por calentamiento convencional) y, finalmente, del periodo de tratamiento térmico (30 – 300: para indicar los minutos de tratamiento hidrotermal por calentamiento microondas; 1 - 7: para indicar los días de tratamiento hidrotermal convencional). Por ejemplo, ZA2DMAMW30 corresponde a una muestra de Zn y Al en relación molar 2:1, obtenida en presencia de dimetilamina y envejecida por tratamiento hidrotermal asistido por microondas durante 30 min.

II.2.2. Molienda mecánica de los LDHs

Los sólidos laminares así obtenidos se sometieron a un proceso de molienda mecánica. Dicha molienda se llevó a cabo en un molino de bolas planetario RETSCH PM100, empleando una vasija y bolas de óxido de zirconio (ZrO_2). En la vasija se introdujo el sólido a razón de, aproximadamente, 0.7 g de muestra por bola de 25 g. La molienda se prolongó durante 30 min a 600 rpm con inversión del sentido de giro cada 5 min y parando 30 segundos. Una vez molida, a la designación de la muestra se añadió la letra “M” en mayúscula; siguiendo con el ejemplo anterior, la denominación de la muestra resultaría ZA2DMAMW30M.

II.2.3. Recta de calibrado de ZnO

Debido a que en la síntesis de LDHs, en muchos casos, se observó la formación simultánea de ZnO junto con el compuesto laminar, se construyó una recta de calibrado para así poder cuantificar el contenido en ZnO en las distintas muestras [2].

Mediante difracción de rayos X, se confirmó la estructura de LDH en la muestra ZA2SASTH sin la presencia de la fase segregada de ZnO. Se empleó esta muestra para preparar mezclas de LDH y ZnO comercial en composición conocida; se prepararon mezclas conteniendo 1, 2, 3 y 5 % en peso de ZnO. Tras la correcta homogeneización de las mezclas, se registraron sus difractogramas de rayos X, observándose claramente dos fases, una correspondiente al compuesto tipo hidrotalcita, con un patrón de difracción coincidente con el reportado por Conterosito et al. [3], y otra serie de difracciones coincidente con la fase zincita del óxido de zinc,

según la ficha de difracción ICDD 36-1471. A partir de los difractogramas registrados para cada mezcla LDH/ZnO, se calcularon las áreas de los picos de difracción más característicos de cada fase, el pico (003) de la fase LDH y el pico (101) de la fase de ZnO. A continuación, se representó la relación de las áreas de los picos en función de la concentración de ZnO de la muestra y se llevó a cabo el análisis de regresión por el método de mínimos cuadrados aplicado a un modelo lineal, obteniendo la siguiente ecuación, con un coeficiente de regresión de 0.9997:

$$y = 0.0188x + 0.0008$$

donde y corresponde al cociente entre las áreas de los picos de difracción (101)/(003), y x al porcentaje en masa de ZnO presente en la muestra.

II.2.4. Preparación de los nanocomposites

Para la preparación de los nanocomposites de polímero/LDH se eligió el polipropileno (PP) como matriz polimérica. El polipropileno 108MF10 fue proporcionado por el GRUPO ANTOLÍN, S. A., (Burgos, Castilla y León, España) en forma de *pellet* de 1 mm. El polipropileno así suministrado se congeló con nitrógeno líquido y se trituró en una homogeneizadora con cuchillas BIOCHEF High Performance Blender a 30.000 rpm durante 5 minutos. Posteriormente, se seleccionó por tamizado la fracción de polipropileno con un tamaño entre 100 y 300 μm (sieve mesh 140-50).

Se prepararon 30 g de *nanocomposite* PP/LDH, conteniendo 1, 3 y 5 % en masa de LDH. Para ello, 0.3, 0.9 y 1.5 g de LDH se suspendieron en xileno, a razón de 5 mL de éste por cada 0.1 g de LDH. La suspensión de LDH en xileno se mantuvo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. La cantidad correspondiente de PP se suspendió en 200 mL de xileno, con fuerte agitación durante 5 min, hasta homogeneizar la suspensión. La mezcla se llevó a cabo mediante la adición, por vertido, de la suspensión del LDH sobre la suspensión del polímero en xileno. La mezcla se homogeneizó mediante agitación durante 10 min. La suspensión así obtenida se filtró a vacío en una placa filtrante y se lavó con 2 porciones de acetona de 10 mL cada una. El sólido obtenido se secó en estufa al aire a 40 °C durante 12 h.

La masa sólida se inyectó en moldes con forma de *hueso de perro* correspondiente con el tipo de probeta 5A (*Figura II.1*) según la norma ISO 527, cuyas medidas se incluyen en la **Tabla II.2**, para la determinación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de tracción [4,5]. Se utilizó una mini-inyectora de laboratorio RAY-RAN Test Equipment LTD RR/TSMP con molde

termostatado. La masa sólida de PP/LDH se fundió a 180 °C en el reactor de la mini-inyectora y se inyectó sobre moldes termostatados a 65 °C, aplicando una presión de 8 bar.

Los nanocomposites preparados se denominaron añadiendo a la abreviatura del polímero (PP) el nombre del LDH utilizado como nanorrelleno, seguido del valor de la carga empleada de nanorrelleno.

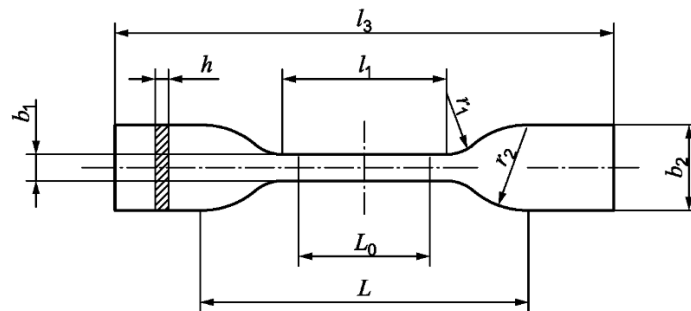


Figura II.1. Probeta tipo 5A según la norma ISO 527-2 [5].

Tabla II.2. Medidas de la probeta tipo 5A. Tabla modificada de la norma ISO 527-2 [5]. Medidas (mm)

	Tipo de probeta	5A
l_3	Longitud total	≥ 75
b_2	Anchura en los extremos	12.5 ± 1
l_1	Longitud de la parte estrecha de caras paralelas	25 ± 1
b_1	Anchura de la parte estrecha	$4 \pm 0,1$
r_1	Radio pequeño	8 ± 0.5
r_2	Radio grande	12.5 ± 1
L	Distancia inicial entre las mordazas	50 ± 2
L_0	Longitud de referencia	20 ± 0.5
h	Espesor	2 ± 0.2
NOTA Los tipos de probetas 5A y 5B son similares al tipo 5 de la Norma ISO 527-3 y representan, respectivamente, los tipos 2 y 4 de la Norma ISO 37.		

II.2.5. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por el método de coprecipitación a pH constante 10 [1,6]. En primer lugar, se prepararon las disoluciones de los cationes en relación molar 70/30 de Ni/Al y en relación 70/5/25 de Ni/X/Al, (X = La, Ce), partiendo de sus nitratos. La precipitación de los precursores de los catalizadores se llevó a cabo en una disolución acuosa 4.5 M de dimetilamina y 2 M de carbonato sódico anhidro. La síntesis se inició con la adición gota a gota de la disolución de cationes mediante una bomba de adición que regula el goteo a razón de 3 mL/min, sobre la disolución empleada como medio de precipitación, la cual previamente había sido calentada a 60 °C y el pH ajustado a 10.0 con ácido nítrico. El pH del medio se mantuvo constante a un valor próximo a 10 añadiendo el volumen necesario de una disolución 3 M de NaOH mediante una pH-Bureta 240 CRISON. Así se obtuvo una suspensión que se dejó envejeciendo mientras era sometida a una agitación intensa durante 1 h a 60 °C. Finalmente, el sólido se separó de la fase acuosa por centrifugación. Se lavó repetidamente con agua destilada hasta pH próximo a 7, con la intención de eliminar los contraiones de las sales de partida. Los sólidos se secaron en una estufa al aire a 40 °C y se molieron manualmente usando un mortero de ágata, obteniendo los LDHs precursores de los catalizadores. Seguidamente, los sólidos se calcinaron a 600 °C durante 6 h al aire con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

El test catalítico se llevó a cabo tras la *pelletización* del sólido calcinado utilizando una prensa hidráulica de laboratorio SPECAC. El *pellet* se molió manualmente en un mortero y se tamizó con el objetivo de seleccionar la fracción de sólido con un tamaño de partícula de 0.420 – 0.595 mm (sieve mesh 40-30), tamaño idóneo para su posterior dispersión en el lecho de cuarzo de igual tamaño de partícula.

II.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las muestras preparadas se caracterizaron mediante diversas técnicas con objeto de tener una información lo más completa posible sobre su composición, estructura y demás propiedades fisicoquímicas.

II.3.1. Análisis químico elemental

Debido a las distintas proporciones en que se pueden combinar los cationes divalentes y trivalentes en los compuestos con estructura tipo hidrotalcita, las muestras se sometieron a un

análisis químico elemental para determinar el contenido de cada elemento metálico, la relación molar M^{2+}/M^{3+} y deducir la fórmula química de cada compuesto.

El análisis químico elemental se llevó a cabo en el “Servicio de Análisis Elemental, Cromatografía y Masas” de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la USAL, NUCLEUS. Se utilizó un espectrómetro de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) Ultima II de YOBIN IVON, tras previa digestión de las muestras en ácido nítrico.

II.3.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

Esta técnica permite determinar la cristalinidad, así como la identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra, a partir de la difracción por la misma de una radiación cuya longitud de onda sea del mismo orden que las distancias interatómicas, como consecuencia de una interferencia coherente de las ondas difractadas. Los estudios de difracción de rayos X en polvo (PXRD, de sus siglas en inglés) se llevaron a cabo en un equipo SIEMENS D-5000 controlado por el software DIFFRACT PLUS. La radiación se genera en una lámpara de cobre. Para evitar la divergencia y dispersión de la radiación, el equipo está provisto de una rendija variable, previa a la muestra, cuya abertura se fijó mediante software en 1° . La divergencia de la radiación difractada por la muestra se evita empleando una rendija de 1 cm de apertura. El equipo viene provisto de un monocromador de grafito, montado después de la muestra, que permite seleccionar la radiación difractada por aquella con una longitud de onda (λ) de 1.54050 \AA , correspondiente a la radiación $K\alpha$ emitida por la lámpara de cobre.

Los difractogramas se registraron utilizando una intensidad de corriente de 30 mA y una tensión de 40 kV, resultando así una potencia de 1200 W. En todos los casos los difractogramas se registraron en el intervalo de 5° a 70° de valores de 2θ a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$ y un tiempo de detección de 1.5 s/paso.

La identificación de las fases cristalinas se realizó a partir de las posiciones de los máximos de difracción por comparación con la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [7], así como con los datos aportados por la bibliografía.

La anchura de los picos de difracción proporciona información adicional sobre el tamaño del cristal o el dominio cristalino en la dirección perpendicular a los planos causantes de cada difracción. Si no se tienen en cuenta las microfracturas causadas por defectos cristalinos y las

tensiones internas, el tamaño de los cristales se puede estimar a partir de la ecuación de Scherrer [8], donde se relaciona la anchura del pico de difracción con el tamaño cristalino.

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde:

- D = tamaño medio del cristal
- K = factor de forma del cristal con valor adimensional próximo a la unidad; generalmente se le asigna un valor de 0.9, pero puede variar con la forma real del cristal.
- λ = longitud de onda de los rayos X (1.54056 Å para la radiación Cu K α_1).
- β = anchura a media altura del pico (Full Width at Half Maximum, FWHM) en radianes, tras restar el ensanchamiento instrumental debido al equipo, $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$. Dicho ensanchamiento instrumental (b) se puede determinar a partir de la difracción de un patrón estándar (LaB₆) con un tamaño de cristal muy grande (de modo que el ensanchamiento que se registra sea prácticamente debido a los factores instrumentales) y debe elegirse un pico, para el difractograma de LaB₆, que sea próximo a la posición del pico de difracción de la muestra que se vaya a utilizar en el análisis del tamaño.
- θ = ángulo de Bragg al que se registra el máximo del pico de difracción.

II.3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier permite identificar las energías asociadas a las vibraciones interatómicas en la muestra objeto de estudio, a partir de la medida de la absorción por la muestra de una radiación incidente de energía variable en el intervalo infrarrojo del espectro electromagnético. Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier se registraron en un espectrómetro PERKIN-ELMER Spectrum-One monohaz.

Las muestras se dispusieron en pastillas de KBr con una relación másica (muestra/KBr) de 1/300. Previamente, el KBr se molió y se mantuvo en una estufa a 110 °C. Las pastillas se prepararon en una prensa hidráulica de laboratorio BECKMAN, a una presión de 8 t/cm². Los espectros presentados son el promedio de 20 barridos en el intervalo de 4000 a 450 cm⁻¹ con una resolución nominal de 2 cm⁻¹. Previamente al registro de los espectros, se registró el espectro de una pastilla del KBr que se utilizó como blanco, para restarlo de los espectros de las muestras y así poder eliminar, en la medida de lo posible, las bandas debidas a la atmósfera y las de las

posibles impurezas que el KBr pudiera contener. Sin embargo, dicha cancelación no fue total y, como consecuencia de las variaciones en la composición de la atmósfera circundante durante el registro del espectro del KBr y el de la muestra, la cancelación de la banda correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica del CO₂ atmosférico (próxima a 2400 – 2300 cm⁻¹) no fue total, pudiéndose apreciar en ocasiones pequeñas bandas de absorción en dicha zona del espectro.

II.3.4. Análisis térmicos

Las muestras preparadas se sometieron tanto a análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric, TG*) como a análisis térmico diferencial (*Differential Thermal Analysis, DTA*). En el análisis termogravimétrico se registra el cambio de masa de la muestra a medida que se calienta, en este caso, con un aumento lineal de la temperatura. En el análisis térmico diferencial se mide la variación de la temperatura de la muestra con respecto a la de una referencia, en este caso α -Al₂O₃ previamente calcinada a 1250 °C durante 24 h, que no presenta ningún proceso de transformación por debajo de esa temperatura; de esta manera, se registrarán los aumentos o disminuciones de temperatura de la muestra por los procesos exotérmicos o endotérmicos en que se encuentre implicada durante el calentamiento. Dichas técnicas permitirán obtener información sobre la estabilidad térmica de los sólidos y su composición. Adicionalmente, permitirán evaluar la evolución experimentada en las propiedades térmicas de los *nanocomposites*.

Los análisis se realizaron simultáneamente en un equipo TA Instruments SDT Q600. La cantidad de muestra empleada fue de, aproximadamente, 15 mg. Las muestras se calentaron hasta 900 °C, aplicando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Los análisis se realizaron en una atmósfera oxidante con una corriente de 50 mL/min de O₂. Complementariamente, se han realizado estudios de ciertos sólidos en una atmósfera inerte, utilizando una corriente de 50 mL/min de N₂.

Además, fueron analizados los gases y vapores generados durante el proceso de calentamiento (*Evolved Gas Analysis, EGA*) por espectrometría de masas (MS), acoplado a la salida del horno del equipo SDT Q600 un espectrómetro de masas ThermoStar™ PFEIFFER VACUUM. El tubo de conexión entre ambos equipos se mantuvo a 200 °C para evitar la condensación de vapores en su interior. Las masas a seguir durante el experimento fueron seleccionadas mediante la identificación en la bibliografía de los fragmentos de masa molecular y los fragmentos más intensos en los espectros de masas de las especies que podrían generarse durante el proceso térmico. Así, se monitorizaron las señales correspondientes a H₂O ($m/z=18$),

N₂ y CO (m/z=28), N₂O (m/z=44 y 45), NO₂ (m/z=30 y 46), NO (m/z=30), MMA (fragmento a m/z=30), DMA (fragmentos a m/z= 44 y 45), TMA (fragmentos a m/z=58 y 59), EA (fragmento a m/z= 30, 44 y 45), DEA (fragmentos a m/z= 58 y 73) y TEA (fragmentos a m/z=58 y 101).

II.3.5. Área superficial específica y porosidad

El estudio del área superficial específica y de la porosidad de los distintos compuestos se realizó mediante el registro de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196 °C (77 K), siguiendo el método B.E.T. para determinar la superficie específica [9]. Esencialmente, el procedimiento consiste en la cuantificación del volumen de gas necesario para formar una monocapa de N₂ adsorbido sobre la superficie. A partir de la isoterma, además, se puede deducir información sobre la forma y distribución del tamaño de los poros existentes en la muestra. Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno se registraron en un analizador MICROMERITICS GEMINI VII 1390 Surface Area and Porosity. Previamente al registro de la isoterma de adsorción/desorción las muestras (entre 100 y 200 mg) fueron pretratadas a una temperatura de 110 °C durante 2 h en una corriente de N₂ en un equipo MICROMERITICS FLOWPREP 060 Sample Degass System, con el objetivo de eliminar las especies fisisorbidas sobre la superficie de la muestra.

Aplicando el método B.E.T. es posible la determinación del área superficial específica según la ecuación [9]:

$$\frac{p/p_0}{V_a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} p/p_0$$

donde:

- p/p₀ = presión relativa de equilibrio.
- V_a = volumen de gas adsorbido a la presión p.
- p₀ = presión de saturación del gas.
- V_m = volumen de gas adsorbido cuando la superficie se encuentra recubierta completamente por una monocapa de moléculas del gas.
- C = constante BET, relacionada con los valores del calor de adsorción en la primera capa y los calores de condensación de sucesivas capas de gas adsorbido.

El espesor de la capa adsorbida se puede calcular a partir de la ecuación de Halsey [10], la cual asume una monocapa líquida adsorbida con la misma densidad y empaquetamiento que el líquido normal:

$$t = 0.354 [5/\log(p_0/p)]^{1/3} \quad (t \text{ en nm})$$

En cuanto al estudio de la porosidad, se aplicó el método empírico de la “*recta-t*”, descrito por Lippens y de Boer [11] para la determinar la presencia de microporos. La representación del volumen de gas adsorbido frente al espesor de la capa adsorbida permite detectar la presencia de microporos cuando la intersección de la recta en el origen es diferente de 0, siendo este valor de la ordenada en el origen la cantidad de gas retenido en los microporos. El área de la superficie externa también se calcula a partir de la pendiente de la *recta-t* según la ecuación:

$$S_{ext} = 15.6 \cdot (V_a/t)$$

donde V_a viene dado expresado en mL/g y t en Å.

La superficie equivalente a la adsorción en los microporos se puede calcular como:

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{ext}$$

Por otra parte, también se puede realizar el estudio de la mesoporosidad de los compuestos analizados; el volumen de poros se puede determinar a partir de la capacidad de saturación de adsorción. Siguiendo el proceso de desorción, la cantidad de nitrógeno adsorbido a $p/p_0=0.95$ se convierte en el volumen adsorbido asumiendo que el adsorbato tiene la misma densidad que el líquido normal a la temperatura operativa.

Además, se puede determinar la distribución de tamaño de los poros, para lo que el método más adecuado es el desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda, denominado como método BJH [12]. Este método supone poros cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor corresponde a la adsorción física en las paredes y la condensación capilar. Este método supone un modelo geométrico-físico del proceso de desorción basado en la ecuación de Kelvin [13], la cual relaciona la presión relativa de vapor en equilibrio con el radio de curvatura del menisco, la tensión superficial y el volumen molar.

II.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica, basada en el barrido de una muestra con un haz de electrones, permite obtener imágenes de alta resolución, proporcionando información sobre la morfología de las muestras. Adicionalmente, por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) se puede obtener información sobre la composición química de la superficie.

El estudio de microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) se llevó a cabo en el servicio de Microscopía de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la USAL, NUCLEUS. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-ITM500, provisto de

detectores de electrones secundarios y retrodispersados. Asimismo, también lleva equipado un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX*, también abreviado como *EDS*). Mediante la detección de los electrones eyectados desde la muestra, cuando sobre la superficie de ésta incide un chorro de electrones de alta energía, se obtiene una “fotografía” a escala microscópica de la superficie de la muestra, al tiempo que se puede detectar la naturaleza y posiciones específicas de los átomos de la misma.

Dado que la superficie de la muestra debe ser conductora de la electricidad para poder ser analizada por SEM, previamente al registro de las micrografías las muestras se metalizaron cubriendo su superficie con una finísima capa de oro mediante “*sputtering*”, utilizando un metalizador/evaporizador QUORUM Q15RES.

II.3.7. Distribución de tamaños de las partículas (PSD)

Para la determinación de la distribución de tamaños de las partículas (PSD, de sus siglas en inglés) se utilizó un analizador MALVERN Mastersizer 2000, donde se emplea la técnica de difracción láser, o más correctamente denominada *Low Angle Laser Light Scattering (LALLS)*, que se basa en que el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de la partícula. El equipo permite medidas de partículas con diámetro entre 0.02 y 2000 μm . El sistema utiliza dos fuentes de radiación láser; un láser He-Ne como fuente de luz roja ($\lambda=630\text{ nm}$) para la determinación de partículas más grandes, y otra fuente LED de luz azul ($\lambda=470\text{ nm}$) para la determinación de las partículas más pequeñas.

El analizador de partículas consta de un accesorio Hydro 2000G donde se dispersa la muestra cuando se emplea agua como medio de dispersión. Se determinó la distribución de tamaño de partículas sin la aplicación de ultrasonidos y tras la aplicación de sucesivos ciclos de 5 minutos de ultrasonidos con objeto de, en la medida de lo posible, disgregar las muestras en partículas individuales.

Tanto el analizador de tamaño de partículas como el accesorio Hydro 2000G están conectados a un ordenador PC que ejecuta el programa Mastersizer suministrado por Malvern.

La distribución de tamaño de partículas obtenida por difracción láser se basa en la teoría de Mie [14,15], donde en una suspensión diluida de la muestra, supone que las partículas son esféricas. Los resultados obtenidos están basados en el volumen de las partículas y el resultado está expresado en términos del tamaño de esferas equivalentes. Es decir, se realiza el cálculo del

volumen de una partícula en cuestión como si fuese esférica, con independencia de su forma o geometría reales. El equipo proporciona los parámetros estadísticos de tendencia central que describen la curva de distribución, como son la media, la mediana y la moda [16,17]. También proporciona el tamaño de las partículas con un volumen de distribución en el percentil 10 y el percentil 90. Dichas medidas de tendencia central de la distribución son proporcionadas junto a un valor de *Span*, el cual es un parámetro estadístico de dispersión que viene definido como:

$$span = \frac{D(0.1) - D(0.9)}{D(0.5)}$$

donde:

- D (0.1) es el percentil 10; es decir, el tamaño de partícula en micrómetros por debajo del cual está el 10% en volumen de la distribución de partículas.
- D (0.9) es el percentil 90, el tamaño de partícula en micrómetros por debajo del cual está el 90% del volumen de la distribución de partículas.
- D (0.5) es el percentil 50, más comúnmente conocido como mediana, el tamaño por debajo del cual está el 50% del volumen de la distribución de partículas.

II.3.8. Técnicas aplicadas específicamente a las muestras utilizadas en el estudio catalítico

II.3.8.1. Reducción a temperatura programada de H₂ (H₂-TPR)

La Reducción a Temperatura Programada consiste en la determinación de la temperatura necesaria para que la muestra se reduzca, cuando es sometida a un aumento lineal de la temperatura bajo una corriente de un gas reductor. Los estudios se llevaron a cabo en un equipo AutoChem II (Chemisorption analyzer, MICROMERITICS). La muestra (100 mg) se sometió a un pretratamiento a 150 °C en una corriente de 30 mL/min de He durante 30 min. Después del enfriamiento a 40 °C en atmósfera dinámica de He, se inyectó una corriente de 30 mL/min de 5% H₂/Ar (v/v). Tras un tiempo aproximado de 30 min para que el sistema se equilibrase, la temperatura se incrementó hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El gas de salida (que contiene H₂, Ar y vapor de agua como resultado de la reducción de la muestra) se pasó a través de una trampa para retener el vapor de agua producido durante la reducción. La caída de presión de H₂ en el gas de salida, y de ahí la cantidad de H₂ consumido en la reducción, se determinó por medio de un detector de conductividad térmica (TCD).

II.4. ENSAYOS MECÁNICOS

II.4.1. Ensayos de tracción

Las propiedades mecánicas de los *nanocomposites* obtenidos fueron determinadas por ensayos de tracción, de acuerdo a la norma ISO 527-1 [4]. Los ensayos de tracción fueron realizados en una máquina de ensayos ZWICK Z020 EQ_052 equipada con una celda de carga de 20 kN EQ_624 y un extensómetro EQ_259. El ensayo se realizó sobre probetas normalizadas según la norma ISO 527 [4,5], aplicando un esfuerzo axial de tracción a una velocidad de 1 mm/min durante la zona elástica de la curva de tracción y después a una velocidad de 50 mm/min hasta la rotura de la probeta. De la curva que representa la tensión aplicada frente a la deformación producida (Figura II.2), se puede determinar el módulo de elasticidad o módulo de Young (E) y la resistencia a la tracción (σ_{\max}), así como la fuerza máxima soportada por la probeta de nanocomposite (F_{\max}) y el porcentaje de deformación con la fuerza máxima [18].



Figura II.2. Esquema de la curva de tensión – deformación para un material polimérico [19].

La resistencia a la tracción o límite elástico (σ_{\max}) se define como el valor máximo de la tensión en la curva de tensión–deformación, que ocurre justo después de terminar la región elástica. En este punto de la curva se encuentra la fuerza máxima soportada por la probeta (F_{\max}), la cual lleva asociado un porcentaje de deformación de la probeta.

Por su parte, el módulo de elasticidad o módulo de Young (E) se define como la pendiente de la curva de tensión – deformación en su región elástica (tramo recto de la curva). El módulo de Young es una medida de la rigidez del material; así, cuanto mayor es el valor del módulo mejor conservará su tamaño y forma cuando se apliquen cargas dentro de la región elástica [19,20].

II.4.2. Ensayos de microdureza Vickers (HV)

La dureza de un material se define como la resistencia que opone un material a su deformación plástica superficial permanente por rayado o penetración. En otras palabras, la dureza es la capacidad de la capa superficial del material de poder resistir toda deformación elástica, plástica o destrucción debido a la acción de esfuerzos de contacto locales originados por otro cuerpo (llamado indentador o penetrador), más duro y que no sufre deformaciones residuales durante el contacto [21]. Se cumple que la dureza de un material es inversamente proporcional a la huella que deja en su superficie el indentador con una fuerza determinada. Así, desde un punto de vista más ingenieril, la dureza se relaciona con la resistencia del material al desgaste [22].

Los ensayos de dureza se pueden realizar a escala micrométrica, aplicando cargas considerablemente más bajas que producen indentaciones microscópicas (entre 10 y 200 μm), por lo que son ensayos de precisión. La prueba de "microdureza" se utiliza comúnmente para medir la dureza en áreas muy locales, pudiéndose incluso diferenciar entre fases microestructurales o capas superficiales. La microdureza Vickers es un método de determinar la dureza de un material donde un indentador de diamante, con forma de pirámide de base cuadrada con las caras opuestas formando un ángulo de 136° , se imprime en la superficie del material con una fuerza calibrada conocida durante un período de tiempo corto (Figura II.3). Las fuerzas oscilan entre 1 y 1000 gf. Los valores de dureza proporcionados por los ensayos de microdureza Vickers son *Vickers Pyramid Number* (HV) o *Diamond Pyramid Hardness* (DPH). Estos valores se pueden convertir a unidades de pascales (Pa), pero no se deben confundir con una magnitud de presión, que usa las mismas unidades. El valor de la dureza se obtiene del cociente entre la carga aplicada y el área de la superficie indentada (la marca impresa), calculada a partir de las diagonales de la hendidura [21,23–25]. Por ello, al no utilizarse el área normal a la fuerza, no se trata de una presión.

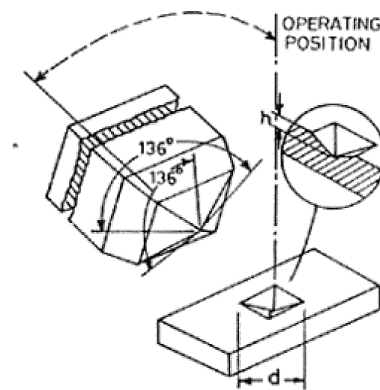


Figura II.3. Penetrador Vickers

El valor de la dureza Vickers se calcula por aplicación de la ecuación:

$$HV = \frac{P_{aplicada}}{A_{huella}} = \frac{P}{\frac{d_1 d_2}{2 \operatorname{sen} \left(\frac{\alpha}{2} \right)}}$$

donde:

d_1 y d_2 = diagonales medidas manualmente con el equipo de microdureza.

P = fuerza aplicada al indentador.

α = ángulo entre las caras del indentador (136°)

de forma que la ecuación anterior se puede simplificar a:

$$HV = \frac{P_{aplicada}}{A_{huella}} = \frac{1.854P}{d^2}$$

El resultado se indica seguido del código referente a la dureza Vickers, es decir de las siglas del valor de dureza Vickers (HV), y a continuación se debe indicar el valor de la carga aplicada (Kgf) y del tiempo de aplicación de la carga si no se emplean tiempos entre 10 y 15 s. Por ejemplo, 230 HV 30/20 indicaría el valor obtenido (230) en la escala Vickers (HV) con la aplicación de 30 Kgf durante 20 s.

En este caso, se utilizó un microdurómetro LEICA VWHT MOT, aplicando una carga de 500 gf durante 20 segundos; por lo que los valores de dureza se indicaran como HV 0.5/20.

II.5. TEST CATALÍTICO DE LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO₂

Un esquema de la planta de metanación a escala de laboratorio se muestra en la *Figura II.4*. El test catalítico se realizó en un reactor de cuarzo de lecho fijo, con un diámetro de 10.0 mm (*Figura II.5*), inmerso en un horno calentado eléctricamente con una potencia de 500 W. En el reactor se colocó el lecho catalítico, constituido por el catalizador en forma de *pellet* (30 mg) disperso en 470 mg de cuarzo con el mismo tamaño de partícula. La altura y volumen del lecho catalítico fueron de 5 mm y 377 mm³, respectivamente. El lecho catalítico se situó sobre un lecho de lana de cuarzo asentado sobre un monolito α -Al₂O₃. El monolito tiene la función de soporte para la lana de cuarzo utilizada y así poder crear un plano y una superficie uniforme donde se puede colocar el lecho catalítico. La temperatura del horno se mantuvo constante mientras que la temperatura del catalizador puede variar en función del carácter exotérmico de la reacción. La temperatura del gas se midió con un termopar tipo K que se desliza en una vaina de cuarzo dentro del lecho catalítico. Se midió la temperatura a lo largo del lecho catalítico, midiéndose tanto la temperatura de salida (correspondiente al valor en la superficie del lecho catalítico) como la temperatura máxima de la reacción en la fase gaseosa.

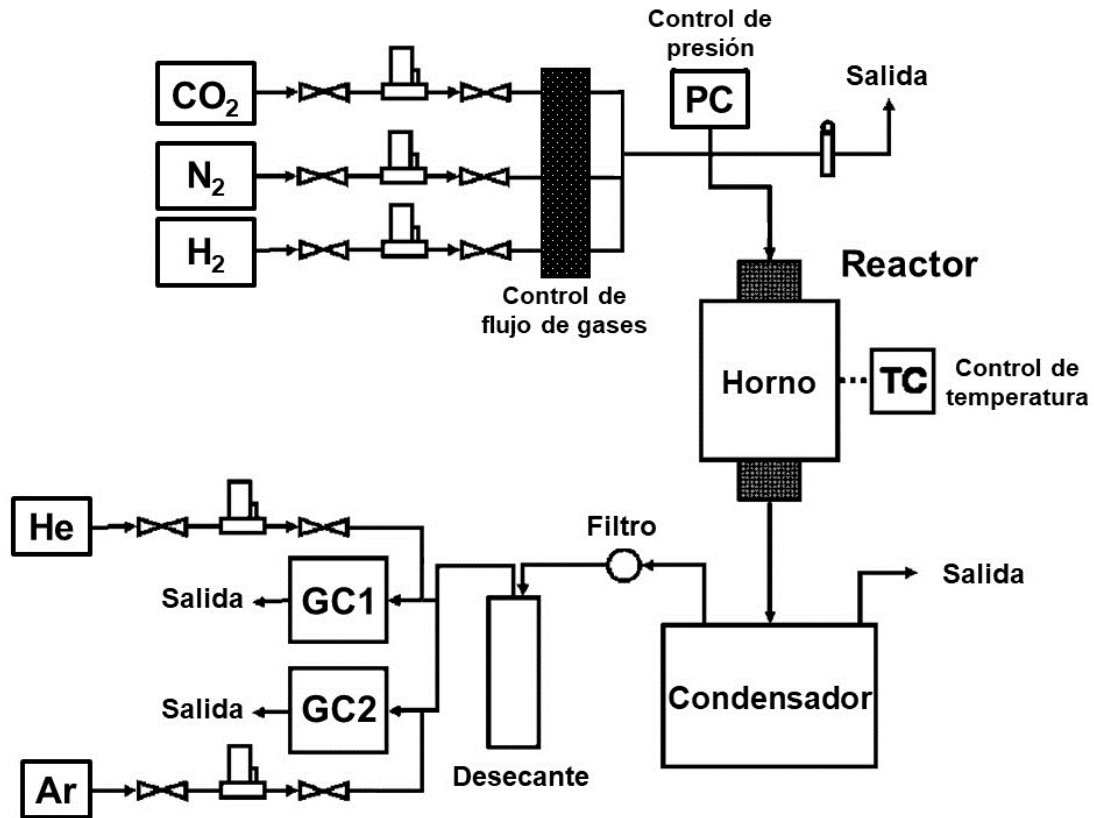


Figura II.4. Esquema de la planta de metanación de laboratorio.

El flujo de gas de alimentación ($\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$) se inyectó desde la parte superior, pasando a través del lecho catalítico y el gas sintético producido ($\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$) salía del reactor catalítico desde la parte inferior del reactor. Los gases de síntesis se hicieron pasar a través de un condensador y una trampa que contenía un agente deshidratante (Drierita, CaSO_4) con el fin de eliminar toda el agua producida durante la reacción. Tras la condensación del agua la corriente de gas de salida se analizó on-line con un cromatógrafo de gases PERKIN-ELMER Autosystem XL, equipado con dos detectores de conductividad térmica TCD (Thermal Conductivity Detectors). Se utilizaron dos columnas de cromatografía Carbo-sphere, una con He como gas portador para la detección y cuantificación de CO , CH_4 y H_2 , y otra con Ar como gas portador para el análisis de CO_2 .

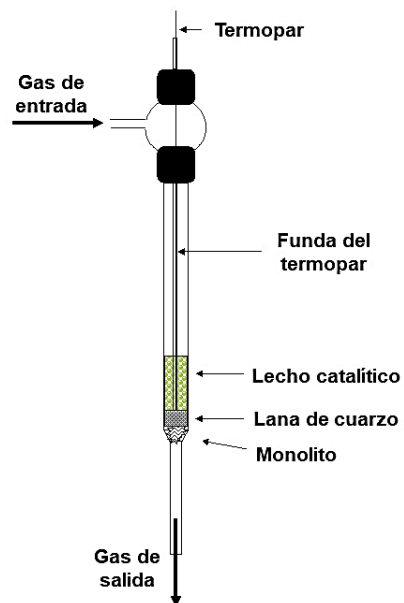


Figura II.5. Esquema del reactor de cuarzo.

En la *Figura II.6* se muestra la planta de metanación a escala de laboratorio con el reactor de cuarzo instalado en el interior del horno.



Figura II.6. Planta de metanación a escala de laboratorio del Departamento de Química Industrial "Toso Montanari" de la Universidad de Bolonia.

Una vez colocado el lecho catalítico, la activación del catalizador se llevó a cabo mediante un proceso de reducción *in situ* a 600 °C con una corriente de 200 mL/min de H₂/N₂ = 1/1 (v/v) durante 2 horas, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Tras enfriar a 200 °C y mantener dicha temperatura durante 30 min, se inyectó el gas de reacción (CO₂/H₂/N₂ = 1/4/1 v/v) con un flujo total de 240 mL/min, correspondiente a una velocidad espacial GHSV (Gas Hourly Space Velocity) de 38200 h⁻¹, definida en términos de volumen total de lecho catalítico, o de 480 L g_{cat}⁻¹ h⁻¹, en términos de masa de catalizador. El test catalítico se llevó a cabo entre 200 y 400 °C, aumentándose la temperatura a intervalos de 25 °C.

La conversión de CO₂ y la selectividad en la producción de CH₄ y CO fueron definidas de la siguiente forma, donde las concentraciones molares de [CH₄], [CO], y [CO₂] se midieron en el gas de salida:

$$\text{Conversión de CO}_2(\%) = \frac{[\text{CH}_4] + [\text{CO}]}{[\text{CH}_4] + [\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \times 100$$

$$\text{Selectividad a CO}(\%) = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CH}_4] + [\text{CO}]} \times 100$$

$$\text{Selectividad a CH}_4(\%) = \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4] + [\text{CO}]} \times 100$$

II.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001.
- [2] A. Misol, A. Jiménez, A. Morato, F.M. Labajos, V. Rives, Quantification by Powder X-ray Diffraction of Metal Oxides Segregation During Formation of Layered Double Hydroxides, *Eur. J. Eng. Technol. Res.* 5 (2020) 1243–1248. doi:10.24018/ejeng.2020.5.10.2192.
- [3] E. Conterposito, L. Palin, D. Antonioli, D. Viterbo, E. Mugnaioli, U. Kolb, L. Perioli, M. Milanese, V. Gianotti, Structural Characterisation of Complex Layered Double Hydroxides and TGA-GC-MS Study on Thermal Response and Carbonate Contamination in Nitrate- and Organic-Exchanged Hydrotalcites, *Chem. Eur. J.* 21 (2015) 14975–14986. doi:10.1002/chem.201500450.
- [4] Organización Internacional de Normalización, Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales UNE-EN ISO 527-1:2019, (2020).
- [5] Organización Internacional de Normalización, Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 2: Condiciones de ensayo de plásticos para moldeo y extrusión UNE-EN ISO 527-2:2012, (2012).
- [6] P.H. Ho, G.S. de Luna, S. Angelucci, A. Canciani, W. Jones, D. Decarolis, F. Ospitali, E.R. Aguado, E. Rodríguez-Castellón, G. Fornasari, A. Vaccari, A.M. Beale, P. Benito, Understanding structure-activity relationships in highly active La promoted Ni catalysts for CO₂ methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 278 (2020) 119256. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119256.
- [7] JCPDS: JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A, 1977.
- [8] R. Jenkins, J.L. de Vries, *Worked Examples in X-Ray Analysis*, 2nd ed., Springer, New York, NY, 1970. doi:10.1007/978-1-4899-2647-0.
- [9] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [10] G. Halsey, Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces, *J. Chem. Phys.* 16 (1948) 931–937. doi:10.1063/1.1746689.
- [11] B.C. Lippens, J.H. De Boer, Studies on pore systems in catalysts V. The t method, *J. Catal.* 4 (1965) 319–323. doi:10.1016/0021-9517(65)90307-6.
- [12] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem.*

- Soc. 73 (1951) 373–380. doi:10.1021/ja01145a126.
- [13] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer, The Netherlands, 2010.
- [14] Malvern Instruments Ltd, *Mastersizer 2000 User Manual*, MAN0384-1. ed., 2007.
- [15] H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, Inc, New York, 1981.
- [16] *A basic guide to particle characterization*, Malvern Instruments Ltd. (2015) 1–24.
- [17] *A Guidebook To Particle Size Analysis*, Horiba Sci. (2019) 1–32.
- [18] S.N. Bhattacharya, R.K. Gupta, M.R. Kamal, *Polymeric Nanocomposites*, Hanser, Munich, 2007. doi:10.3139/9783446418523.fm.
- [19] D.R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Paraninfo Thomson Learning, Madrid, 2001.
- [20] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: An introduction*, 8th ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2010.
- [21] W.F. Gale, T.C. Totemeir, *Smithells Metals Reference Book*, 8th ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, The Netherlands, 2004. doi:10.1055/s-0035-1561328.
- [22] E. Santos, J. Yenque D., O. Rojas L., V. Rosales U., *Acerca del ensayo de dureza*, *Ind. Data*. 2 (2001) 73–80.
- [23] V. Lorenzo, J.M. Pereña, J.G. Fatou, *Vickers microhardness related to mechanical properties of polypropylene*, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (1989) 1455–1457. doi:10.1007/BF00720222.
- [24] F.J. Baltá Calleja, S. Fakirov, *Microhardness of Polymers*, Cambridge University Press, New York, 2000. doi:10.1017/cbo9780511565021.
- [25] M.A. Meyers, K.K. Chawla, *Mechanical behavior of materials*, 2nd ed., Cambridge University Press, New York, 2009.



SISTEMAS LDH Zn-Al PREPARADOS EN PRESENCIA DE AMINAS

III.1. INTRODUCCIÓN

III.2. SÍNTESIS EN RELACIÓN MOLAR 2:1 CON AMINAS DE CADENA CORTA.

III.3. SÍNTESIS EN RELACIÓN MOLAR 2:1 CON AMINAS DE CADENA LARGA.

III.4. SÍNTESIS EN RELACIÓN MOLAR 3:1 CON AMINAS DE CADENA CORTA.

III.5. EFECTO DE LA MOLIENDA MECÁNICA.

III.6. BIBLIOGRAFÍA

III.1. INTRODUCCIÓN

Tal y como se ha detallado en el *Capítulo I. Introducción*, se han aplicado diversos métodos para la preparación de hidróxidos dobles laminares debido a la estrecha relación que existe entre las condiciones de preparación y las propiedades de los sólidos finales. En el presente Capítulo se pretende estudiar el efecto que tiene lugar sobre dichas propiedades cuando, empleando el método de coprecipitación, se modifica la nucleofilia del medio de precipitación. Para ello, se decidió emplear compuestos orgánicos que contengan el grupo amino, por su estrecha relación con el amoníaco, ampliamente empleado en la síntesis de LDHs [1–8]. Se emplearon aminas con diferente grado de sustitución y diferente longitud de cadena hidrocarbonada, modificando el carácter nucleófilo del grupo amino. Se utilizaron aminas de cadena corta, metilamina (MMA), dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA), y las aminas análogas con dos átomos de carbono en la cadena hidrocarbonada, es decir, etilamina (EA), dietilamina (DEA) y trietilamina (TEA).

En muchos casos la preparación de este tipo de compuestos por el método de coprecipitación da lugar a sólidos no muy bien cristalizados, pero la aplicación de tratamientos de envejecimiento proporciona un aumento de la cristalinidad. Se ha estudiado ampliamente en la bibliografía cómo la aplicación de tratamientos hidrotermales post-síntesis incide sustancialmente en las propiedades finales de los LDHs [9–14], conduciendo a sólidos con estructuras cristalinas más regulares y con dominios de tamaño de cristal mucho mayores, debido a los procesos de redisolución y cristalización por la denominada maduración de Ostwald u “Ostwald Ripening” [15]. Además, la aplicación de este tipo de tratamientos puede inducir la sinterización de partículas pequeñas, dando lugar a una homogeneización de la distribución de los tamaños de partícula, disminuyendo el área superficial específica de las muestras. Por ello, los sólidos obtenidos en presencia de las diferentes aminas fueron sometidos paralelamente a dos procesos térmicos de sinterización. Parte del sólido se sometió a un proceso de calentamiento convencional en bomba hidrotermal a presión autógena (tratamiento HT). Otra parte se sometió a un proceso de calentamiento por radiación microondas en vasos cerrados (tratamiento MW). Con objeto de observar la influencia del tiempo de tratamiento sobre las propiedades de los sólidos finales, las muestras se sometieron durante diferentes tiempos a dichos tratamientos de envejecimiento a una misma temperatura.

Por otro lado, tal y como se ha indicado en el *Capítulo I. Introducción*, los hidróxidos dobles laminares poseen una gran versatilidad composicional debido a la diversidad de cationes que puede formar parte de las láminas de octaedros y al amplio intervalo de la relación M^{2+}/M^{3+} en el

que se puede formar la estructura cristalina [1,16,17]. A fin de completar el estudio del empleo de aminas en la síntesis de LDHs, se llevó a cabo la síntesis de estos compuestos en las relaciones molares extremas en las que se forma la fase pura del hidróxido doble laminar [16], es decir, relaciones molares 2:1 y 3:1.

La síntesis de todos estos compuestos tipo hidrotalcita se llevó a cabo partiendo de los nitratos de los cationes a incluir en las láminas y en atmósfera de nitrógeno, con el fin de asegurar la formación de sistemas con el anión nitrato en el espacio interlaminar y evitar la incorporación de carbonato a partir del CO₂ atmosférico, dada la conocida afinidad de éste debido al carácter básico de los hidróxidos. Por su menor carga formal, la presencia de nitrato en el espacio interlaminar ofrece una mayor facilidad de deslaminación y consecuente exfoliación de las láminas, característica interesante para la posterior aplicación de dichos sólidos como rellenos en *nanocomposites* de matriz polimérica.

Finalmente, a pesar de que en todos los casos las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos de envejecimiento con el afán de modificar y homogeneizar sus tamaños de cristal y de partícula, las muestras obtenidas presentaron una gran heterogeneidad en sus tamaños de partícula. Tal y como se observará en los próximos apartados, esta heterogeneidad se debe a la ligera aglomeración de las partículas en las distintas muestras, independientemente del tratamiento térmico empleado. Por ello, a los sólidos obtenidos se les aplicó un tratamiento físico por molienda mecánica [18], con el fin de alcanzar la homogeneidad deseada atendiendo a las propiedades morfológicas de los mismos. Dicho tratamiento mecánico se llevó a cabo en un molino de bolas con geometría planetaria, donde los sólidos se molieron a una velocidad de 600 rpm durante 30 min.

Todos los sólidos fueron caracterizados a fin de determinar sus propiedades, con especial incidencia en el conocimiento de sus propiedades morfológicas y texturales. En los próximos apartados se comentarán los resultados obtenidos de esta amplia caracterización. En primer lugar, se tratará el efecto de las aminas de cadena corta sobre las propiedades de los sólidos de Zn y Al con relación molar 2:1, seguidamente se comentarán los resultados obtenidos para los compuestos con la misma relación catiónica cuando se emplean las aminas de cadena larga, y, por último, se comentará el efecto de las aminas cuando la relación molar entre los cationes laminares es 3:1. En último lugar, se expondrán las propiedades de los sólidos después de haber sido sometidos a la molienda mecánica.

III.2. SÍNTESIS EN RELACIÓN MOLAR 2:1 CON AMINAS DE CADENA CORTA.

En este apartado se incluyen los resultados obtenidos de la caracterización de los sólidos en relación molar Zn y Al 2:1 empleando como modificadores del medio de precipitación metilamina (MMA), dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA). La designación y parámetros de preparación de las muestras obtenidas se incluye en la **Tabla III.1**.

Tabla III.1. Designación de las muestras de Zn y Al con relación molar 2:1.

Medio de precipitación	Tratamiento hidrotermal	Tiempo de tratamiento	Muestra
Sin Aminas	Sin tratamiento	-	ZA2SASTH
	Microondas	30 min	ZA2SAMW30
		60 min	ZA2SAMW60
		120 min	ZA2SAMW120
		180 min	ZA2SAMW180
		300 min	ZA2SAMW300
	Convencional	1 día	ZA2SAHT1
		3 días	ZA2SAHT3
		7 días	ZA2SAHT7
	MMA	Sin tratamiento	-
Microondas		30 min	ZA2MMAMW30
		60 min	ZA2MMAMW60
		120 min	ZA2MMAMW120
		180 min	ZA2MMAMW180
		300 min	ZA2MMAMW300
Convencional		1 día	ZA2MMAHT1
		3 días	ZA2MMAHT3
		7 días	ZA2MMAHT7
DMA		Sin tratamiento	-
	Microondas	30 min	ZA2DMAMW30
		60 min	ZA2DMAMW60
		120 min	ZA2DMAMW120
		180 min	ZA2DMAMW180
		300 min	ZA2DMAMW300
	Convencional	1 día	ZA2DMAHT1
		3 días	ZA2DMAHT3
		7 días	ZA2DMAHT7
	TMA	Sin tratamiento	-
Microondas		30 min	ZA2TMAMW30
		60 min	ZA2TMAMW60
		120 min	ZA2TMAMW120
		180 min	ZA2TMAMW180
		300 min	ZA2TMAMW300
Convencional		1 día	ZA2TMAHT1
		3 días	ZA2TMAHT3
		7 días	ZA2TMAHT7

III.2.1. Análisis químico elemental

Los resultados del análisis químico elemental se incluyen en la **Tabla III.2**. Esta tabla también incluye los valores calculados para la relación molar Zn/Al, así como el valor de x, la fracción molar Al/(Al+Zn). Además, en la tabla se incluyen las fórmulas químicas calculadas asumiendo la fórmula general $[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2](NO_3)_x \cdot n(H_2O)$, donde el contenido de agua se ha calculado a partir de las curvas de TG (**Tabla III.5**).

Tabla III.2. Resultados del análisis químico elemental y fórmulas químicas de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, sintetizadas en ausencia de aminas (SA) y en presencia de MMA, DMA y TMA.

Muestra	Al ^a	Zn ^a	Zn/Al ^b	x ^c	Fórmula
ZA2SASTH	6.29	32.64	2.14	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.89 H_2O$
ZA2SAMW60	7.21	35.81	2.05	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 1.52 H_2O$
ZA2SAMW300	7.03	36.80	2.16	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 1.28 H_2O$
ZA2SAHT1	7.30	37.09	2.10	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.52 H_2O$
ZA2SAHT7	7.66	37.68	2.03	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.36 H_2O$
ZA2MMASTH	7.38	38.24	2.14	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.67 H_2O$
ZA2MMAMW60	7.52	38.52	2.12	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.55 H_2O$
ZA2MMAMW300	7.38	38.18	2.14	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.58 H_2O$
ZA2MMAHT1	7.62	38.78	2.10	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.47 H_2O$
ZA2MMAHT7	7.84	39.53	2.08	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.27 H_2O$
ZA2DMASTH	6.82	35.27	2.14	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 1.12 H_2O$
ZA2DMAMW60	7.38	37.71	2.11	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.63 H_2O$
ZA2DMAMW300	7.21	36.74	2.10	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.71 H_2O$
ZA2DMAHT1	6.79	35.25	2.14	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.95 H_2O$
ZA2DMAHT7	7.54	37.93	2.08	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.52 H_2O$
ZA2TMASTH	6.74	33.14	2.03	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 1.37 H_2O$
ZA2TMAMW60	6.01	30.74	2.11	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 1.45 H_2O$
ZA2TMAMW300	6.07	31.40	2.14	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 1.52 H_2O$
ZA2TMAHT1	7.73	39.24	2.10	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.38 H_2O$
ZA2TMAHT7	8.77	42.28	1.99	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.30 H_2O$

^a Porcentaje en masa

^b Relación molar

^c Fracción molar Al/(Al+Zn)

La relación molar Zn^{2+}/Al^{3+} obtenida está en concordancia con las cantidades de las sales de estos cationes en la mezcla de reacción. En todos los casos hay pequeñas diferencias, donde los valores presentan una desviación de 3-5% respecto del valor teórico. Para todos ellos se encuentran valores ligeramente superiores a 2, con excepción de la muestra ZA2TMAHT7, la cual presenta una relación molar 1.99.

En el cálculo de las fórmulas químicas, el contenido en anión nitrato se calcula a partir de la relación molar $Al/(Al+Zn)$, asumiendo que el nitrato es el único anión interlamina neutralizando el exceso de carga positiva de las láminas, tal y como mostraban los resultados de espectroscopía FT-IR (*Figura III.6*).

En cuanto al contenido de agua, los valores de las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal convencional (HT) son menores que los correspondientes para las muestras sin envejecimiento de cada una de las series. Sin embargo, los valores para las muestras tratadas con irradiación MW presentan un comportamiento bastante errático; así, son mayores con respecto a las muestras sin envejecimiento de las series ZA2SAXX y ZA2TMAXX, pero notablemente más bajas para los otros dos conjuntos de muestras. Una posible explicación de este comportamiento podría ser la diferencia de tiempo transcurrido desde su preparación hasta su caracterización, junto con no haberse almacenado las muestras en recipientes con una atmósfera controlada.

III.2.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

En la *Figura III.1* se incluyen los difractogramas de las muestras preparadas por coprecipitación-en ausencia de aminas. Las posiciones y las intensidades relativas de los picos de difracción registrados en los diagramas de PXRD revelan la estructura laminar de los sólidos preparados, característica de un ordenamiento correspondiente al politipo $3R_1$ de los sólidos con estructura tipo hidrotalcita [19,20]. En todos los casos, el pico de difracción más intenso se registra a una posición próxima a 10.0° (2θ), y se atribuye a la difracción por los planos (003) de la estructura cristalina, con un espaciado de 8.93 Å. Este espaciado está en consonancia con los valores encontrados por Miyata et al. [21] para hidrotalcitas con nitrato como anión interlamina y con valores de relación molar M^{2+}/M^{3+} próximos a 2. Los picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos (006) y (009) se registran a valores próximos a 19.9° (2θ) y 30.0° (2θ), respectivamente, con los correspondientes espaciados de 4.46 Å y 2.98 Å. Estos picos de difracción confirman la estructura laminar de los sólidos preparados. Las reflexiones

correspondientes a los planos de difracción (110) y (113) se registran a 60.3° (2θ) y 61.3° (2θ), con espaciados de 1.53 \AA y 1.51 \AA , respectivamente. Tal y como se puede observar en la *Figura III.1*, las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmal presentan un aumento considerable de la cristalinidad (evaluada con respecto a la anchura de los picos de difracción), especialmente a lo largo del eje z, lo que indicaría un mejor apilamiento de las láminas. Sin embargo, el mismo comportamiento no fue tan evidente en el caso de las muestras tratadas por radiación MW. Este comportamiento es opuesto al observado para los LDHs con carbonato como anión interlaminar, donde Benito et al. sí observaron un estrechamiento de los picos de difracción después del tratamiento con MW [22]. Tal tratamiento no dio lugar, en las muestras aquí estudiadas, a ningún cambio en las posiciones de los máximos, lo que indica que no se modificaron los parámetros de la red.

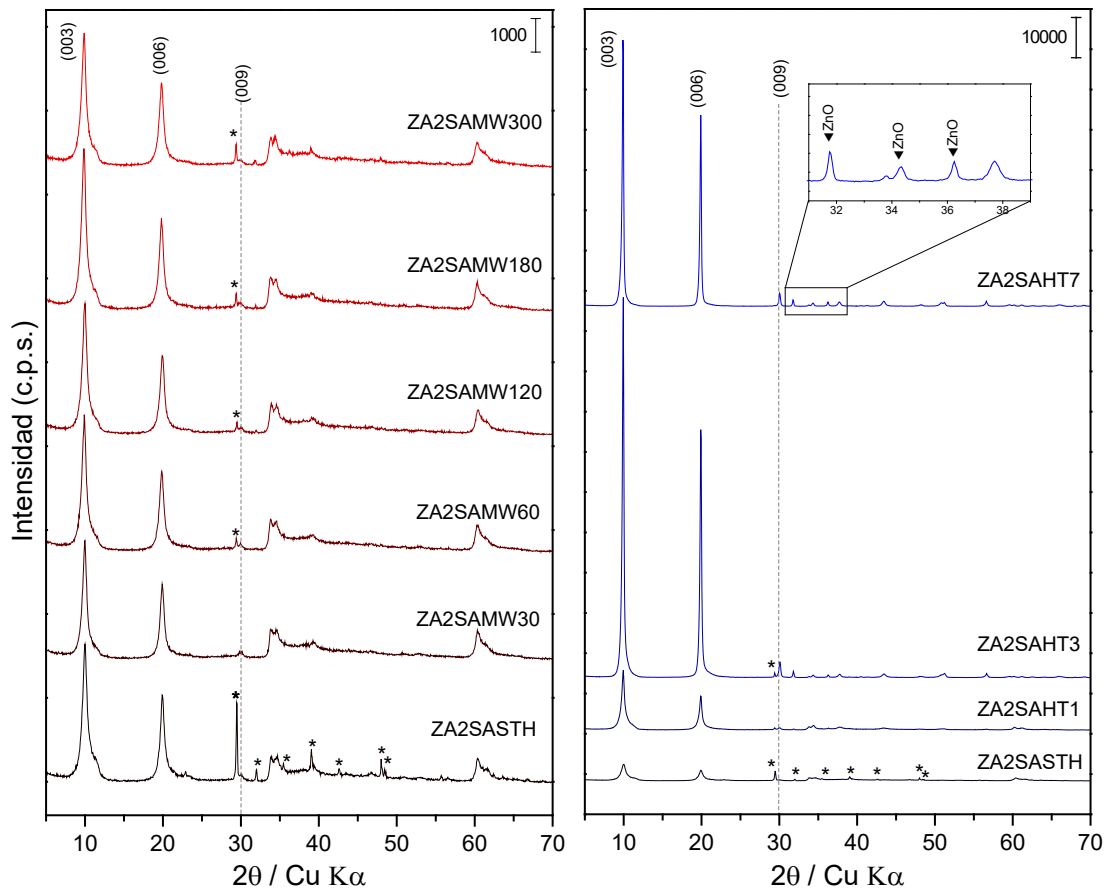


Figura III.1. Diagramas de PXRd de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas. () NaNO_3 .*

Cabe destacar la presencia de un pequeño hombro a 11.25° (2θ), con un espaciado de 7.86 \AA , el cual indica la presencia de una mínima cantidad de una fase con una orientación paralela de los aniones nitrato con respecto a las láminas tipo hidrotalcita; ambas fases coexisten en el

sólido, nitratos con orientación paralela y nitratos con orientación aproximadamente perpendicular a las láminas. A diferencia del carbonato, la orientación del nitrato cambia en función de la relación molar M^{2+}/M^{3+} , y, por tanto, en función de la carga de las láminas de octaedros. Así, a medida que aumenta la carga en las láminas, los aniones nitrato adoptan una orientación perpendicular como resultado de la incorporación de más unidades para lograr la electroneutralidad [23–25]. Tras la aplicación de un tratamiento hidrotermal y la consecuente mayor cristalinidad en el apilamiento de las láminas, el mencionado hombro desaparece. Este resultado indica que, como resultado de un mejor ordenamiento de las láminas, el sólido evoluciona hacia la fase con el nitrato en orientación perpendicular a las láminas.

Además, se puede observar un pico muy agudo debido a NaNO_3 en el difractograma de la muestra de referencia, lo que indica que el lavado de la misma fue insuficiente. En los diagramas de las muestras que fueron tratadas hidrotermalmente por largos periodos de tiempo no se registra o apenas se observa dicho pico, lo que podría indicar que durante estos tratamientos el NaNO_3 se disuelve y es eliminado durante el lavado. Igualmente, es necesario mencionar la presencia de una pequeña proporción de ZnO , en fase Zincita, en las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal por calentamiento convencional. Este hecho se comentará más adelante en mayor profundidad.

Rezvani et al. [26] observaron que la adición de aminas al medio de precipitación puede aumentar la cristalinidad de los sólidos. En la *Figura III.2* se incluyen los difractogramas de las muestras preparadas en presencia de las aminas de cadena corta (MMA, DMA y TMA) sin tratamientos de envejecimiento. De la anchura y perfil del pico asignado al plano de difracción (003) próximo a 10° (2θ), se puede establecer un orden decreciente de la cristalinidad: $\text{ZA2DMASTH} > \text{ZA2TMASTH} > \text{ZA2MMASTH} > \text{ZA2SASTH}$. Este hecho sugiere que, en coincidencia con los resultados de Rezvani et al., la presencia de la amina en el medio de reacción aumenta la cristalinidad de los sólidos, pero en diferente medida en función de la amina empleada. Además, este aumento en la cristalinidad es más evidente en la fase tipo hidrotalcita con los aniones nitrato en orientación perpendicular a las láminas. Así, el hombro observado a 11.25° (2θ) en el difractograma de la muestra ZA2SASTH fue también registrado en el de la muestra ZA2MMASTH, pero estaba ausente o no era apreciable cuando se utilizaron las otras dos aminas, indicando que usando DMA o TMA es posible obtener sólo la fase tipo hidrotalcita con el anión nitrato en orientación perpendicular a las láminas.

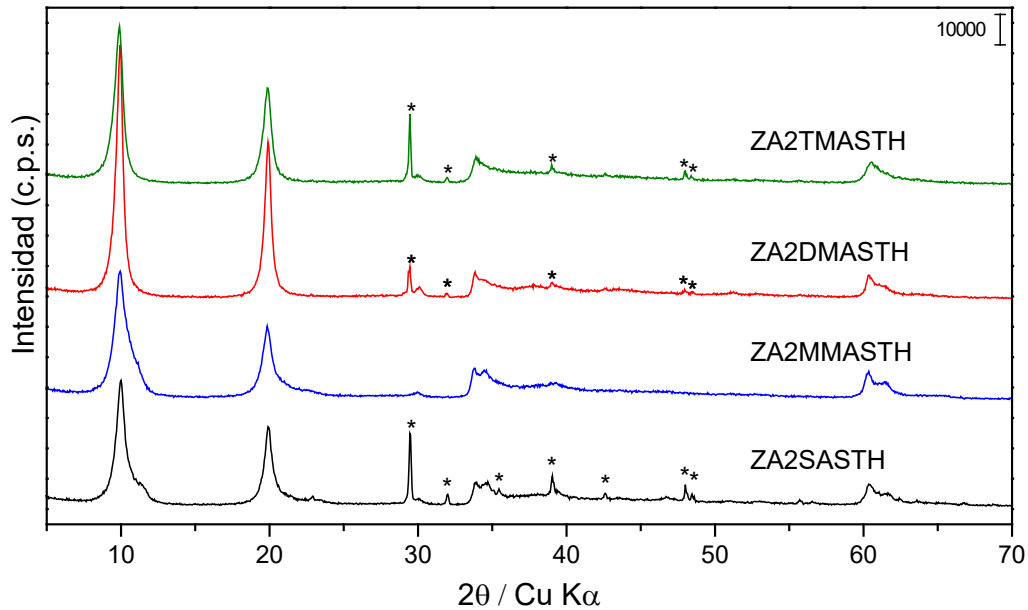


Figura III.2. Diagramas de PXRD de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1 sin tratamiento hidrotermal. (*) NaNO_3 .

En la Figura III.3 se incluyen los difractogramas de las muestras tras la aplicación de un tratamiento hidrotermal por calentamiento asistido por microondas (MW) durante diferentes periodos de tiempo. De nuevo, las muestras preparadas en presencia de aminas mostraron un estrechamiento de los picos de difracción y, por tanto, un incremento en la cristalinidad. Comparando este estrechamiento para las muestras que habían sido sometidas a un mayor tiempo de tratamiento MW (300 min) se puede establecer el mismo orden decreciente de la cristalinidad: ZA2DMAMW300 > ZA2TMAMW300 > ZA2MMAMW300 > ZA2SAMW300.

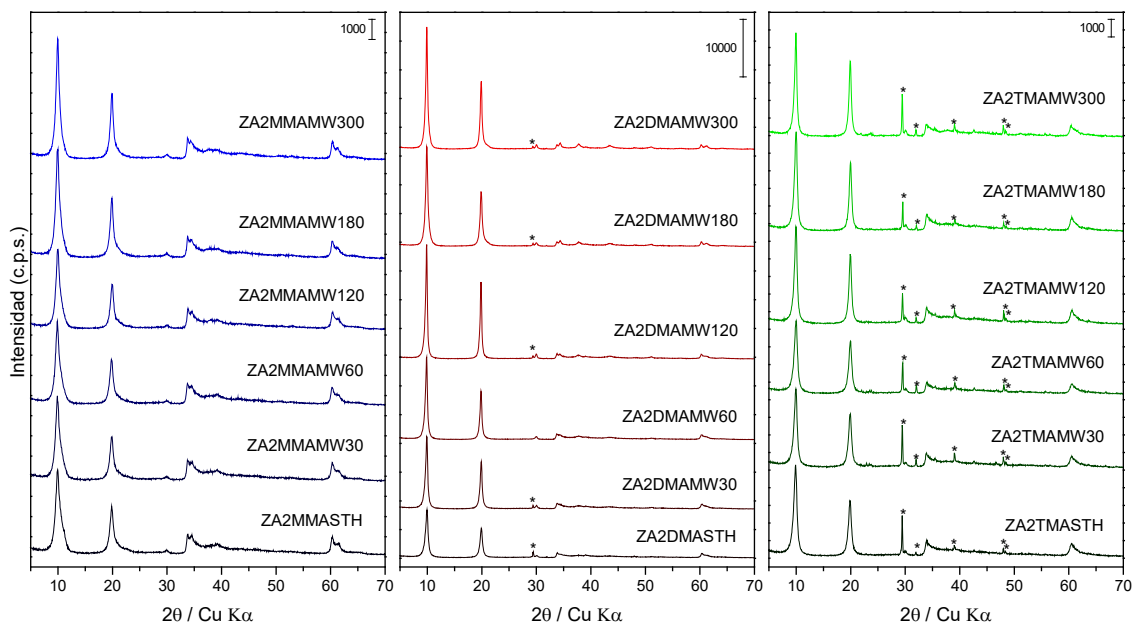


Figura III.3. Diagramas de PXRD de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de MMA, DMA y TMA, con diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal MW. (*) NaNO_3 .

Por último, el mismo comportamiento se pudo observar para las muestras que habían sido sometidas a un tratamiento hidrotérmico por calentamiento convencional, HT, cuyos diagramas de PXRD están representados en la *Figura III.4*. Se puede establecer el mismo orden decreciente de la cristalinidad en función de la amina empleada: ZA2DMAHT7 > ZA2TMAHT7 > ZA2MMAHT7 > ZA2SAHT7, para las muestras sometidas durante el máximo tiempo (7 días) a este tratamiento. Es decir, independientemente del tratamiento de envejecimiento aplicado, el cambio de cristalinidad fue en el mismo orden, dependiendo exclusivamente de la naturaleza de la amina presente durante la preparación de la LDH.

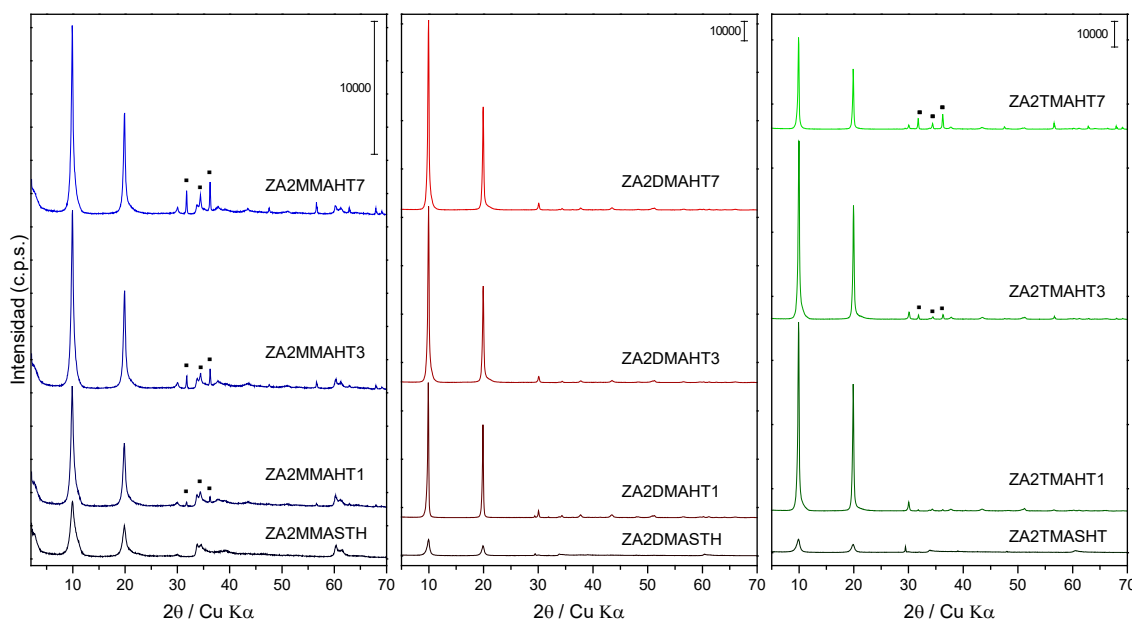


Figura III.4. Diagramas de PXRD de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de MMA, DMA y TMA, con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico HT. (•) ZnO.

Tal y como se puede apreciar en la *Figura III.4*, junto con los picos de difracción de la estructura tipo hidrotalcita, se pueden apreciar unas leves reflexiones (a excepción de las muestras sintetizadas en presencia de DMA) en el intervalo de $28^\circ - 38^\circ$ (2θ), que se pueden asociar a la presencia de pequeñas cantidades de zincita, ZnO. Por un lado, podría haberse formado una pequeña fase amorfa de ZnO (o de hidrozincita) durante el proceso de precipitación, presente pero no detectable en la muestra sin tratamiento térmico, la cual, con la aplicación de un tratamiento hidrotérmico, aumenta su cristalinidad. Por otro lado, en la fase de ZnO el catión Zn^{2+} se encuentra en un entorno tetraédrico, con estructura tipo blenda o wurtzita, en el que es más estable que el entorno octaédrico de las láminas tipo brucita; por tanto, la aplicación de un tratamiento hidrotérmico aportaría la energía necesaria para la disolución de fases metaestables de LDH de ZnAl, donde el Zn^{2+} disuelto no se podría reincorporar a las láminas tipo brucita [8,27–31]. Debido a la presencia de ZnO, se desarrolló y puso a punto una metodología para evaluar la cantidad de ZnO en las

muestras, basada en el cociente entre las áreas de los picos de difracción más característicos de la fase zincita y de la fase tipo hidrotalcita. Dicho cociente se relacionó con la cantidad de ZnO presente en muestras de composición conocida, estableciendo previamente una recta de ajuste aplicable a nuestras muestras de composición desconocida. En la **Tabla III.3** se recogen los valores calculados para la cantidad de ZnO presente en las muestras sintetizadas, donde se puede observar una mayor segregación de la fase zincita en la muestra preparada con TMA y con un tratamiento hidrotermal largo. El mejor comportamiento (es decir, la mínima formación de ZnO) se observó para las muestras sintetizadas en presencia de DMA, donde incluso con un largo periodo de tiempo de tratamiento hidrotermal HT apenas se segrega un 0.07% de ZnO, obteniéndose en las muestras con menor tiempo de tratamiento HT la fase tipo hidrotalcita pura.

Tabla III.3. Cálculo del contenido de ZnO en las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA con tratamiento hidrotermal HT.

Muestra	Área del pico (101) (ZnO) ^a	Área del pico (003) (LDH) ^a	Relación de Áreas (101)/(003)	Contenido en ZnO ^b
ZA2SAHT1	70.3	14708.0	0.004780	0.21
ZA2SAHT3	129.9	94283.0	0.001378	0.03
ZA2SAHT7	224.2	66047.0	0.003395	0.14
ZA2MMAHT1	101.2	7652.9	0.013224	0.66
ZA2MMAHT3	225.6	9562.8	0.023591	1.21
ZA2MMAHT7	419.2	9086.4	0.046135	2.41
ZA2DMAHT7	72.3	35694.7	0.002026	0.07
ZA2TMAHT1	118.9	27191.0	0.004373	0.19
ZA2TMAHT3	422.6	27431.2	0.015406	0.78
ZA2TMAHT7	1140.6	11106.1	0.102700	5.42

^a u.a. ^b % en masa

A partir de los diagramas de difracción de rayos X se pueden determinar los parámetros que describen la celda unidad del compuesto. El principal parámetro estructural de los LDHs es la distancia basal, c_0 , que es igual a la suma del espesor de una lámina tipo brucita y del de una interlámina. Para determinar este parámetro se emplean los espaciados de las reflexiones basales, que están relacionados con c_0 según $c_0 = n \cdot d_{(00l)}$ (donde n y l son números enteros). La relación entre n y l depende del número de láminas tipo brucita por celda unidad, m . Para un politipo de una sola lámina ($n = l = 1$), el valor experimental de c_0 coincide con el parámetro de la celda unidad c , y su valor es igual al espaciado de la primera reflexión a valores bajos de 2θ .

Para un politipo de m láminas, el periodo de la celda unidad es $c = mc_0$ y es la relación entre c_0 y el espaciado basal de la primera reflexión de índices $(00m)$, aunque el espaciado es igual a c_0 [16,19].

En nuestro caso, las muestras corresponden con el politipo $3R_1$ [19,20,32,33] (como ya se mencionó anteriormente), por lo que el parámetro reticular es $c = 3c_0$ y la expresión para calcular el parámetro de celda es $c = 3d_{(003)}$ [16,19,34].

En los casos en los que los picos de difracción no están lo suficientemente definidos se pueden cometer errores en la determinación de la posición de los máximos. Para evitar dichos errores se puede utilizar un valor promedio de $d_{(00l)}$, en el que se consideran las posiciones de los máximos armónicos originados por difracciones de planos basales situados en la dirección c [35,36]. Por tanto: $c = 3c'$

$$\text{donde: } c' = \left(\frac{1}{n}\right) \sum(nd_{(003.n)})$$

En nuestro caso los máximos de difracción correspondientes a $d_{(003)}$ están bien definidos, por lo que no ha sido necesario emplear la fórmula anterior.

Por otro lado, el valor del parámetro reticular a , que es igual a la distancia promedio catión-catión dentro de una misma lámina, puede calcularse a partir de la posición del máximo correspondiente al plano de difracción (110) , ya que es independiente del apilamiento de las láminas. Este parámetro se calcula según la expresión $a = 2d_{(110)}$ [19,35,36].

A partir de los difractogramas de rayos X también se puede evaluar el grado de cristalinidad a partir del tamaño medio de cristal (D) [37,38]. Para ello, se emplea la ecuación de Scherrer [39,40], muy útil en el caso de cristales con geometría hexagonal, como son los preparados en este trabajo.

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde:

D = tamaño de cristal.

k = constante próxima a 1 que depende fundamentalmente de la naturaleza y forma del cristal. En nuestro caso se ha tomado el valor 0.94 [41].

λ = longitud de onda de los rayos X (1.54050 Å).

β = ensanchamiento del pico, que es igual a $(B^2 - b^2)^{1/2}$, donde B es la anchura a media altura del pico (FWHM, de sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum) y b es una constante instrumental equivalente al ensanchamiento producido bajo condiciones

geométricas similares por un cristal de tamaño superior a 1000 Å. En los cálculos realizados se ha tomado $b=0$, por lo que los valores de tamaño reales serán mayores o iguales a los calculados.

θ = ángulo al que se registra el máximo de difracción.

El tamaño medio de cristal fue calculado en la dirección c utilizando el valor de FWHM del pico de difracción correspondiente a los planos (003). Además, conociendo el tamaño de cristal en la dirección c y la distancia basal (c_0), es posible conocer el número de láminas tipo brucita apiladas. En la **Tabla III.4** se recogen los parámetros de red c y a , junto con los valores de tamaño de cristal (D) y el número de láminas apiladas, calculados para cada una de las muestras sintetizadas.

Tal y como se puede observar en la **Tabla III.4**, las muestras sometidas a un tratamiento hidrotermal por calentamiento convencional (HT) presentan tamaños de cristal mucho mayores que las muestras con un tratamiento hidrotermal microondas (MW). Este comportamiento es más pronunciado en el caso de las muestras sintetizadas sin aminas. En la *Figura III.5* se ha representado la variación del tamaño del cristal en función del tiempo de tratamiento para las muestras sintetizadas en ausencia y en presencia de las diferentes aminas. Como se puede observar, el tratamiento asistido por microondas (MW), incluso tras largos periodos de aplicación, no conduce a un incremento significativo en el tamaño de cristal, independientemente de la amina empleada en la síntesis. El tamaño de cristal se encuentra en torno a 100 Å en todos los casos, a excepción de las muestras preparadas en presencia de DMA, donde se alcanzan tamaños cercanos a 200 Å. Sin embargo, con la aplicación de un tratamiento hidrotermal convencional (HT), en las muestras preparadas en ausencia de aminas se observa un incremento del tamaño de cristal hasta aproximadamente 400 Å después de 7 días de tratamiento HT, donde la curva aparenta alcanzar una meseta. La aplicación de un tratamiento HT en las muestras sintetizadas en presencia de aminas proporciona tamaños de cristal más pequeños que cuando se preparan en ausencia de aminas. Así, con un tratamiento de 7 días se alcanza un tamaño medio de cristal de alrededor de 200 Å cuando se usa MMA, y de aproximadamente 300 Å cuando se usan DMA o TMA. Sin embargo, las muestras preparadas en presencia de DMA o TMA presentan un valor constante entre 300 y 400 Å con tan solo 1 día de tratamiento HT.

III. Sistemas LDHs Zn-Al preparados en presencia de Aminas

Tabla III.4. Parámetros de red c y a y tamaño medio de cristal (D) de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA.

Muestra	c (Å)	a (Å)	D (Å)	Nº de capas apiladas
ZA2SASTH	26.53	3.067	120	14
ZA2SAMW30	26.53	3.067	136	15
ZA2SAMW60	26.80	3.069	134	15
ZA2SAMW120	26.53	3.063	124	14
ZA2SAMW180	26.94	3.067	123	14
ZA2SAMW300	26.80	3.069	126	14
ZA2SAHT1	26.67	3.072	204	23
ZA2SAHT3	26.67	3.074	367	41
ZA2SAHT7	26.80	3.074	394	44
ZA2MMASTH	26.67	3.067	84	9
ZA2MMAMW30	26.80	3.069	99	11
ZA2MMAMW60	26.80	3.072	100	11
ZA2MMAMW120	26.53	3.065	102	12
ZA2MMAMW180	26.53	3.069	108	12
ZA2MMAMW300	26.67	3.067	117	13
ZA2MMAHT1	26.80	3.072	148	17
ZA2MMAHT3	26.67	3.067	178	20
ZA2MMAHT7	26.80	3.072	213	24
ZA2DMASTH	26.67	3.067	156	18
ZA2DMAMW30	26.80	3.065	189	21
ZA2DMAMW60	26.80	3.065	202	23
ZA2DMAMW120	26.80	3.072	233	26
ZA2DMAMW180	26.80	3.072	183	21
ZA2DMAMW300	26.80	3.072	217	24
ZA2DMAHT1	26.80	3.076	384	43
ZA2DMAHT3	26.67	3.072	325	37
ZA2DMAHT7	26.67	3.074	327	37
ZA2TMASTH	26.80	3.058	126	14
ZA2TMAMW30	26.67	3.058	129	14
ZA2TMAMW60	26.53	3.053	120	14
ZA2TMAMW120	26.67	3.055	143	16
ZA2TMAMW180	26.53	3.058	140	16
ZA2TMAMW300	26.67	3.062	175	20
ZA2TMAHT1	26.80	3.074	320	36
ZA2TMAHT3	26.67	3.074	306	34
ZA2TMAHT7	26.80	3.074	367	41

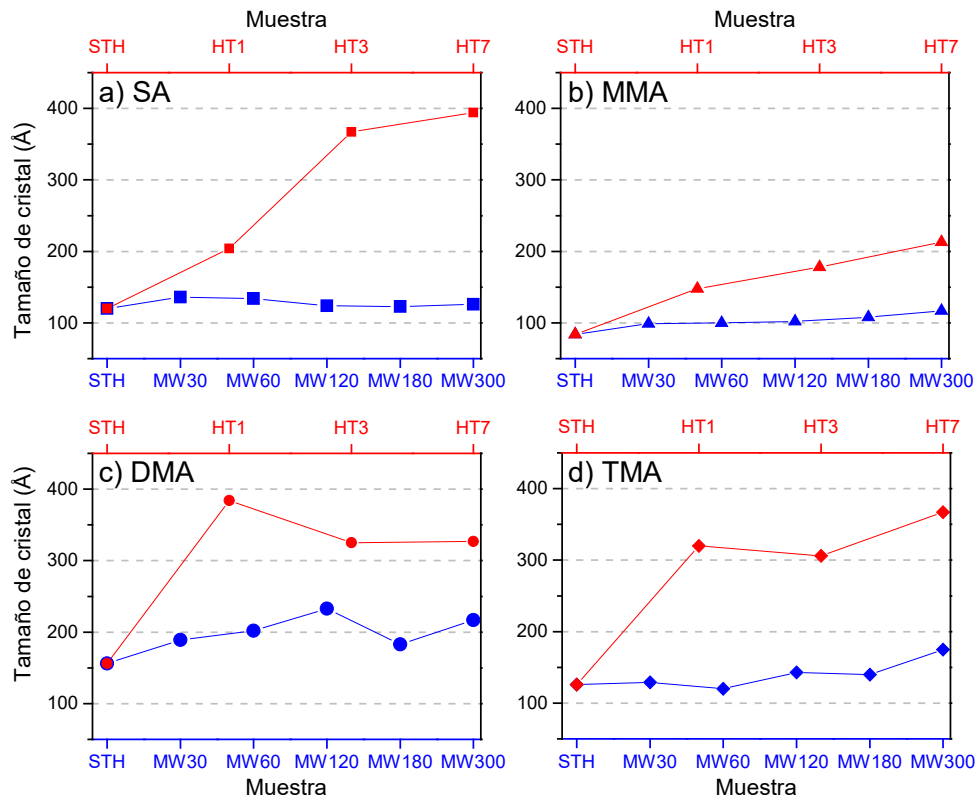


Figura III.5. Comparación del efecto del tratamiento hidrotérmico MW (línea azul) o HT (línea roja) sobre el tamaño de cristal de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas: a) sin amina, b) en presencia de MMA, c) en presencia de DMA y d) en presencia de TMA.

III.2.3. Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR de las muestras sintetizadas se incluyen en la Figura III.6. Estos espectros presentan las bandas características de los compuestos tipo hidrotalcita con nitrato como anión interlamina. Se puede observar una banda ancha en torno a 3460 cm^{-1} debida a los modos de vibración de *stretching* de los grupos hidroxilo presentes en las láminas tipo brucita y de las moléculas de agua presentes en el espacio interlamina. La anchura de esta banda es causada por la diferente fortaleza de los enlaces O-H debido a la formación de los múltiples enlaces de hidrógeno entre los grupos OH entre sí y con las moléculas de H_2O . Además, se registra una banda a 1624 cm^{-1} debida al modo de vibración de *bending*, o deformación angular, de las moléculas de agua del espacio interlamina [42–44].

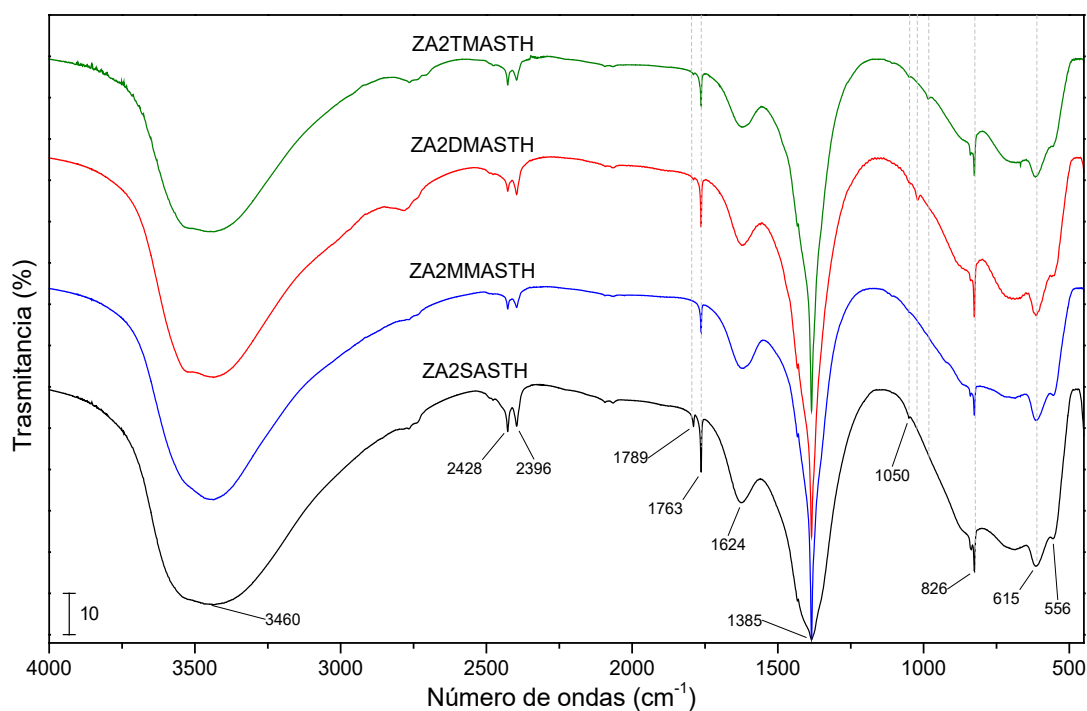


Figura III.6. Espectros FT-IR de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotermal.

La presencia del anión nitrato en el espacio interlaminar se confirma por la banda registrada a 1385 cm^{-1} , la cual se atribuye al modo de vibración $\nu_3(E')$, y a la banda a 826 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración $\nu_2(A_2'')$ del NO_3^- con simetría D_{3h} [42,45]. Además, se puede apreciar una débil banda a 1050 cm^{-1} debido al modo de vibración de *stretching* $\nu_1(A_1')$. Para una simetría D_{3h} del anión nitrato la transición que da lugar a la banda a 1050 cm^{-1} está prohibida por las reglas de selección, por lo que su presencia indica que hay una disminución en la simetría, probablemente a una simetría C_{2v} , debido a la interacción del ión nitrato con moléculas de agua en el espacio interlaminar o con los grupos hidroxilo de las láminas. La banda estrecha a 1763 cm^{-1} es una banda de combinación de los modos $\nu_1(A_1')$ a 1068 cm^{-1} y $\nu_4(E')$ a 692 cm^{-1} , este último no observado claramente en los espectros FT-IR (Figura III.6).

Por otra parte, en la región de bajos números de ondas (por debajo de 1000 cm^{-1}) se registran las bandas correspondientes a vibraciones Metal-O y Metal-OH. Así, es posible observar las bandas a 615 cm^{-1} y 554 cm^{-1} debidas a los modos de vibración traslacional de Zn-OH y Al-OH, respectivamente [46–48].

Las bandas registradas a 2396 y 2428 cm^{-1} pueden ser debidas a bandas de vibración del CO_2 débilmente adsorbido sobre la superficie de las partículas [46], procedente de la atmósfera y

que, por su ligero carácter ácido, presenta una gran afinidad con estos sistemas LDH, fuertemente básicos.

A primera vista, no se observan en los espectros FT-IR de las muestras sintetizadas ninguna de las bandas características de las aminas. Sin embargo, dichas bandas podrían estar ocultas por las bandas más intensas comentadas anteriormente, ya que los análisis térmicos (que se comentarán en un apartado posterior) sugieren la presencia de algunos residuos de amina en las muestras preparadas en presencia de TMA. Tal y como se puede observar en la *Figura III.6*, los espectros FT-IR son muy similares entre ellos, sin diferencias significativas en cuanto a posiciones, anchuras, etc., de las bandas.

Tal y como se puede apreciar en la *Figura III.7* y en la *Figura III.8*, las bandas quedan mejor resueltas para las muestras sometidas a un tratamiento hidrotermal. En la región de bajos números de ondas se registran bandas más intensas, nítidas y mejor resueltas con respecto a las muestras sin tratamiento [9,11]. El pico registrado a 1385 cm^{-1} , debido a especies NO_3^- en la interlámina, se vuelve más estrecho conforme aumenta la cristalinidad de los sólidos con el tratamiento hidrotermal, al igual que ocurría con los picos de difracción de rayos X tras dicho tratamiento. Este aumento de la cristalinidad es consecuencia de un mejor ordenamiento de los aniones en la estructura. Esta mayor ordenación induce que todos los aniones nitrato que ocupan el espacio interlaminar adopten la misma y una mayor simetría, de forma que las bandas registradas en los espectros FT-IR se vuelven más nítidas y desaparecen las bandas debidas a transiciones prohibidas en la simetría D_{3h} del anión nitrato. Así, la banda originalmente registrada a 1050 cm^{-1} debida al modo $\nu_1(A_1')$ no se observa tras someter las muestras a un tratamiento hidrotermal, ya sea por calentamiento convencional (HT) o asistido por microondas (MW).

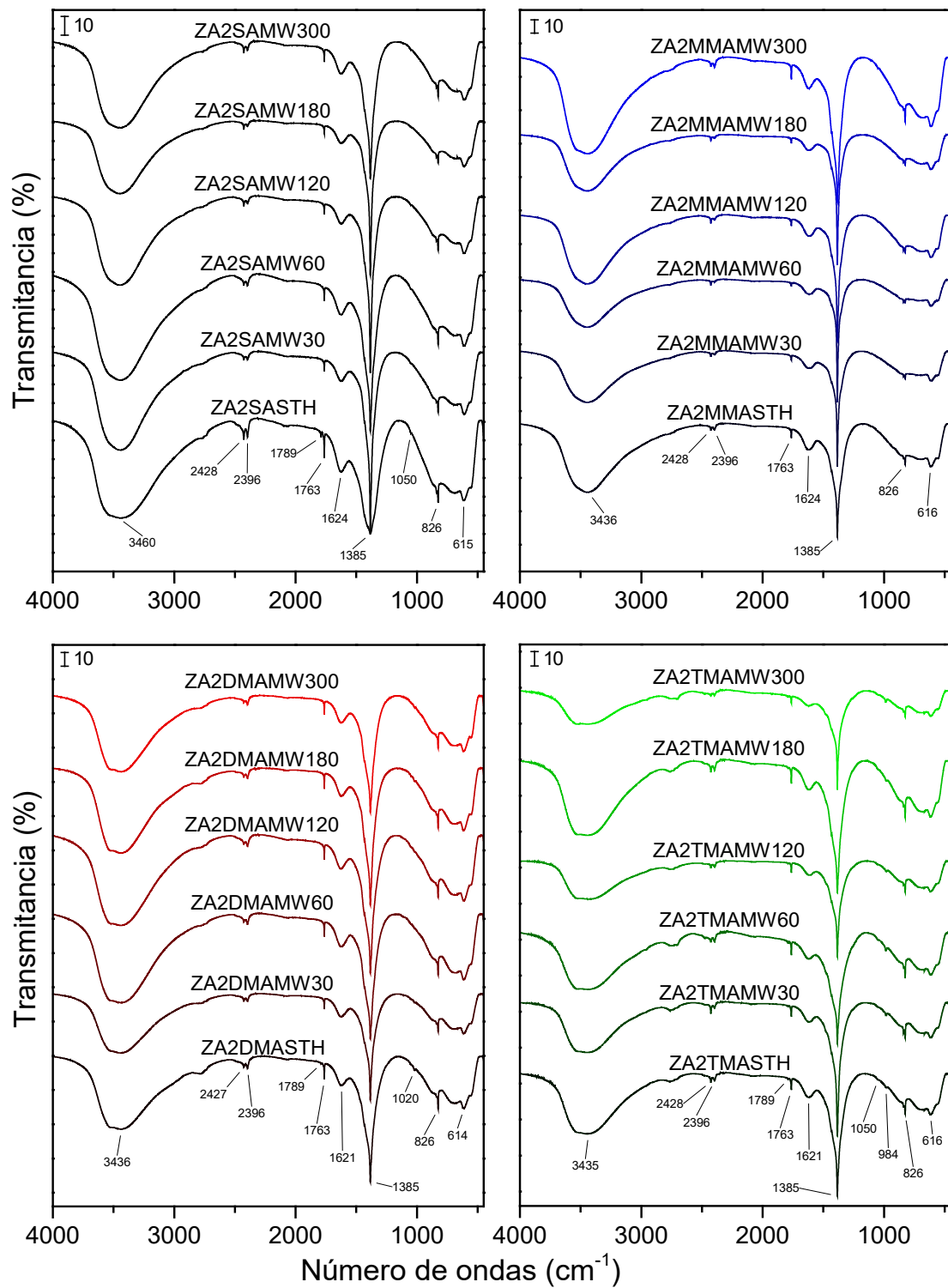


Figura III.7. Espectros FT-IR de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, con tratamiento hidrotérmico MW.

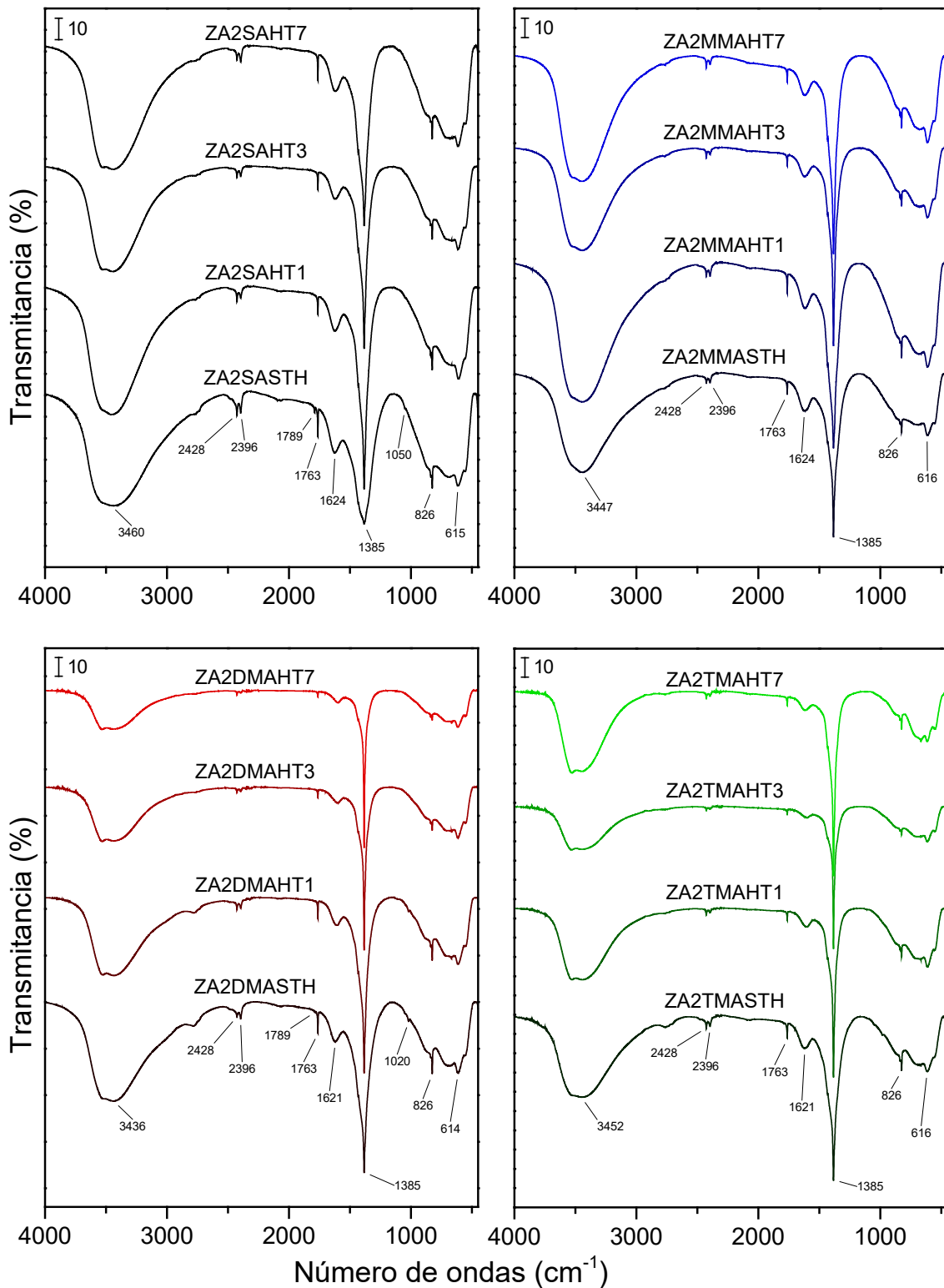


Figura III.8. Espectros FT-IR de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, con tratamiento hidrotermal HT.

III.2.4. Análisis térmicos TG y DTA

La descomposición térmica de los compuestos tipo hidrotalcita normalmente ocurre en cuatro etapas: (I) la eliminación del agua fisisorbida sobre la superficie externa de los cristales; (II) la eliminación del agua interlaminar; (III) la eliminación en forma de vapor de agua de los grupos hidroxilo que forman las láminas; (IV) la eliminación del anión interlaminar, a excepción de compuestos con aniones no volátiles [49]. Estas rutas de descomposición implican diversos procesos de carácter endotérmico, como son la deshidratación, la deshidroxilación y la descomposición de los aniones interlaminares; aunque también es posible que se encuentren procesos de carácter exotérmico, sobre todo la oxidación de aniones orgánicos del espacio interlaminar, o la oxidación de cationes de las láminas (Co^{2+} , Fe^{2+} , ...). El análisis de los gases y vapores generados durante la descomposición térmica confirma la secuencia en etapas anteriormente mencionada [50–52]. Las temperaturas a las que transcurren cada uno de los procesos pueden cambiar en función de los cationes metálicos que forman las láminas [52], la naturaleza del anión interlaminar [53], el tratamiento térmico post-síntesis [12,54], etc.

En la *Figura III.9* se incluyen las curvas termogravimétricas de las muestras sin tratamiento hidrotermal (STH). Todas presentan un comportamiento similar, donde se pueden identificar las etapas de descomposición típicas; sin embargo, en todos los casos las dos primeras etapas ocurren de forma superpuesta, lo que dificulta su diferenciación. En primer lugar, se puede observar la liberación de vapor de agua, tanto adsorbida sobre la superficie externa de las partículas sólidas como procedente de la interlámina, a temperaturas por debajo de 180 °C, tal y como se confirma por el seguimiento del pico a $m/z=17$ en el espectro de masas (MS), debido a los fragmentos OH del agua. La segunda etapa de descomposición tiene lugar hasta aproximadamente 300 °C, correspondiente a la liberación de agua procedente de la condensación de los grupos hidroxilo que conforman las láminas tipo brucita. Se puede observar la liberación de moléculas de amina residuales en torno a esta temperatura para algunas de las muestras, como se puede concluir del seguimiento de la señal debida a la masa del catión molecular de la correspondiente amina en cada muestra. Es posible que durante el proceso de síntesis algunas moléculas de amina pudiesen haber quedado ocluidas en el sólido, pero en tan baja proporción que no es posible la clara observación de sus bandas características por espectroscopía FT-IR. Finalmente, se observa una pérdida de masa continua en el intervalo de 300 a 700 °C, que se podría deber a la eliminación de las especies nitrato interlaminares. Las señales de MS registradas

en este intervalo de temperatura corresponden con las masas de los productos de descomposición del anión nitrato, concretamente, NO, NO₂ y N₂O.

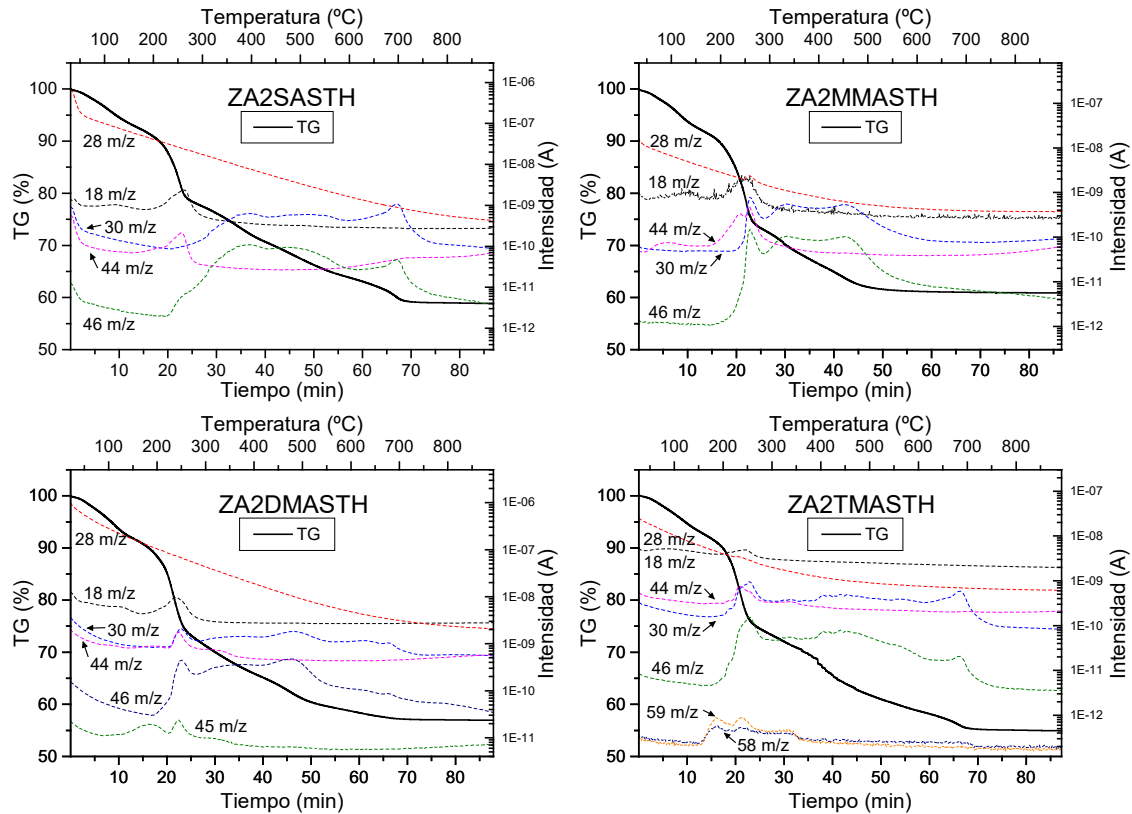


Figura III.9. Curvas de TG de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1 sin tratamiento hidrotermal, y seguimiento de las señales de m/z características de los gases de descomposición del anión nitrato.

Se registraron curvas de TG similares para las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal tras su síntesis. Las muestras sintetizadas en presencia de TMA y tratamiento hidrotermal por calentamiento convencional (HT) presentan diferencias considerables con respecto al resto de las muestras sintetizadas. Las pérdidas de masa registradas para estas muestras son mucho menores con respecto a las registradas para el resto: para la muestra con un tratamiento hidrotermal HT de 7 días (ZA2TMAHT7) se observa una pérdida de masa inferior al 30%, mientras que para las otras muestras se registra una pérdida de masa total entre el 35 y el 40%, tal y como se puede observar en la **Tabla III.5**. Este comportamiento podría explicarse por el incremento en la cantidad de ZnO en la muestra ZA2TMAHT7, con más de un 5% en ZnO, tal y como se determinó a partir de los diagramas de PXRD (**Tabla III.3**).

Tabla III.5. Pérdida de masa total y cálculo de las moléculas de agua por fórmula química de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA.

Muestra	Pérdida de masa (%)	Moléculas de H ₂ O por fórmula química (n)
ZA2SASTH	41.1	0.89
ZA2SAMW60	46.2	1.52
ZA2SAMW300	44.3	1.28
ZA2SAHT1	37.8	0.52
ZA2SAHT7	36.2	0.36
ZA2MMASTH	39.1	0.67
ZA2MMAMW60	38.0	0.55
ZA2MMAMW300	38.3	0.58
ZA2MMAHT1	37.3	0.47
ZA2MMAHT7	35.2	0.27
ZA2DMASTH	43.0	1.12
ZA2DMAMW60	38.8	0.63
ZA2DMAMW300	39.6	0.71
ZA2DMAHT1	41.6	0.95
ZA2DMAHT7	37.8	0.52
ZA2TMASTH	45.1	1.37
ZA2TMAMW60	45.6	1.45
ZA2TMAMW300	46.2	1.52
ZA2TMAHT1	36.3	0.38
ZA2TMAHT7	28.6	0.30

Por otra parte, a partir de los valores de la pérdida total de masa (incluidos en la **Tabla III.5**) para cada una de las muestras sintetizadas, es posible calcular el número de moléculas de agua que corresponde por fórmula química, cálculo que se incluye en un apartado posterior. Esta cantidad de agua por fórmula unidad corresponde al agua que se encuentra ocupando el espacio interlaminar y la que pueda estar adsorbida sobre la superficie externa de los cristales. De forma general, se puede observar cómo a medida que aumenta la cristalinidad en los sólidos sometidos a un tratamiento hidrotermal, el número de moléculas de agua por fórmula química disminuye, como resultado del mejor ordenamiento de las láminas tipo brucita y de dichas moléculas de agua en la interlámina. En la tabla se incluyen los valores calculados para las muestras STH, MW60, MW300, HT1 y HT7, a modo representativo del resto de los sólidos obtenidos.

Las curvas de DTA de las diferentes muestras analizadas se incluyen en la *Figura III.10*, donde se pueden observar dos mínimos (atribuidos a efectos endotérmicos) en todos los casos.

El primer mínimo se registra a aproximadamente 130 °C y está asociado a la eliminación del agua fisisorbida e interlaminar. El segundo pico se registra entre 200 y 300 °C, y está asociado a los procesos solapados de deshidroxilación de las láminas tipo brucita y la descomposición del anión nitrato que ocupa el espacio interlaminar. Los tratamientos térmicos dan lugar a una cierta escisión de estos efectos endotérmicos. Este comportamiento se debe al incremento en la cristalinidad de la estructura LDH [55]. Además, se puede observar un pico exotérmico a 205 °C para las muestras sintetizadas en presencia de TMA, el cual desaparece para los sólidos sometidos a tratamiento hidrotermal convencional (HT). De acuerdo con el seguimiento de la masa molecular de TMA, no detectado para las muestras tratadas hidrotermalmente, este pico exotérmico se atribuye a la eliminación de restos de TMA ocluidos en las partículas del sólido, en tan pequeñas cantidades que no es posible su detección por espectroscopía FT-IR.

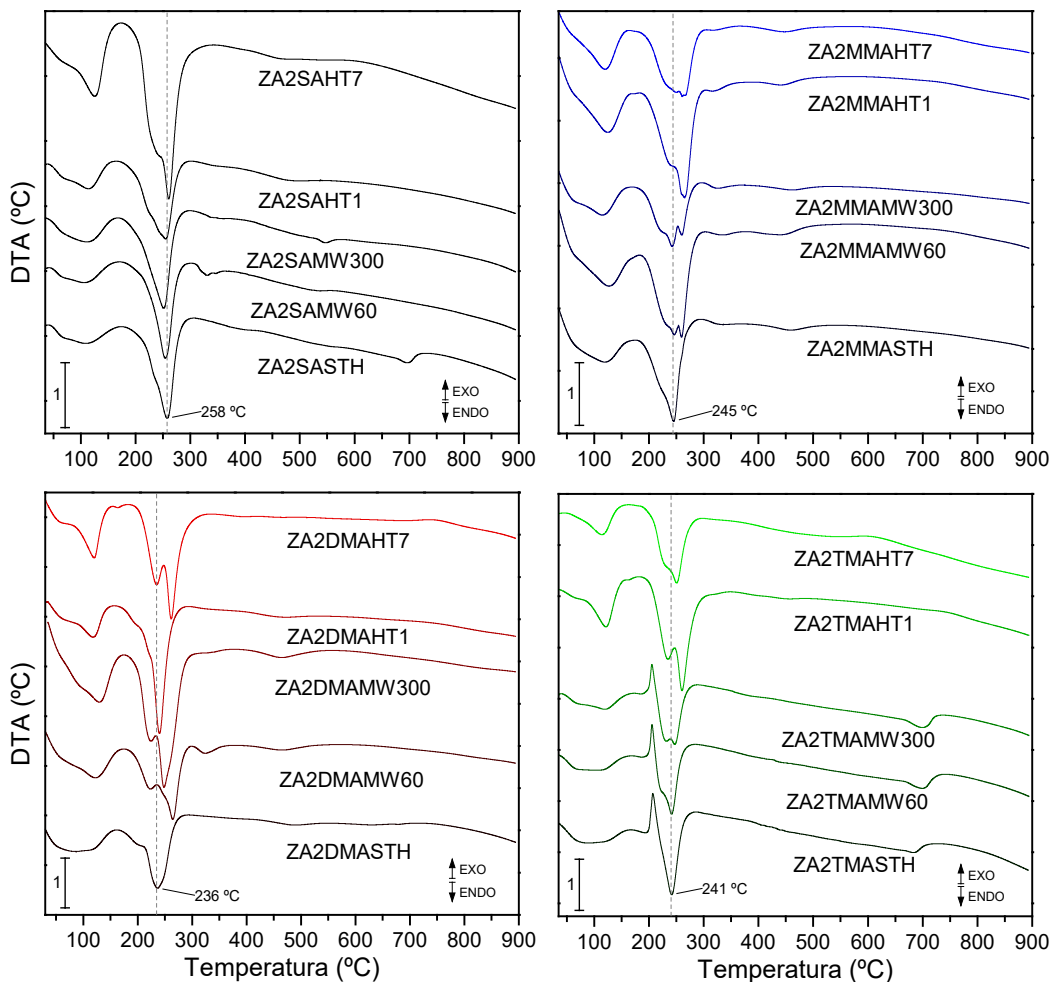


Figura III.10. Curvas de DTA de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamientos hidrotermales MW y HT.

III.2.5. Área superficial y porosidad

El área superficial específica (*Specific Surface Area*, SSA) de los sólidos depende estrechamente del método de síntesis empleado [56,57]. En la bibliografía se ha reportado una gran variedad de valores de área superficial para los LDHs, en un intervalo que va desde diez hasta más de cien metros cuadrados por gramo, dado que son muchos los factores de síntesis que pueden afectar a las propiedades finales de estos sólidos, como concentración de reactivos, temperatura, pH, etc. [1,37]. La supersaturación de las disoluciones de partida durante el proceso de síntesis influye directamente en la morfología, superficie específica y distribución de tamaños de partícula [1,58,59]. Además, los tratamientos hidrotermales de las suspensiones del sólido recién sintetizado disminuyen el área superficial de los sólidos; dicha disminución viene determinada por el tipo y tiempo de tratamiento y la temperatura del proceso de envejecimiento [9,60].

Las propiedades texturales de las muestras han sido estudiadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. Los resultados de SSA, calculados por el método BET (S_{BET}) [61,62], para algunas de las muestras sintetizadas, se incluyen en la **Tabla III.6**, junto con el volumen de poros (V_P) y el diámetro medio de poro, este último calculado por el método BJH [62,63]. Para las muestras sin tratamiento hidrotermal y con poco tiempo de tratamiento MW la capacidad de adsorción estaba por debajo del límite de confianza del equipo utilizado. Sólo para las muestras con un tratamiento hidrotermal HT convencional, y en algunos casos las tratadas por MW durante un largo periodo de tiempo, las medidas de adsorción presentaban valores de confianza.

Tabla III.6. Área superficial específica BET, volumen de poros y diámetro medio de poro BJH de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA.

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poros (mm ³ /g)	Diámetro medio de poro por desorción BJH (nm)
ZA2SAHT7	2.8	6.5	13.2
ZA2MMAHT1	1.6	4.6	11.2
ZA2MMAHT7	3.2	6.2	8.5
ZA2DMAMW300	4.0	12.7	7.8
ZA2DMAHT1	4.5	15.0	11.1
ZA2DMAHT7	8.9	16.4	8.8
ZA2TMAHT1	8.5	21.2	11.3
ZA2TMAHT7	20.6	33.0	5.0

Las correspondientes isotermas de adsorción-desorción se recogen en la *Figura III.11*. Se puede observar cómo todas las curvas corresponden al tipo II según la clasificación de la IUPAC [64,65], característico de la adsorción en adsorbentes no porosos o mesoporosos, donde puede ocurrir la adsorción sin restricciones monocapa-multicapa. En algunos casos, se observa un ciclo de histéresis que corresponde al tipo H3 [62], cuya presencia indica que la adsorción tiene lugar en poros con forma de hendidura formados por partículas en forma de láminas. Este hecho está en concordancia con la estructura de los sólidos estudiados. El bucle de histéresis es ancho o estrecho, probablemente debido al diferente apilamiento de las láminas en el cristal.

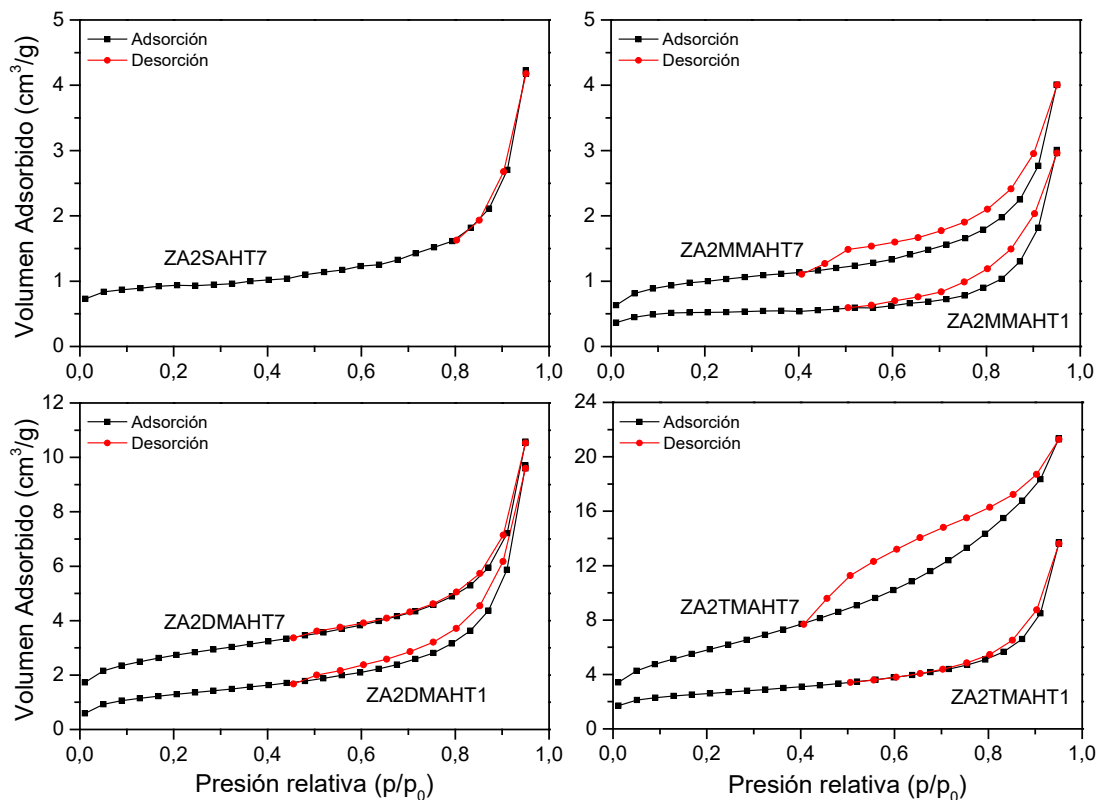


Figura III.11. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ para las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, con tratamiento hidrotérmal HT.

En el caso de las muestras sintetizadas utilizando MMA como agente precipitante, la SSA es similar a la calculada para la muestra ZA2SAHT7, tratada durante el mismo tiempo y bajo las mismas condiciones hidrotérmicas. Las isotermas presentan un bucle de histéresis de tipo H3 [62] mejor definido tras largos periodos de tratamiento hidrotérmal. El tratamiento HT junto con la presencia de MMA en el medio de reacción favorece la formación de poros del sólido final, de forma que la muestra ZA2MMAHT1 presenta un volumen de poros de 4.6 mm³/g con un diámetro medio de 11.2 nm, mientras que, cuando la cristalinidad de la muestra aumenta como

consecuencia de un tratamiento hidrotermal HT más largo, la muestra ZA2MMAHT7 presenta un volumen de poros mayor ($6.2 \text{ mm}^3/\text{g}$) con un diámetro medio ligeramente menor (8.5 nm).

Los sólidos sintetizados en presencia de DMA mostraron un incremento en la cristalinidad tras la aplicación de un tratamiento hidrotermal HT respecto de la muestra sin tratamiento hidrotermal (según los resultados de PXRD descritos en el apartado III.2.2.), lo cual va unido a la variación observada de la SSA; además, se registran valores de SSA mayores que para la muestra ZA2SAHT7. Así, el valor de S_{BET} para la muestra ZA2DMAHT1 es de $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ y para la muestra ZA2DMAHT7 se duplica, llegando a un valor de aproximadamente $9 \text{ m}^2/\text{g}$. Ambas muestras presentan bucles de histéresis de tipo H3 [62] como consecuencia de la existencia de poros en forma de hendidura. En las muestras preparada en presencia de DMA, a pesar de que cuando el tratamiento hidrotermal HT se extiende a 7 días la cristalinidad disminuye ligeramente, se puede observar un comportamiento en el tamaño de poros similar al de las muestras preparadas en presencia de MMA; de hecho, se registran valores de diámetro medio de poro similares. Así, mientras que la muestra ZA2DMAHT1 presenta un volumen de poros de $15.0 \text{ mm}^3/\text{g}$ con un diámetro medio de aproximadamente 11.0 nm , en la muestra ZA2DMAHT7 tiene lugar una reducción del diámetro medio de poro a 8.8 nm , con un incremento en el volumen de poros hasta $16.4 \text{ mm}^3/\text{g}$.

Las muestras sintetizadas con TMA en el medio de precipitación mostraron un comportamiento similar al de las anteriores. Se observa un incremento progresivo de la SSA a medida que el tiempo de tratamiento HT aumenta. Sin embargo, llama la atención el drástico incremento para la muestra ZA2TMAHT7, con un valor de S_{BET} de $20.6 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que para la muestra ZA2TMAHT1 era de $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$. Además, la isoterma de la muestra ZA2TMAHT7 presenta un bucle de histéresis bastante ancho y definido, de tipo H3 [62], ligeramente diferente al del resto de muestras con el mismo tipo de bucle. Este comportamiento puede estar relacionado con la presencia de una cierta cantidad de ZnO junto con la fase de LDH [22]. La presencia de ZnO podría ser la responsable de la diferencia del comportamiento de la muestra ZA2TMAHT7 con la muestra análoga con menos tiempo de tratamiento hidrotermal y, también, con respecto al comportamiento observado para las muestras sintetizadas con DMA. Según los datos de PXRD, las muestras ZA2MMAHT1 y ZA2MMAHT7 también presentan un bajo contenido de ZnO, lo cual podría explicar la mejor definición del ciclo de histéresis y la subsecuente aparición de más poros en el sólido.

En la *Figura III.12* se incluye la isoterma de adsorción-desorción para la muestra preparada con DMA y con tratamiento hidrotermal MW durante 300 min. En este caso, la curva

también corresponde al tipo II según la clasificación de la IUPAC [64,65], con un ciclo de histéresis tipo H3 [62] bien definido, debido a la presencia de poros en forma de hendidura formados por partículas en forma de láminas. El valor de S_{BET} para esta muestra es de aproximadamente $4 \text{ m}^2/\text{g}$. Este hecho está en concordancia con la mayor cristalinidad que presenta esta muestra, en comparación con las muestras sometidas a un tratamiento hidrotermal similar, pero preparadas en ausencia o presencia del resto de aminas estudiadas. Así, el mayor ordenamiento de la estructura aumenta la porosidad del sólido con una baja, pero detectable, área superficial específica.

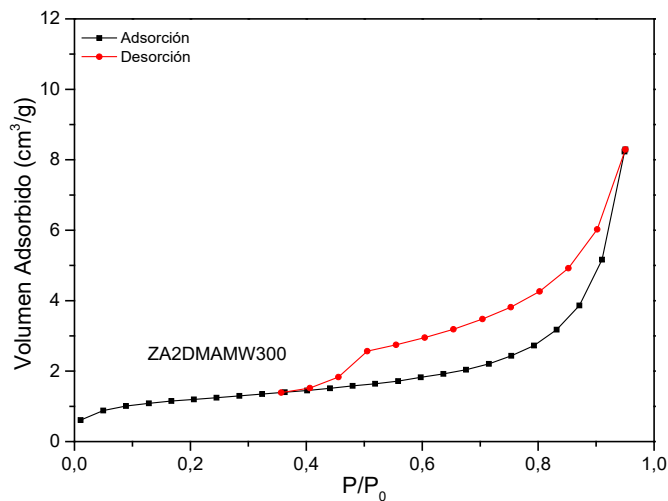


Figura III.12. Isoterma de adsorción-desorción de N_2 para la muestra de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparada en presencia de DMA y con 300 min de tratamiento hidrotermal MW.

El diferente comportamiento de los valores de SSA con respecto a lo esperado según la bibliografía para las muestras después de la aplicación de un tratamiento hidrotermal, ya sea MW o HT, se podría explicar a partir del proceso de maduración de “Ostwald Ripening” [15]. De forma que, inicialmente, junto con las partículas de mayor tamaño, se formarían partículas muy pequeñas, las cuales bloquearían el acceso de las moléculas de N_2 a los poros, dando lugar a valores muy bajos de superficie. La aplicación de un tratamiento hidrotermal daría lugar al crecimiento de estas partículas diminutas por un proceso de disolución y recristalización, lo que resultaría en partículas de mayor tamaño, que ya no bloquearían el acceso a los poros y, por tanto, dando lugar a mayores valores de superficie específica, como se ha observado para las muestras estudiadas.

III.2.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura III.13 se incluyen las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electronic Microscopy, SEM) de algunas muestras representativas de las series sintetizadas en ausencia y presencia de las distintas aminas, con tratamiento hidrotérmal MW y con tratamiento hidrotérmal HT.

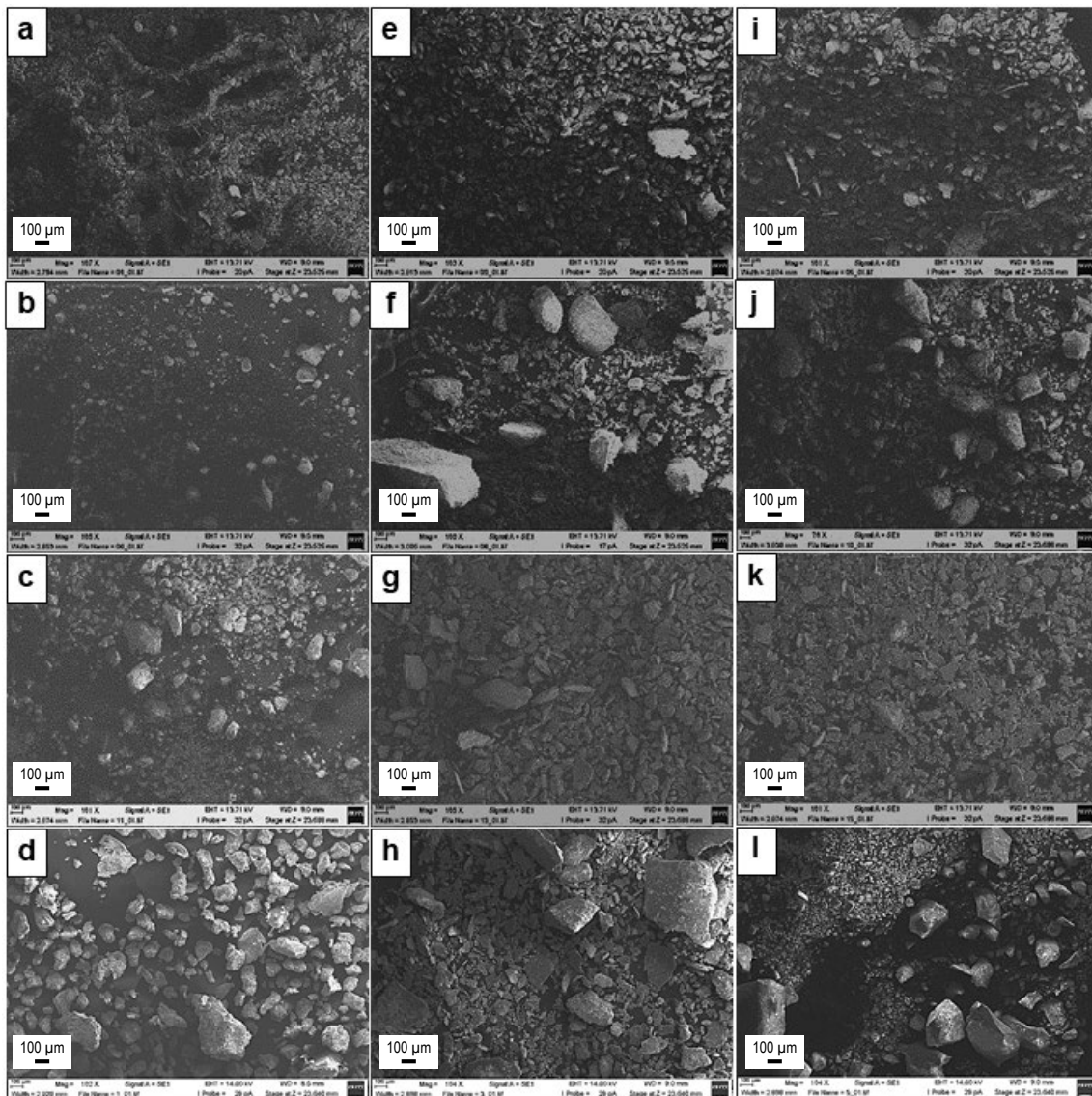


Figura III.13. Micrografías SEM de las muestras, a) ZA2SASTH, b) ZA2MMASTH, c) ZA2DMASTH, d) ZA2TMASTH, e) ZA2SAMW300, f) ZA2MMAMW300, g) ZA2DMAMW300, h) ZA2TMAMW300, i) ZA2SAHT7, j) ZA2MMAHT7, k) ZA2DMAHT7, l) ZA2TMAHT7.

Aunque algunas de las micrografías demuestran la naturaleza laminar de los sólidos (Figura III.14), no permiten la eficaz evaluación de la forma de las partículas debido a la formación de agregados de las mismas. Se puede observar cómo la muestra ZA2SASTH contiene partículas

inferiores a 100 μm , las cuales, tras la aplicación de ambos tipos de tratamientos hidrotermales, forman aglomerados de partículas más grandes. Cuando la síntesis se lleva a cabo en presencia de aminas, se forman partículas de gran tamaño en función del grado de sustitución de la amina utilizada, de forma que a mayor grado de sustitución se forman partículas de mayor tamaño. Así, la muestra de ZA2TMASTH está formada por partículas mucho más grandes que las de las muestras sintetizadas en presencia de MMA o DMA. De igual forma que ocurría en las muestras sintetizadas en ausencia de aminas, para las muestras preparadas en presencia de aminas, después de ambos tratamientos hidrotermales se forman aglomerados en partículas de mayor tamaño. En el caso de las muestras sintetizadas con DMA, después de la aplicación de ambos tratamientos hidrotermales, es posible observar cómo el tamaño de dichos aglomerados es más uniforme. Sin duda, tal comportamiento puede estar relacionado con los cambios introducidos en el medio de reacción por la presencia de las aminas, modificando el momento dipolar del líquido.

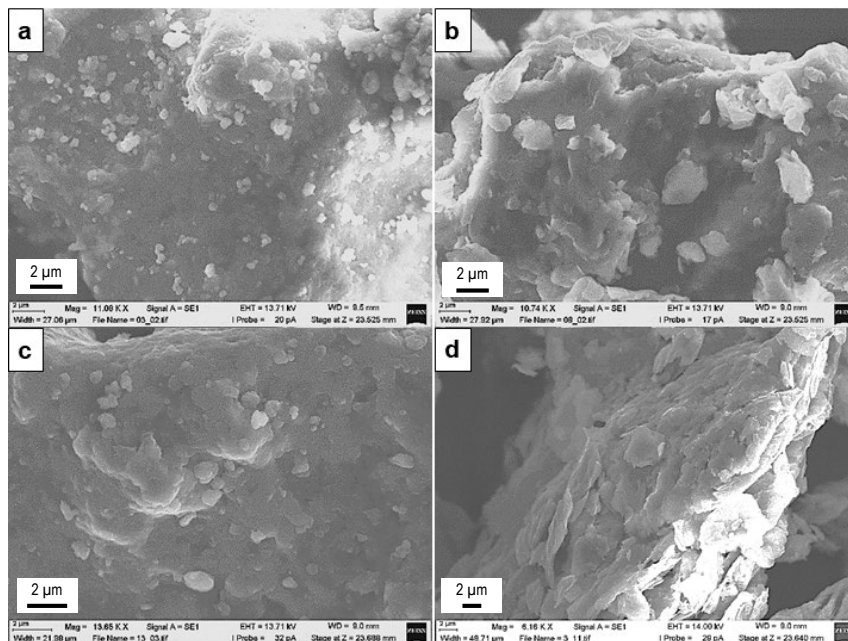


Figura III.14. Micrografías SEM de las muestras: a) ZA2SAMW300, b) ZA2MMAMW300, c) ZA2DMAMW300, d) ZA2TMAMW300. La ampliación es 50 veces mayor que para las microfotografías incluidas en la Figura III.13.

III.2.7. Distribución de tamaños de partículas (PSD)

Con el fin de estudiar mejor el grado de agregación de las partículas de los sólidos sintetizados y poder evaluar las mejores condiciones para obtener muestras homogéneas en cuanto al tamaño de partículas, se llevó a cabo el estudio de la distribución de tamaños de partículas de las muestras sintetizadas en las diferentes condiciones.

Los estudios de distribución de tamaños de partículas para las muestras sintetizadas se realizaron empleando agua como medio dispersante; las curvas de distribución se registraron sin la aplicación de ultrasonidos y después de ciclos de 5 min de ultrasonidos, hasta un total de 15 min. En la *Figura III.15* se incluyen las curvas correspondientes a algunas de las muestras sintetizadas, seleccionándose las muestras con un mayor tiempo de tratamiento hidrotérmal para observar claramente el efecto que supone sobre el tamaño de las partículas; dichas curvas dan una idea acerca de cómo los cristales se asocian para formar partículas de mayor tamaño. El tamaño de partícula y la amplitud de la distribución dependen del tiempo de tratamiento hidrotérmal y de la fuente de calentamiento [53]. En la *Figura III.15* se incluyen dos curvas para cada una de las muestras: (i) la curva de distribución de la muestra en suspensión acuosa, línea negra, y (ii) la curva de distribución de la muestra en suspensión acuosa sometida a un tratamiento de ultrasonidos directamente en el analizador de tamaño de partículas, línea roja, durante 15 min. Este tratamiento con ultrasonidos es comúnmente empleado para disgregar las partículas primarias en familias de menores tamaños; aunque raramente, también puede ocurrir la agregación de partículas pequeñas por efectos electrostáticos.

Las muestras sin tratamiento hidrotérmal (STH) presentan una distribución monomodal, tal y como se puede observar en la *Figura III.15(a-d)*, aunque en algunos casos se puede observar un pequeño hombro, lo que provoca distribuciones algo más amplias. Con un tiempo corto de tratamiento con ultrasonidos (15 min) es posible la disgregación de las partículas, mostrándose distribuciones bimodales con familias de menor tamaño de partículas y resultando en distribuciones más amplias. Para las muestras preparadas con MMA, la nueva familia de partículas corresponde a un porcentaje de volumen bastante pequeño. Por el contrario, las muestras sintetizadas con TMA presentan una distribución bimodal en la cual las dos familias de partículas representan el mismo porcentaje de volumen. En el caso de las muestras sintetizadas con DMA, la curva presenta una distribución multimodal después del tratamiento con ultrasonidos, con una familia de partículas predominante. Resulta interesante la aparición de una familia de partículas con tamaños inferiores a 10 μm . Además, la distribución presenta una familia de partículas grandes, en un bajo porcentaje de volumen.

En la *Figura III.15(e-h)* se incluyen las curvas de distribución de tamaños de partículas de las muestras sometidas a un tratamiento hidrotérmal asistido por radiación microondas (MW) durante un largo periodo de tiempo (300 minutos). Las curvas siguen la misma tendencia que las de las muestras sin tratamiento hidrotérmal (STH). Sin embargo, las muestras sintetizadas con DMA y TMA presentan tras el tratamiento con ultrasonidos (curva roja) distribuciones de tamaños

de partículas más estrechas que las de las muestras STH. La mayor diferencia se encuentra para la muestra ZA2TMAMW300, donde se vuelve a encontrar una distribución bimodal a menores tamaños de partícula que para la muestra ZA2TMASTH y con una familia de tamaños predominante. Tanto la muestra de ZA2DMAMW300 como la de ZA2TMAMW300, después del tratamiento con ultrasonidos (curva roja), presentan tamaños de partículas menores que los de las muestras sin tratamiento con ultrasonidos (curva negra).

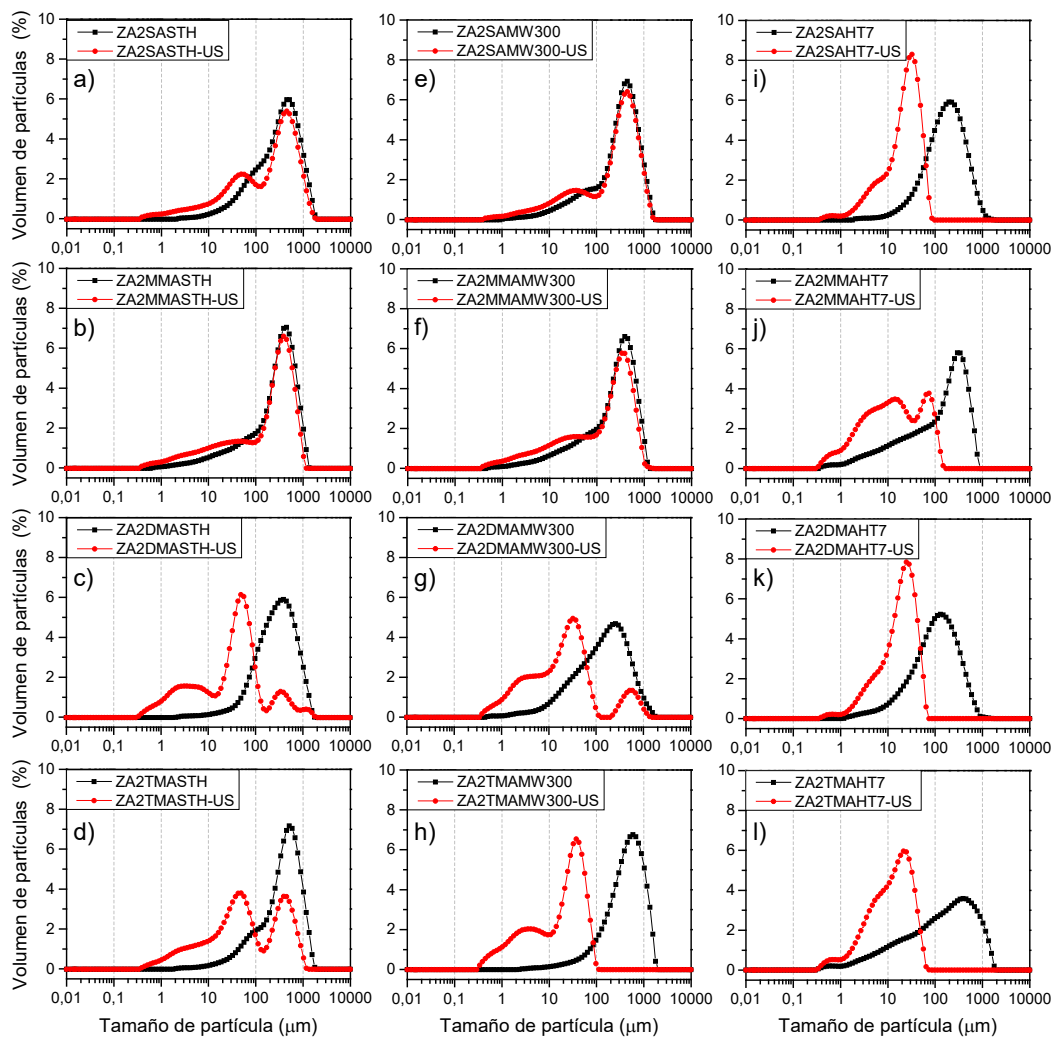


Figura III.15. Distribuciones de tamaños de partículas antes (línea negra) y después (línea roja) del tratamiento por ultrasonidos durante 15 min en suspensión de agua de las muestras, a) ZA2SASTH, b) ZA2MMASTH, c) ZA2DMASTH, d) ZA2TMASTH, e) ZA2SAMW300, f) ZA2MMAMW300, g) ZA2DMAMW300, h) ZA2TMAMW300, i) ZA2SAHT7, j) ZA2MMAHT7, k) ZA2DMAHT7, l) ZA2TMAHT7.

Las curvas de distribución de tamaños de partículas de las muestras con tratamiento hidrotermal por calentamiento convencional (HT) durante 7 días se incluyen en la Figura III.15(i-l). Se puede observar cómo las muestras antes del tratamiento con ultrasonidos presentan una distribución monomodal, con un perfil bastante amplio en el caso de las muestras ZA2MMAHT7 y ZA2TMAHT7. Después del tratamiento con ultrasonidos, las curvas de distribución cambian en

todos los casos, resultando en tamaños de partículas menores. Así, las muestras ZA2SAHT7 y ZA2DMAHT7 presentan distribuciones monomodales con una curva no muy amplia, pero para la muestra ZA2TMAHT7 se puede observar una distribución monomodal con un hombro a menores tamaños de partículas. La muestra ZA2MMAHT7 presenta una distribución multimodal con un amplio intervalo de tamaño de partículas pequeños.

En la **Tabla III.7** se incluyen los valores de diámetro medio de las distribuciones de tamaños de partículas. El diámetro de medio viene expresado como el diámetro ponderado en función del volumen, $D[4,3]$, también llamado diámetro medio del momento de masa o diámetro medio de “De Brouckere” [66,67]. En la tabla también se incluyen los valores de *span* de las distribuciones de tamaño de las partículas de cada una de las muestras analizadas. El valor de *span* es una medida de la dispersión, que viene definido en función de los percentiles 10 y 90 y la mediana (o percentil 50) de la distribución, dando una idea de cuan amplia es la distribución de tamaños de las partículas [66,67]. Así, cuanto más estrecha sea la distribución, más pequeño será el valor de *span*.

Tabla III.7. Valores de diámetro medio de partícula $D[4,3]$ y de *span* de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamiento hidrotermal MW y HT.

Muestra	Sin ultrasonidos		Con ultrasonidos (15 min)	
	$D[4,3]$	<i>span</i>	$D[4,3]$	<i>span</i>
ZA2SASTH	472	2.6	410	3.1
ZA2SAMW60	515	2.2	474	2.3
ZA2SAMW300	449	2.4	396	2.6
ZA2SAHT1	347	2.9	271	4.4
ZA2SAHT7	263	2.6	30	1.9
ZA2MMASTH	398	2.3	337	2.4
ZA2MMAMW60	328	2.2	321	2.4
ZA2MMAMW300	353	2.4	311	2.5
ZA2MMAHT1	322	2.9	257	3.2
ZA2MMAHT7	231	2.9	34	5.3
ZA2DMASTH	428	2.5	123	8.6
ZA2DMAMW60	263	2.4	211	3.7
ZA2DMAMW300	268	3.6	120	14.6
ZA2DMAHT1	197	4.0	23	1.9
ZA2DMAHT7	177	3.1	24	1.9
ZA2TMASTH	525	2.2	259	4.6
ZA2TMAMW60	543	2.3	121	10.4
ZA2TMAMW300	605	2.2	32	2.5
ZA2TMAHT1	362	4.3	54	2.6
ZA2TMAHT7	338	5.2	20	2.8

Para una mejor interpretación, los valores de $D[4,3]$ están representados como diagramas de barras en la *Figura III.16* para cada una de las series de muestras. Se puede observar cómo, de forma general, las muestras sintetizadas con DMA en el medio de precipitación son las que presentan valores medios de tamaños de partícula menores con respecto al resto de series de sólidos sintetizados, sin la aplicación de ultrasonidos. Además, se puede observar cómo la aplicación de un tratamiento hidrotérmal sobre los sólidos sintetizados con DMA tiene una mayor repercusión sobre el tamaño medio de las partículas que en el resto de series. Se puede observar cómo el efecto del tratamiento hidrotérmal es mayor cuando se emplea un calentamiento convencional HT. Por el contrario, las muestras sintetizadas con TMA presentan de forma general un mayor tamaño de partícula, que sólo disminuye tras el tratamiento hidrotérmal HT.

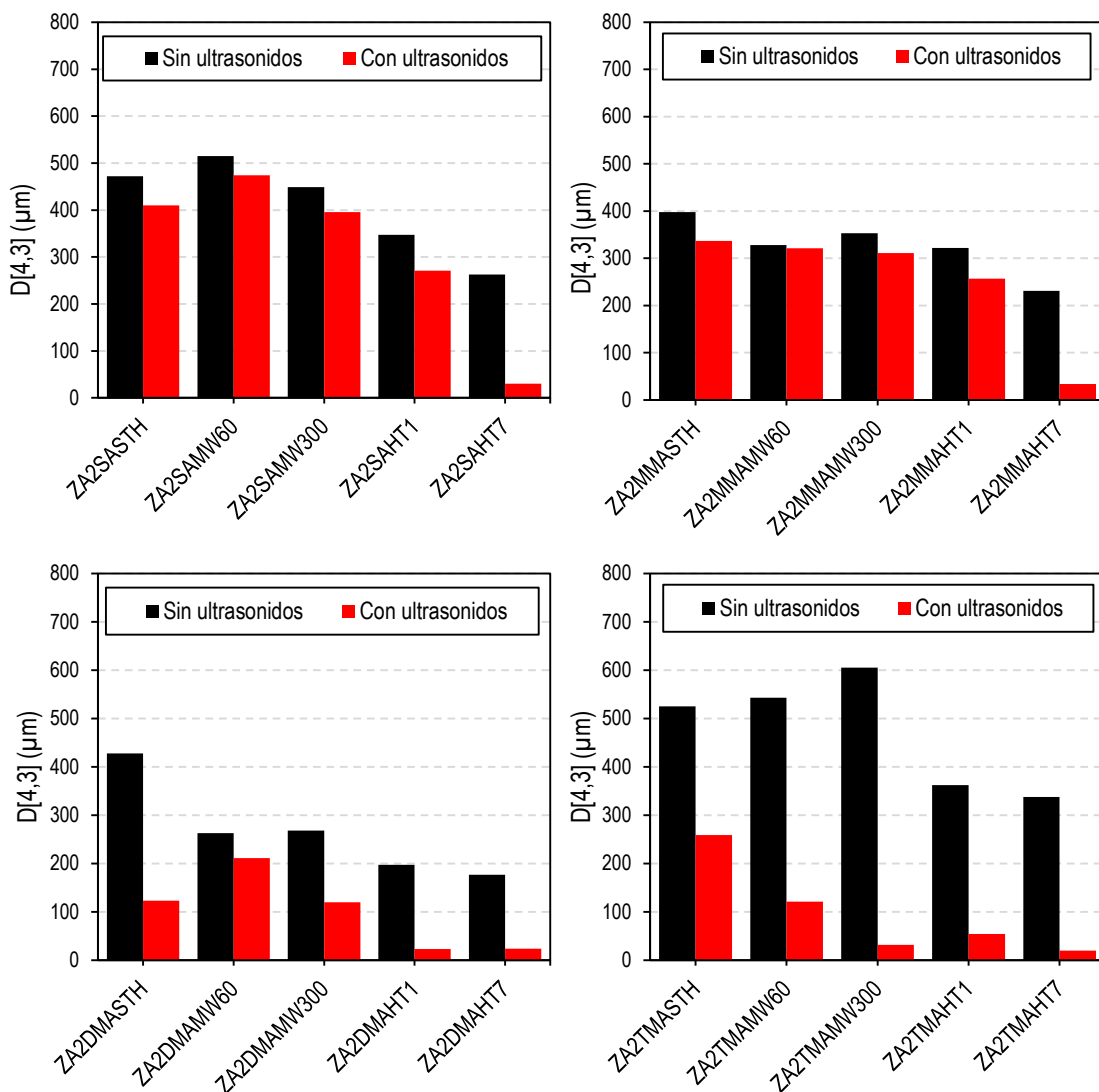


Figura III.16. Representación de los valores de diámetro medio de partículas $D[4,3]$ de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotérmal y con tratamiento hidrotérmal MW y HT.

En la *Figura III.16* se puede observar cómo la aplicación de ultrasonidos en los sólidos sintetizados sin aminas y con MMA, solo tiene una notoria repercusión en el caso del tratamiento hidrotermal HT durante 7 días. En los sólidos sintetizados con DMA y con TMA, el tratamiento con ultrasonidos supone un importante cambio del tamaño medio de partícula en todos los sólidos analizados, siendo las muestras con tratamiento HT de ambas series donde se obtienen las partículas de menor tamaño. De forma general, se puede observar que para ambas series de muestras, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hidrotermal, ya sea MW o HT, el tratamiento con ultrasonidos conduce a menores valores de $D[4,3]$. La aparición de familias de partículas de menor tamaño tras la aplicación de ultrasonidos indicaría la formación inicial de agregados de partículas, las cuales son más fáciles de desagregar a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hidrotermal. Este comportamiento de formación de aglomerados de partículas ya fue observado por Sun et al. [59] para LDHs de Zn y Al con relación molar 2:1 y anión nitrato en el espacio interlamilar. Por otra parte, como se puede observar a partir de la **Tabla III.7**, la aplicación de ultrasonidos en las muestras que fueron sometidas a tratamiento hidrotermal HT da lugar a los menores valores de $D[4,3]$, registrándose valores de tamaño medio de partícula inferiores a 50 μm , similares a los reportados por Benito et al. [14] para LDHs de Zn y Al.

En cuanto a los valores de *span* incluidos en la **Tabla III.7**, en todos los casos se obtiene un valor superior a 2, con distribuciones ligeramente anchas. De forma general, para las muestras sin tratamiento con ultrasonidos, cuando se aplica el tratamiento hidrotermal MW, el valor de *span* apenas cambia, lo que indica que se obtienen distribuciones similares a las de las muestras STH, tal y como se observa en la *Figura III.15*. Lo mismo ocurre para las muestras sintetizadas sin aminas y con MMA cuando se aplica tratamiento hidrotermal HT. Sin embargo, para las muestras sintetizadas con DMA y TMA con un tratamiento hidrotermal HT, estos valores de *span* aumentan, dando lugar a distribuciones más anchas con diferentes familias de tamaños de las partículas.

Cuando se aplica el tratamiento con ultrasonidos, se puede observar que para las series de muestras SA y MMA con tratamiento MW, el valor de *span* aumenta ligeramente, dando idea de la estabilidad de las partículas; sin embargo, para las muestras preparadas en presencia de DMA y TMA estos valores aumentan apreciablemente, siguiendo un diferente comportamiento entre ellos. Así, para la muestra ZA2TMAMW60 se obtiene un valor de dispersión enorme, superior a 10, debido a la heterogeneidad de las partículas aglomeradas; cuando el periodo de tratamiento se alarga, se puede observar una mayor regularidad del tamaño de las partículas, obteniéndose un valor de *span* cuatro veces menor (muestra ZA2TMAMW300). En el caso de las muestras preparadas en presencia de DMA ocurre un efecto diferente; para la muestra ZA2DMAMW60 se

obtiene un valor bajo de *span*, que aumenta apreciablemente cuando se aumenta el tiempo de tratamiento MW, como se observa para la muestra ZA2DMAMW300. Este comportamiento puede ser debido a que tras cortos tiempos de tratamiento MW las muestras se disgregan fácilmente por la aplicación de ultrasonidos en partículas de tamaños menores resultando en una distribución estrecha, pero cuando se aumenta el tiempo de tratamiento, por efectos de la sinterización de las partículas, dichos aglomerados son más difíciles de disgregar por la aplicación de ultrasonidos, dando lugar a una distribución de tamaños de las partículas más amplia y, por tanto, con un valor de *span* mayor. Sin embargo, cuando se analizan los resultados obtenidos cuando se aplica un tratamiento con ultrasonidos sobre las muestras que habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal HT, se pueden observar distribuciones mucho más regulares y estrechas, con valores de *span* inferiores a 2 en el caso de las muestras con DMA, y con tamaños de partículas menores que en las distribuciones obtenidas antes de la aplicación de ultrasonidos.

Todas estas diferencias se pueden atribuir a la diferente naturaleza del medio de precipitación de las muestras preparadas, debido al empleo de las diferentes aminas.

III.3. SÍNTESIS EN RELACIÓN MOLAR 2:1 CON AMINAS DE CADENA LARGA.

En este apartado se describirán y comentarán los resultados obtenidos de la caracterización de los sistemas LDH de Zn y Al preparados en relación molar 2:1 empleando como modificadores del medio de precipitación aminas análogas a las empleadas en el apartado anterior, pero con un átomo de carbono más en la cadena carbonada, etilamina (EA), dietilamina (DEA) y trietilamina (TEA). La denominación de las muestras obtenidas se incluye en la **Tabla III.8**.

Tabla III.8. Designación de las muestras de Zn y Al con relación molar 2:1, preparadas en presencia de aminas de cadena larga.

Medio de precipitación	Tratamiento hidrotermal	Tiempo de tratamiento	Muestra
EA	Sin tratamiento	-	ZA2EASTH
	Microondas	30 min	ZA2EAMW30
		60 min	ZA2EAMW60
		120 min	ZA2EAMW120
		180 min	ZA2EAMW180
		300 min	ZA2EAMW300
	Convencional	1 día	ZA2EAHT1
		3 días	ZA2EAHT3
		7 días	ZA2EAHT7
	DEA	Sin tratamiento	-
Microondas		30 min	ZA2DEAMW30
		60 min	ZA2DEAMW60
		120 min	ZA2DEAMW120
		180 min	ZA2DEAMW180
		300 min	ZA2DEAMW300
Convencional		1 día	ZA2DEAHT1
		3 días	ZA2DEAHT3
		7 días	ZA2DEAHT7
TEA		Sin tratamiento	-
	Microondas	30 min	ZA2TEAMW30
		60 min	ZA2TEAMW60
		120 min	ZA2TEAMW120
		180 min	ZA2TEAMW180
		300 min	ZA2TEAMW300
	Convencional	1 día	ZA2TEAHT1
		3 días	ZA2TEAHT3
		7 días	ZA2TEAHT7

III.3.1. Análisis químico elemental

En la **Tabla III.9** se incluyen los valores de la relación molar Zn/Al y las fórmulas químicas de las muestras sintetizadas en presencia de las distintas aminas de cadena larga, deducidas a partir de los resultados de análisis químico elemental y análisis termogravimétrico.

Tabla III.9. Resultados del análisis químico elemental y fórmulas químicas de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, sintetizadas en presencia de EA, DEA y TEA.

Muestra	Al ^a	Zn ^a	Zn/Al ^b	x ^c	Fórmula
ZA2EASTH	8.32	40.27	2.00	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.44 H_2O$
ZA2EAMW60	7.98	38.63	2.00	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.48 H_2O$
ZA2EAMW300	7.96	38.30	1.99	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.50 H_2O$
ZA2EAHT1	9.84	46.51	1.95	0.34	¿LDH? + ZnO + Al ₂ O ₃
ZA2EAHT7	11.05	52.01	1.94	0.34	¿LDH? + ZnO + Al ₂ O ₃
ZA2DEASTH	7.51	38.44	2.11	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.57 H_2O$
ZA2DEAMW60	7.67	38.87	2.09	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.55 H_2O$
ZA2DEAMW300	7.64	38.31	2.07	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.55 H_2O$
ZA2DEAHT1	7.73	38.47	2.05	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.51 H_2O$
ZA2DEAHT7	8.37	41.88	2.07	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.42 H_2O$
ZA2TEASTH	7.64	37.56	2.03	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.55 H_2O$
ZA2TEAMW60	7.62	37.62	2.04	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.51 H_2O$
ZA2TEAMW300	7.60	37.39	2.03	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.52 H_2O$
ZA2TEAHT1	7.67	37.82	2.04	0.33	$[Zn_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2](NO_3)_{0.33} \cdot 0.50 H_2O$
ZA2TEAHT7	8.13	41.16	2.09	0.32	$[Zn_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2](NO_3)_{0.32} \cdot 0.43 H_2O$

^a Porcentaje en masa

^b Relación molar

^c Relación molar Al/(Al+Zn)

En todos los casos, la relación molar Zn/Al se aproxima al valor de 2, sugiriendo una completa precipitación de los cationes existentes en el medio de síntesis. En algunos casos se puede apreciar una pequeña desviación, nunca superior al 5 %.

Para la determinación de la fórmula química de cada una de las muestras, la cantidad de anión nitrato se calculó a partir de la relación molar Al/(Al+Zn), asumiendo que es el único anión interlamina, tal y como se observó por espectroscopía FT-IR, neutralizando el exceso de carga positiva de las láminas.

A diferencia de las muestras sintetizadas sin aminas o en presencia de aminas de cadena corta, para las muestras sintetizadas en presencia de aminas de cadena larga el contenido en agua por fórmula química es generalmente menor. Se puede apreciar cómo el apilamiento más regular de las láminas de octaedros, tal y como se observó por PXRD, da lugar a una disminución en el número de moléculas de agua por fórmula unidad, siendo este hecho más evidente en las muestras con un tratamiento hidrotermal HT.

Por otro lado, las muestras ZA2EAHT1 y ZA2EAHT7 están mayoritaria o completamente constituidas por ZnO, tal y como se deduce del análisis por PXRD. Sin embargo, tras el análisis químico se puede determinar la presencia de Al en la muestra sólida, indicando la formación de una fase amorfa que contiene aluminio [68], no observada por difracción de rayos X. Por tanto, al haber una mezcla de fases en la muestra sólida, no es posible determinar la cantidad de Zn y Al que se encuentran formando la estructura de LDH (si su colapso no ha sido total), dificultando la determinación de su fórmula química.

III.3.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

Al igual que en las muestras sintetizadas con las aminas de cadena corta descritas en el apartado III.2, las muestras sintetizadas empleando como modificadores del medio de precipitación EA, DEA y TEA también se obtuvieron en forma de polvo microcristalino, por lo que para su caracterización se empleó el método de difracción de rayos X en polvo (PXRD). En la Figura III.17 se incluyen los diagramas de PXRD de estas muestras sin tratamiento hidrotermal. Las posiciones y las intensidades relativas de los picos de difracción registrados revelan una estructura laminar característica de un ordenamiento correspondiente al politipo $3R_1$ con estructura tipo hidrotalcita [19,20]. En todos los casos, el pico de difracción más intenso y atribuido a los planos de difracción (003) se registra a una posición 10.0° (2θ), correspondiente a un espaciado de 8.93 \AA . Tal y como se comentó en el apartado anterior (apartado III.2.2), dicho espaciado corresponde con los valores encontrados por Miyata et al. [21] para compuestos tipo hidrotalcita con el anión nitrato ocupando el espacio interlaminar dispuesto en una orientación perpendicular a las láminas tipo brucita y con una relación molar M^{2+}/M^{3+} próxima a 2. Confirmando la estructura laminar, los picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos (006) y (009) se registran a valores próximos a 19.9° (2θ) y 30.0° (2θ), respectivamente, con los correspondientes espaciados de 4.46 \AA y 2.98 \AA . Las reflexiones correspondientes a los planos de difracción (110) y (113) se registran a 60.3° (2θ) y 61.3° (2θ), con espaciados de 1.53 \AA y 1.51 \AA , respectivamente.

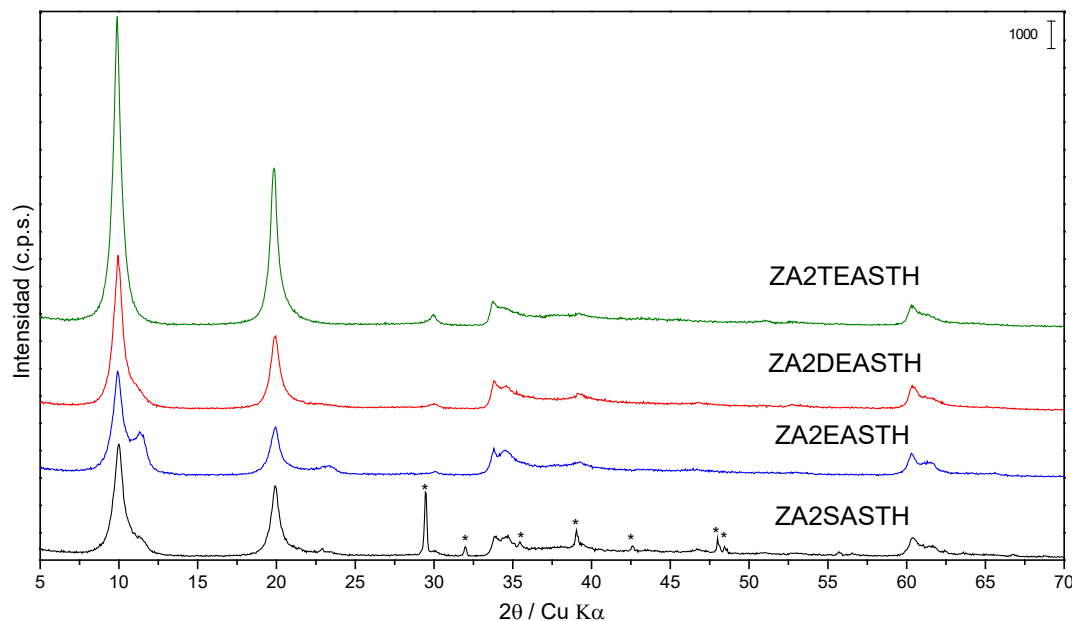


Figura III.17. Diagramas de PXRD de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de EA, DEA y TEA, sin tratamiento hidrotermal. (*) NaNO_3 .

Al igual que para las muestras preparadas en presencia de aminas de cadena corta descritas en el apartado anterior, las aquí preparadas en presencia de DEA y TEA están constituidas por una única fase cristalográfica, aunque para la muestra ZA2DEASTH el pico correspondiente a los planos (003) presenta una ligera asimetría en el lado de mayor ángulo de difracción, algo más evidente para la muestra ZA2SASTH. Sin embargo, en el caso de la muestra preparada en presencia de EA se pueden distinguir en su diagrama de PXRD picos de difracción correspondientes a una segunda fase, especialmente el pico de difracción (003), localizado a un valor cercano a 11.33° (2θ), con un espaciado de 7.81 \AA , con sus correspondientes armónicos a, aproximadamente, valores de 2θ de 22.5 y 3° . En este caso, el ángulo de difracción para este pico de difracción es ligeramente superior al encontrado para la muestra sintetizada en ausencia de aminas, donde, a diferencia del hombro observado para la muestra preparada en ausencia de aminas, se puede distinguir claramente un máximo bien definido. En esta segunda fase con un espaciado de 7.81 \AA para el pico debido a los planos (003) los aniones nitrato interlaminares se encuentran dispuestos con su plano molecular paralelo al plano de las láminas tipo brucita [23–25].

Observando la anchura y perfil del pico asignado a la difracción por los planos (003) próximo a 10° (2θ), se puede establecer un orden decreciente de la cristalinidad diferente al encontrado para las muestras sintetizadas en presencia de aminas de cadena corta: ZA2TEASTH > ZA2DEASTH > ZA2SASTH > ZA2EASTH. Nuevamente se puede comprobar cómo el uso de aminas (y la naturaleza de éstas) en el medio de precipitación modifica la cristalinidad de los

sólidos, hasta el punto de coexistir dos fases con anión nitrato en el espacio interlaminar en función de la amina empleada.

Las muestras sintetizadas en presencia de EA, DEA y TEA se sometieron también a tratamientos hidrotermales de envejecimiento, empleando las dos vías de calentamiento aplicadas anteriormente. En la *Figura III.18* se incluyen los diagramas de PXRD de estas muestras tras diferentes periodos de tratamiento hidrotermal MW. Observando el perfil de los picos y sus intensidades relativas a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, se puede observar cómo, a diferencia de las muestras preparadas en presencia de aminas de cadena corta, la aplicación de un tratamiento hidrotermal MW aumenta la cristalinidad de los sólidos a medida que lo hace el tiempo de tratamiento MW. Comparando la anchura de los picos de difracción (003) de las muestras sometidas a un mayor tiempo de tratamiento, es decir, 300 min, se puede establecer el siguiente orden decreciente de la cristalinidad en función de la amina empleada: ZA2TEAMW300 > ZA2DEAMW300 > ZA2EAMW300 > ZA2SAMW300. Cabe destacar cómo a medida que se prolonga el tiempo de tratamiento hidrotermal MW sobre las muestras sintetizadas con EA, el incremento en la cristalinidad es mayor que en las muestras sin amina en la síntesis (SA). Por otra parte, de la progresión en la cristalinidad de los sólidos sintetizados con EA a medida que aumenta el tiempo de tratamiento MW, se puede observar cómo la intensidad relativa del pico de difracción (003) de la fase con el anión nitrato paralelo a las láminas no aumenta a medida que lo hace el tiempo de tratamiento, pasando de ser un pico bien definido en la muestra ZA2EASTH hasta ser simplemente un hombro del pico (003) en la muestra ZA2EAMW300.

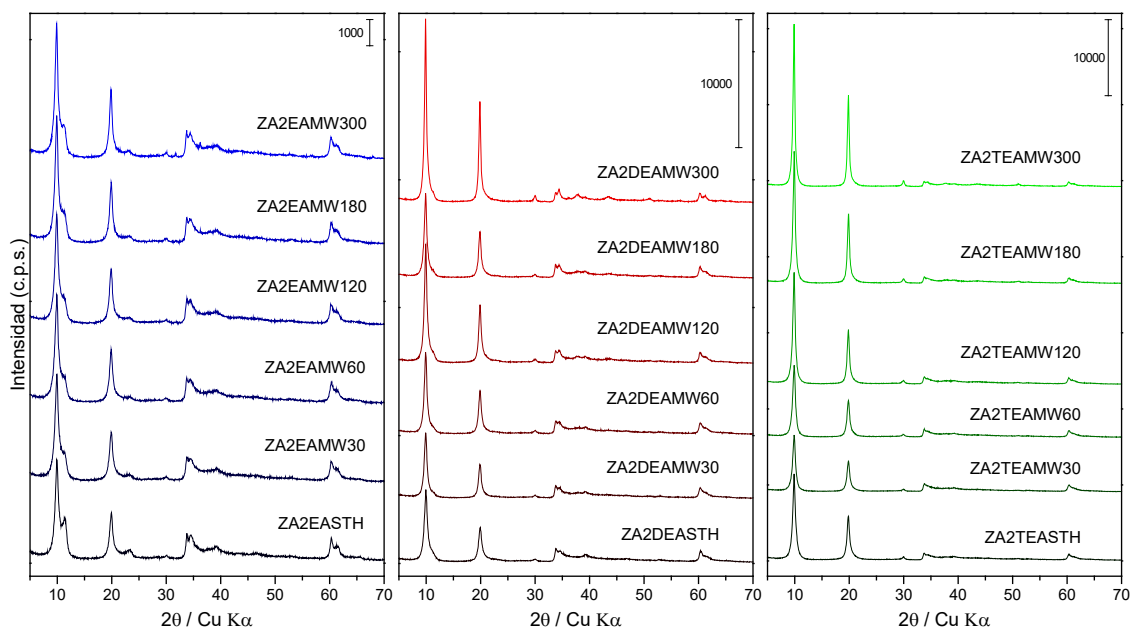


Figura III.18. Diagramas de PXRD de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA, con diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal MW.

Al igual que para las muestras sintetizadas en presencia de aminas de cadena corta, se encuentra que la aplicación de un tratamiento hidrotermal por calentamiento convencional (HT) da lugar un mayor incremento de la cristalinidad de los sólidos. Dicho efecto se puede observar en la *Figura III.19* para las muestras sintetizadas en presencia de DEA y TEA con diferentes periodos de tratamiento HT. Se puede apreciar la segregación de una pequeña cantidad de la fase zincita, ZnO, identificada principalmente por las reflexiones registradas en el rango de $28^\circ - 38^\circ$ (2θ). Así, del perfil de los picos de difracción (003) y sus intensidades relativas para estas dos series de muestras, se puede observar cómo con 3 días de tratamiento se obtienen sólidos de gran cristalinidad con apenas segregación de la fase de ZnO, y a medida que aumenta el tiempo de tratamiento la segregación de esta fase aumenta en detrimento de la cristalinidad de la fase tipo hidrotalcita. En la **Tabla III.10** se incluye la cantidad de fase zincita presente en la muestra calculada a partir de la recta de calibrado con las relación de las áreas de los picos característicos de la fase zincita y la fase tipo hidrotalcita. Así, se pone de manifiesto cómo aumenta la cantidad de fase zincita a medida que aumenta el tiempo de tratamiento HT, encontrándose una cantidad de aproximadamente 2 % de ZnO en la muestra ZA2DEAHT7.

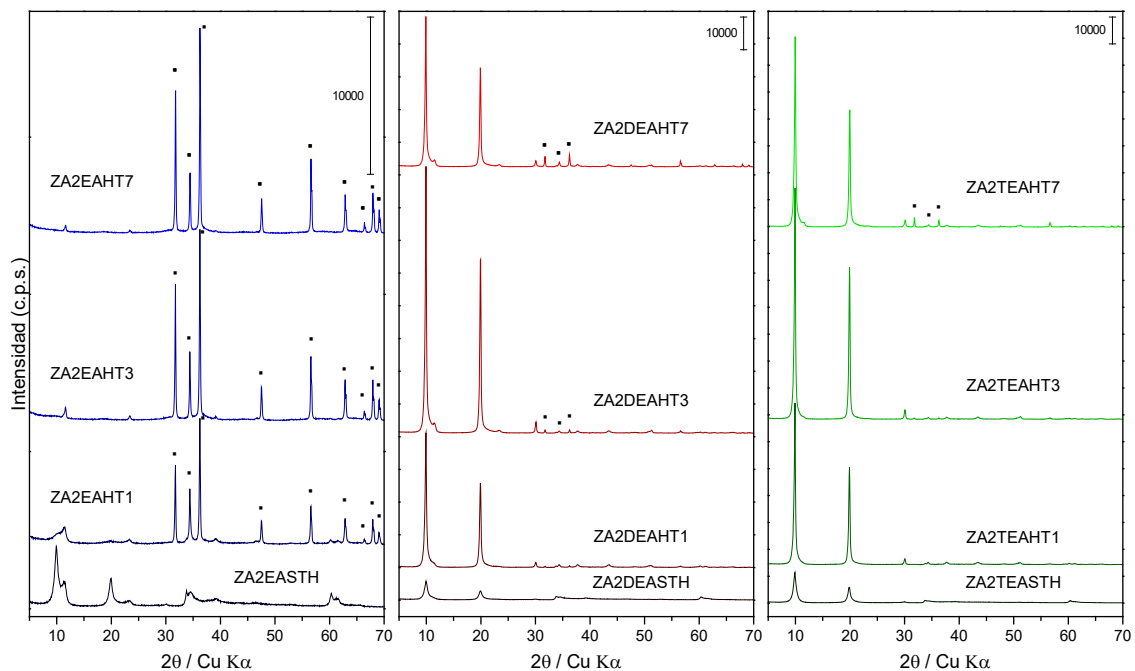


Figura III.19. Diagramas de PXRd de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA, con diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal HT. (·) ZnO.

Tabla III.10. Cálculo del contenido de ZnO en las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA con tratamiento hidrotermal HT.

Muestra	Área del pico (101) (ZnO) ^a	Área del pico (003) (LDH) ^a	Relación de Áreas (101)/(003)	Contenido en ZnO ^b
ZA2EAHT1	1807.0	1424.0	1.268961	67
ZA2EAHT3	2547.0	-	-	≈100
ZA2EAHT7	2776.0	-	-	≈100
ZA2DEAHT1	122.1	18339.8	0.006659	0.32
ZA2DEAHT3	228.3	28956.2	0.007883	0.39
ZA2DEAHT7	790.7	19232.1	0.041114	2.14
ZA2TEAHT3	119.1	29405.9	0.004050	0.18
ZA2TEAHT7	502.6	26627.0	0.018876	0.97

^a u.a. ^b % en masa

Este comportamiento de la cristalinidad de la fase laminar no se observa para las muestras sintetizadas en presencia de EA, donde la aplicación de un tratamiento HT da lugar al colapso de la estructura laminar. Así, en los diagramas registrados para las muestras preparadas en presencia de EA con diferentes tiempos de tratamiento HT, en la *Figura III.19* se observa la formación de la fase zincita de óxido de zinc (ZnO). Si bien con 1 día de tratamiento no tiene lugar el colapso completo de la fase hidrotalcita, como se puede observar de su correspondiente diagrama de PXRD, a los 3 días de tratamiento el colapso es casi completo. Para las muestras ZA2EAHT3 y ZA2EAHT7 se observan principalmente los picos de difracción correspondientes a la fase de ZnO y, con muy poca intensidad, los picos de difracción a 11.6° y 23.4° (2θ) correspondientes a los planos cristalográficos (003) y (006), respectivamente, de la fase tipo hidrotalcita con los aniones nitrato interlaminares dispuestos con su plano molecular paralelo al plano de las láminas tipo brucita. Aplicando por extrapolación la recta de calibrado para la determinación de la cantidad de ZnO presente en la muestra, para ZA2EAHT1 el 67 % de la muestra es ZnO y para tratamientos más largos es cerca del 100 % (**Tabla III.10**).

De igual forma, comparando la anchura de los picos en los difractogramas, se puede establecer el siguiente orden decreciente en la cristalinidad para las muestras con mayor tiempo de tratamiento HT: ZA2TEAHT7 > ZA2DEAHT7 > ZA2SAHT7.

A partir de los difractogramas de rayos X registrados para cada muestra se calcularon los parámetros de red de la estructura cristalina de igual forma que se indicó en el apartado anterior

para las muestras sintetizadas en presencia de aminas de cadena corta. Así, se calcularon los parámetros de red c y a , siguiendo las consideraciones para un politipo $3R_1$ [19,20]. Igualmente, se calculó el tamaño de dominio cristalino (D) para cada una de las muestras aplicando la ecuación de Scherrer [39,40] en la dirección c utilizando el valor de FWHM del pico de difracción (003). Los valores calculados se incluyen en la **Tabla III.11**, junto a los valores calculados para el número de láminas apiladas.

Tabla III.11. Parámetros de red c y a y tamaño medio de cristal (D) de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA .

Muestra	c (Å)	a (Å)	D (Å)	Nº de capas apiladas
ZA2EASTH	26.80	3.0697	111	12
ZA2EAMW30	26.67	3.0720	111	12
ZA2EAMW60	26.80	3.0697	118	13
ZA2EAMW120	26.80	3.0743	117	13
ZA2EAMW180	26.80	3.0720	128	14
ZA2EAMW300	26.80	3.0720	135	15
ZA2DEASTH	26.67	3.0673	126	14
ZA2DEAMW30	26.80	3.0697	140	16
ZA2DEAMW60	26.80	3.0697	148	17
ZA2DEAMW120	26.67	3.0697	151	17
ZA2DEAMW180	26.80	3.0697	155	17
ZA2DEAMW300	26.80	3.0720	210	23
ZA2DEAHT1	26.67	3.0743	284	32
ZA2DEAHT3	26.67	3.0743	343	39
ZA2DEAHT7	26.80	3.0766	334	37
ZA2TEASTH	26.80	3.0697	150	17
ZA2TEAMW30	26.80	3.0673	141	16
ZA2TEAMW60	26.80	3.0697	142	16
ZA2TEAMW120	26.80	3.0697	167	19
ZA2TEAMW180	26.80	3.0673	183	21
ZA2TEAMW300	26.80	3.0697	218	24
ZA2TEAHT1	26.80	3.0766	319	36
ZA2TEAHT3	26.80	3.0743	337	38
ZA2TEAHT7	26.67	3.0743	322	36

Los valores calculados de tamaño de cristal (D) calculados e incluidos en la **Tabla III.11**, ponen de manifiesto cómo, al igual que con las muestras preparadas en presencia de aminas de cadena corta, es el tratamiento hidrotérmal convencional el que conduce a un mayor aumento en la cristalinidad de los sólidos. Dicho efecto se evidencia de la representación comparativa en la *Figura III.20* de los tamaños de cristal obtenidos para cada muestra por cada vía de tratamiento hidrotérmal. Cuando se aplica el tratamiento hidrotérmal MW, se observa cómo a medida que aumenta el tiempo de tratamiento el tamaño de cristal aumenta, obteniendo tanto en la serie de DEA como en la de TEA, tamaños de cristal mayores que en la serie de muestras preparadas en ausencia de aminas, llegándose a obtener sólidos con tamaños de cristal en torno a los 200 Å.

Respecto al comportamiento de las muestras cuando se aplica un tratamiento hidrotérmal HT, se puede observar que las muestras sintetizadas en presencia de TEA con tan solo un día de tratamiento alcanzan un tamaño de cristal próximo a 320 Å, el cual prácticamente se mantiene constante, aunque se aumente el tiempo de tratamiento HT. En el caso de las muestras preparadas en presencia de DEA se necesitan 3 días de tratamiento para alcanzar un máximo de tamaño de cristal en torno a 340 Å, que se mantiene prácticamente constante independientemente de que se alargue el tiempo de tratamiento.

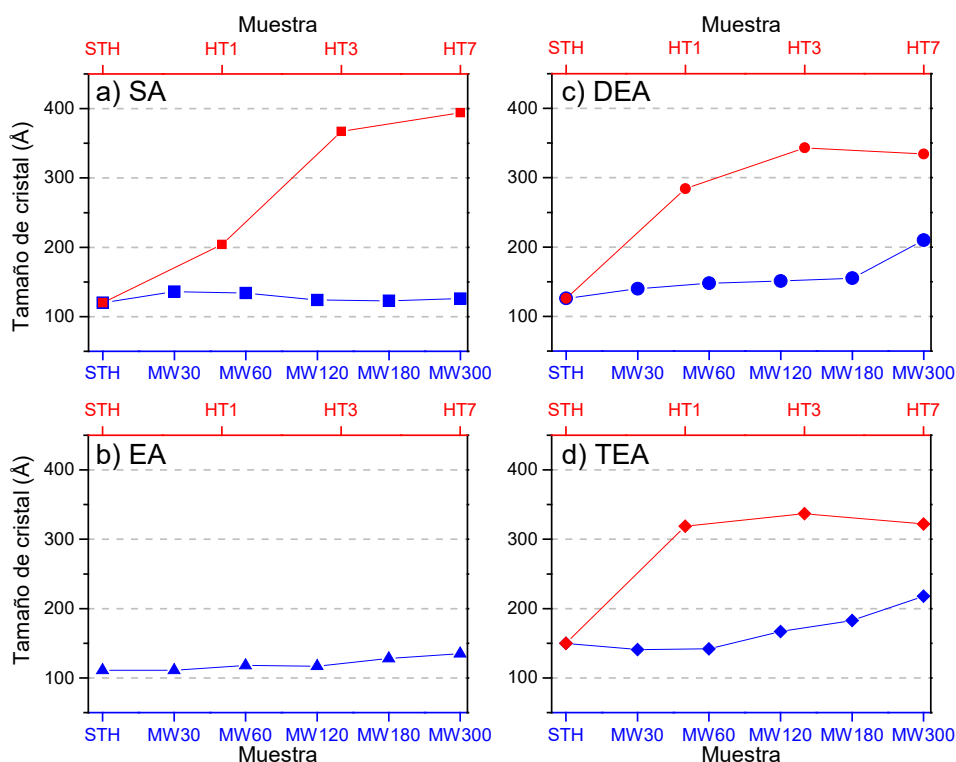


Figura III.20. Comparación del efecto del tratamiento hidrotérmal MW (línea azul) o HT (línea roja) sobre el tamaño de cristal de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas: a) sin amina, b) en presencia de EA, c) en presencia de DEA y d) en presencia de TEA.

Si se comparan dichos comportamientos con los obtenidos para las muestras preparadas en presencia de aminas de cadena corta (*Figura III.5*), en ninguno de los casos se obtienen tamaños de cristal como los que se obtienen cuando se preparan las muestras en presencia de DMA. Así, cuando se aplica un tratamiento hidrotermal MW se obtiene un tamaño de cristal de 200 Å independientemente del tiempo de tratamiento; por otro lado, cuando se aplica un tratamiento HT, con tan solo un día de tratamiento se obtiene un tamaño de cristal cercano a 400 Å.

III.3.3. Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR de los sólidos sintetizados en presencia de aminas de cadena larga presentan las bandas características de los compuestos tipo hidrotalcita. Así, en la *Figura III.21*, se puede observar la banda ancha a 3460 cm^{-1} debida a los modos de vibración de *stretching* de los grupos hidroxilo y de las moléculas de agua presentes en el espacio interlamilar. También se puede observar la banda causada por el modo de vibración de *bending* de estas moléculas de agua, atribuidos a la banda de 1624 cm^{-1} [42–44].

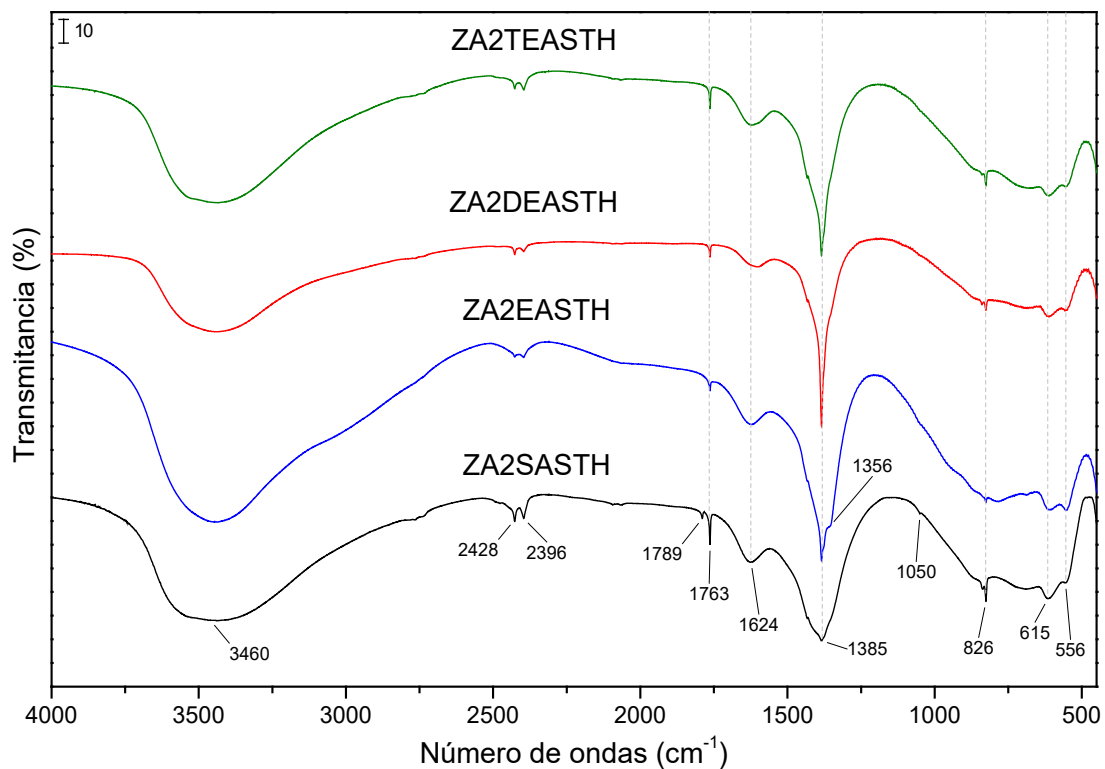


Figura III.21. Espectros FT-IR de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de EA, DEA y TEA, sin tratamiento hidrotermal.

En todos los casos se registran las bandas características de los modos de vibración del anión nitrato (ya comentadas en el apartado anterior), lo que confirma su presencia como anión interlaminar. Así, se pueden observar las bandas a 1385 cm^{-1} y 826 cm^{-1} , asignadas a los modos de vibración $\nu_3(E')$ y $\nu_2(A_2'')$, respectivamente, del NO_3^- con simetría D_{3h} [42,45]. Para la muestra ZA2EASTH se puede apreciar un hombro a 1356 cm^{-1} (Figura III.21), que se podría deber a los aniones nitrato en orientación paralela a las láminas de la segunda fase observada por PXRD. Tras la aplicación de un tratamiento hidrotermal MW de las muestras sintetizadas en presencia de EA, tal y como se observó por PXRD, la fase con los aniones en orientación perpendicular experimenta un aumento en su cristalinidad en detrimento de la fase con los aniones en orientación paralela a las láminas. Esta menor presencia de la fase con los aniones en paralelo se refleja en los espectros FT-IR, donde dicho hombro se vuelve menos evidente (Figura III.22). Por otra parte, como se puede observar en la Figura III.21, cuando se emplea DEA o TEA en el medio de precipitación, tampoco se observa dicho hombro a 1356 cm^{-1} en los espectros de las muestras así obtenidas.

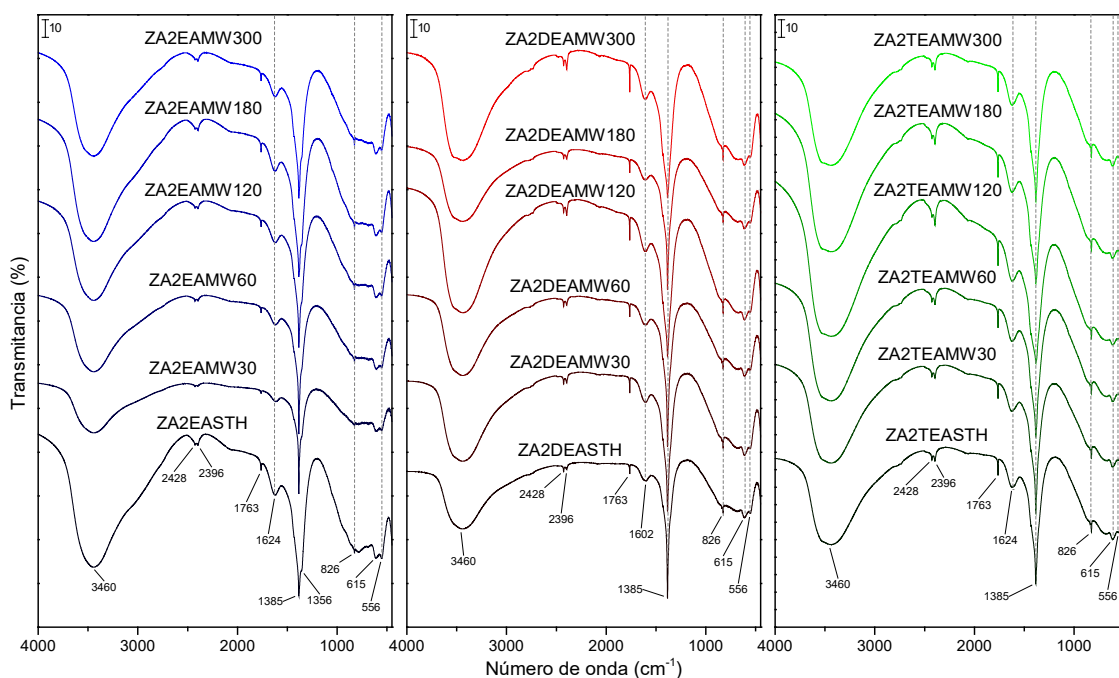


Figura III.22. Espectros FT-IR de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA, con tratamiento hidrotermal MW.

Cuando la muestra sintetizada en presencia de EA se somete a un proceso de tratamiento hidrotermal HT, tal y como se observó en los estudios de PXRD, la estructura colapsa segregando el óxido de zinc en su fase zincita, siendo casi completo dicho colapso tras tiempos largos del tratamiento; ello hace que los espectros FT-IR de dichas muestras cambien ligeramente. En la

Figura III.23 se pueden identificar las bandas atribuidas a los modos de vibración de los grupos hidroxilo y moléculas de agua (posiciones de bandas ya mencionadas anteriormente). Además, se puede observar claramente la banda de vibración a 1385 cm^{-1} atribuida a la presencia del anión nitrato de la fase de LDH con el ion nitrato orientando su plano molecular paralelamente a las láminas tipo brucita. Como resultado de la formación de ZnO en las muestras con tratamiento HT, en los espectros FT-IR se observa una banda en el límite de registro del espectro, en torno a 470 cm^{-1} , atribuida al modo de vibración de *stretching* Zn-O del ZnO [69].

En los espectros de las muestras sintetizadas en presencia de DEA y TEA no se observan bandas diferentes para las muestras con tratamiento hidrotérmal, tanto MW como HT, con respecto al de la muestra STH. Tan solo cabe destacar que, al igual que sucedía en las muestras sintetizadas con aminas de cadena corta, la mayor cristalinidad de las muestras da lugar a un mejor ordenamiento tanto de los aniones interlaminares como de las láminas que conforman la estructura, dando lugar a una regularidad que se refleja en un sutil aumento de intensidad y estrechamiento de las bandas de vibración.

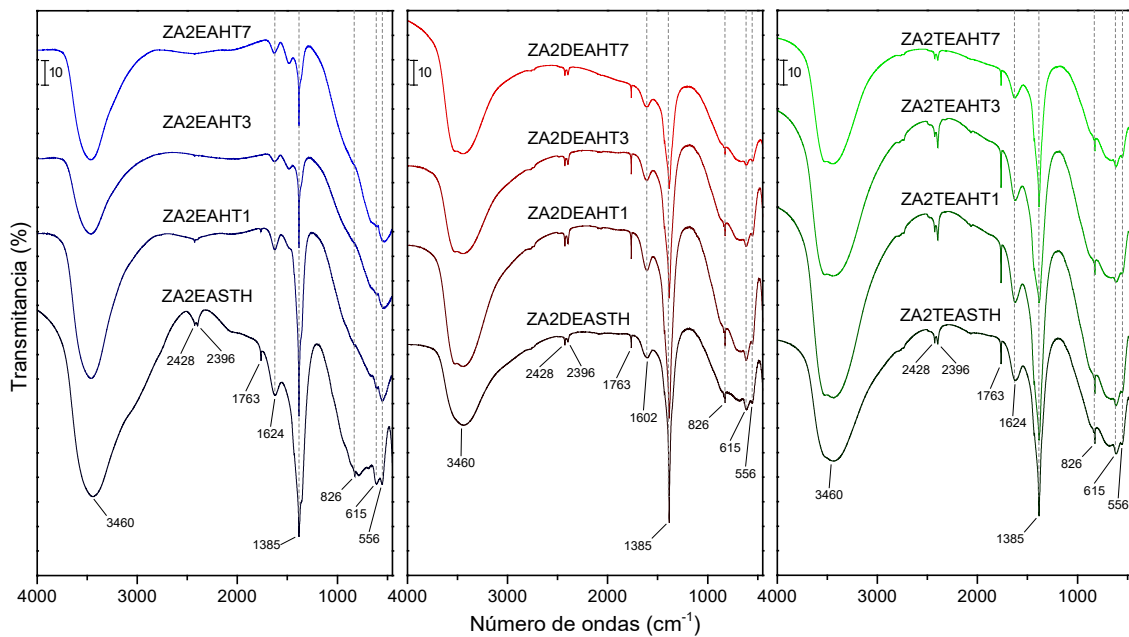


Figura III.23. Espectros FT-IR de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA, con tratamiento hidrotérmal HT.

Al igual que para las muestras preparadas en presencia de aminas de cadena corta, ni en los espectros FT-IR de las muestras sin tratamiento hidrotérmal, ni en los de las muestras sometidas a tratamientos hidrotérmicos MW o HT, se observan bandas correspondientes a los modos de vibración de las aminas empleadas durante la síntesis.

III.3.4. Análisis térmicos TG y DTA

Las curvas TG de las muestras sin tratamiento hidrotérmal (STH) se incluyen en la *Figura III.24*, junto a las intensidades de las señales de las masas monitorizadas de los gases generados durante el proceso. En todas las curvas TG se pueden identificar las distintas etapas de descomposición típicas de los compuestos con estructura tipo hidrotalcita. No obstante, en el caso de la muestra ZA2TEASTH se puede apreciar una pequeña meseta en torno a 200 °C, diferenciándose mejor la segunda etapa de descomposición donde se elimina el agua interlaminar, de la tercera etapa donde se eliminan los grupos hidroxilo en forma de vapor de agua. En todas las curvas, el proceso de eliminación de los grupos hidroxilo se encuentra prácticamente solapado con la última etapa de descomposición/eliminación del anión interlaminar.

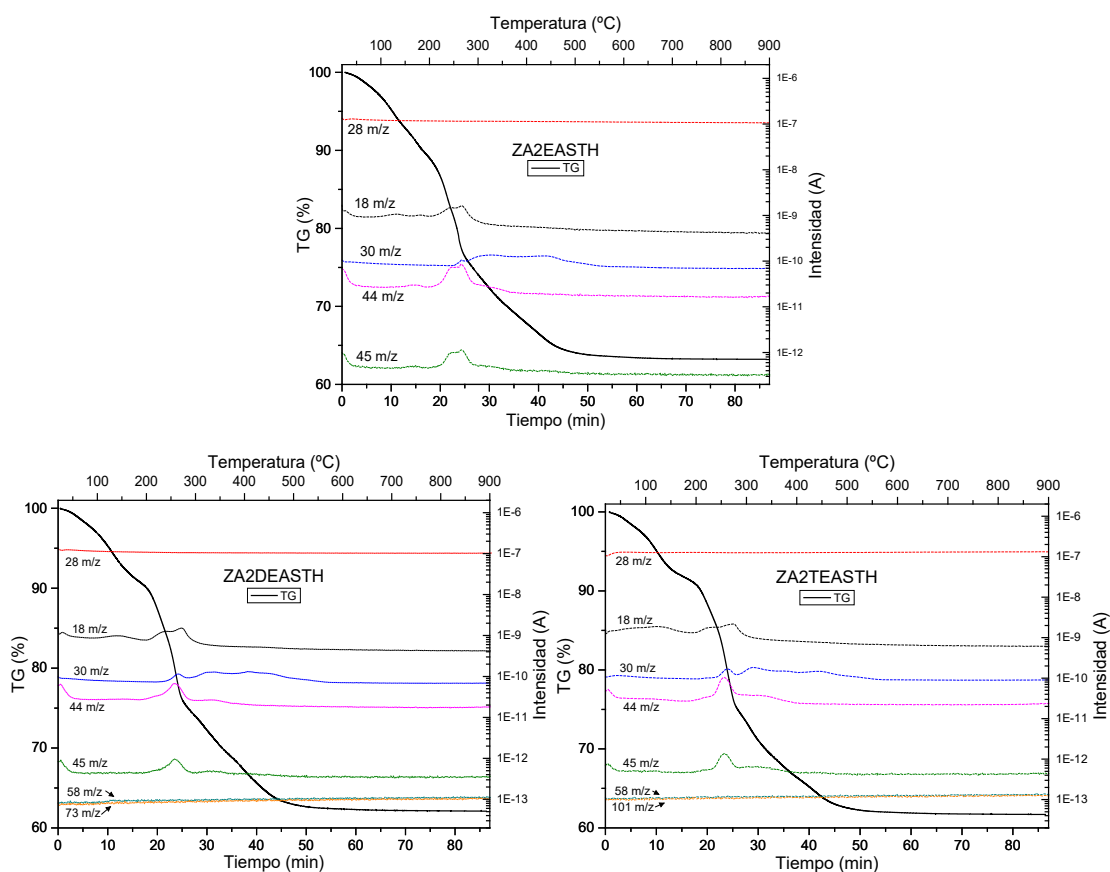


Figura III.24. Curvas TG de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA, sin tratamiento hidrotérmal, y seguimiento de las señales de m/z características de los gases de descomposición del anión nitrato.

Del seguimiento de las señales correspondientes para cada una de las aminas en los espectros de masas, se puede concluir la ausencia de restos de amina en los sólidos finales, tal y como se pudo observar por espectroscopía FT-IR. Únicamente en el caso de la muestra preparada en presencia de EA, la señal a 45 m/z podría atribuirse a dicha amina. Sin embargo, algunas de

las señales asociadas a la EA coinciden con las señales de los productos de descomposición del anión nitrato (N_2O , NO y NO_2). La ausencia de EA se confirma porque las curvas de seguimiento de las masas siguen el mismo comportamiento que para los sólidos sintetizados en presencia de DEA y TEA por lo que respecta a la formación de gases NO_x .

Las curvas TG registradas para las muestras con tratamiento hidrotermal tanto MW como HT presentan un comportamiento similar al de las curvas representadas en la *Figura III.24*, aunque a medida que aumenta la cristalinidad de la muestra se pueden diferenciar mejor las etapas de descomposición de los sólidos analizados. Por otra parte, también se puede observar cómo a medida que aumenta la regularidad cristalina en los sólidos, la pérdida de masa total descende, debido a la menor cantidad de agua retenida en los sólidos. En la **Tabla III.12** se puede observar cómo a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hidrotermal, la pérdida total de masa es menor, encontrándose en todos los casos entre el 30 y el 40 % de la masa inicial de muestra. Solo en el caso de las muestras sintetizadas en presencia de EA y con tratamiento hidrotermal HT se observa una pérdida de masa total inferior al 30%. Esto se debe a la formación de ZnO en las muestras, donde tras 7 días de tratamiento prácticamente toda la estructura ha colapsado y la pérdida de masa que se observa en la curva TG se debe a la pequeña cantidad de fase LDH que queda sin colapsar, al agua retenida y a la descomposición del anión nitrato.

Tabla III.12. Pérdida de masa total y cálculo de las moléculas de agua por fórmula química de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA.

Muestra	Pérdida de masa (%)	Moléculas de H_2O por fórmula química (n)
ZA2EASTH	36.6	0.44
ZA2EAMW60	36.7	0.48
ZA2EAMW300	38.0	0.50
ZA2EAHT1	22.6	-
ZA2EAHT7	14.6	-
ZA2DEASTH	38.1	0.57
ZA2DEAMW60	37.8	0.55
ZA2DEAMW300	38.2	0.55
ZA2DEAHT1	37.3	0.51
ZA2DEAHT7	31.0	0.42
ZA2TEASTH	38.7	0.55
ZA2TEAMW60	38.3	0.51
ZA2TEAMW300	38.5	0.52
ZA2TEAHT1	37.9	0.50
ZA2TEAHT7	32.8	0.43

En la **Tabla III.12** también se incluyen los contenidos en moléculas de agua por fórmula química, que corresponde al agua que se encuentra ocupando el espacio interlamilar y la, en su caso, adsorbida sobre la superficie externa de los cristales. Al igual que para las muestras preparadas en presencia de aminas de cadena corta, se puede observar cómo a medida que aumenta la cristalinidad en los sólidos sometidos a un tratamiento hidrotermal, el número de moléculas de agua por fórmula química disminuye, como resultado del mejor ordenamiento de las láminas tipo brucita y de dichas moléculas de agua en la interlámina. En la tabla se incluyen los valores calculados para las muestras STH, MW60, MW300, HT1 y HT7, a modo representativo del resto de los sólidos obtenidos.

Las curvas de DTA de las muestras tanto sin tratamiento hidrotermal como con tratamientos hidrotermales MW o HT se incluyen en la *Figura III.25*; en todos los casos se pueden observar mínimos de carácter endotérmico asociados a los distintos procesos de descomposición de las muestras.

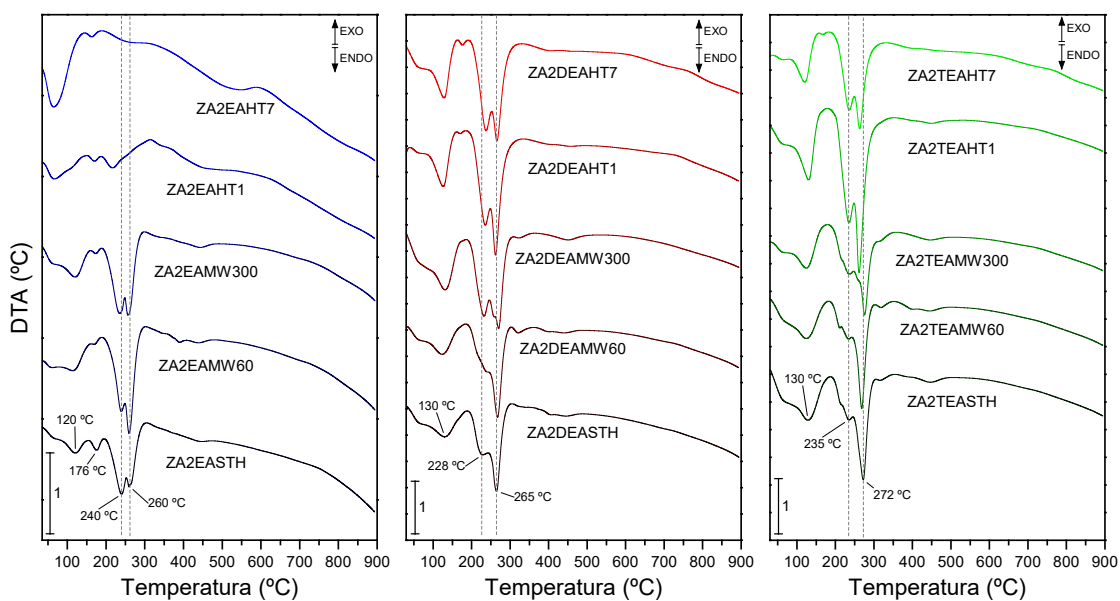


Figura III.25. Curvas de DTA de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamientos hidrotermales MW y HT.

El mínimo registrado a 120 – 130 °C en las curvas de DTA está asociado al proceso de liberación del agua retenida en el espacio interlamilar. Sin embargo, en el caso de las muestras sintetizadas en presencia de EA, se puede observar otro mínimo a 176 °C, que podría corresponder a la eliminación de moléculas de agua retenidas con mayor fuerza en la estructura del sólido laminar. Por otro lado, a temperaturas superiores a 200 °C se encuentra un mínimo asociado al proceso de eliminación de los grupos hidroxilo en forma de vapor de agua y a la

descomposición del anión nitrato. En muchos casos este mínimo presenta un hombro a menor temperatura, o incluso se encuentra escindido en dos mínimos claramente diferenciables. Esta escisión y, por tanto, diferenciación en los procesos de descomposición, se hace más evidente a medida que aumenta la regularidad cristalina en los sólidos tras la aplicación de un tratamiento hidrotermal. Por otra parte, cabe mencionar que en todos los casos dicho mínimo principal se encuentra a temperaturas superiores que en el caso de los sólidos sintetizados en presencia de aminas de cadena corta (*Figura III.10*), e incluso en el caso de los sólidos sintetizados en ausencia de aminas. Así, para la muestra sintetizada en presencia de DEA, dicho mínimo se encuentra a 260 °C, mientras que para la muestra sintetizada en presencia de TEA, el mínimo se encuentra desplazado a 272 °C.

III.3.5. Área superficial y porosidad

Las propiedades texturales de los sólidos sintetizados en presencia de EA, DEA y TEA fueron estudiadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. En la **Tabla III.13** se incluyen los valores de las áreas superficial específica calculados por el método BET (S_{BET}) [61,62] para algunas de las muestras sintetizadas, además del volumen de poros (V_{P}) y el diámetro medio de poro calculado por el método BJH [62,63]. Para las muestras preparadas en presencia de DEA y TEA, tanto sin tratamiento hidrotermal como con tratamiento MW, la capacidad de adsorción se encontraba por debajo del límite de confianza del equipo utilizado, siendo solo para las muestras con tratamiento hidrotermal HT (y en algunos casos las tratadas por MW durante un largo periodo de tiempo) donde las medidas de adsorción presentaban valores de confianza. Este comportamiento no se observa para las muestras preparadas en presencia de EA, aunque las muestras presentan bajos valores de S_{BET} , cercanos al límite de detección. En las *Figuras III.26* y *III.27* se incluyen las correspondientes isotermas de adsorción-desorción, que corresponden al tipo II según la clasificación de la IUPAC [64,65], correspondiente a la adsorción sobre adsorbentes no porosos o mesoporosos, donde puede ocurrir la adsorción sin restricciones monocapa-multicapa. Además, se puede observar cómo todas ellas presentan un ciclo de histéresis que corresponde al tipo H3 según la clasificación de la IUPAC [62], indicando que la adsorción tiene lugar en poros con forma de hendidura formados por partículas en forma de láminas. Dicho tipo de histéresis coincide con el observado para los sólidos sintetizados con aminas de cadena corta (*apartado III.2.5*).

En todos los casos se registran valores de superficie específica superiores a los encontrados para las muestras análogas sintetizadas en ausencia de aminas, donde no era posible registrar, en el equipo disponible, la curva de adsorción-desorción, debido a la bajísima capacidad de adsorción de las muestras, siendo solo posible en el caso de la muestra con tratamiento HT durante 7 días, obteniendo un valor de S_{BET} de $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$. En todos los casos se registran valores de S_{BET} superiores a los obtenidos para las muestras sintetizadas con la amina del mismo grado de sustitución con cadena hidrocarbonada corta. Por el contrario, se registran tamaños de diámetro de poro menores.

A la vista de los resultados incluidos en la **Tabla III.13**, la segregación de ZnO en las muestras sintetizadas en presencia de EA con tratamiento HT conlleva el aumento sustancial de la superficie específica. Se obtienen sólidos con mayor porosidad, donde aumenta el volumen de poros, con tamaños del diámetro de poro menores con respecto a la muestra sin tratamiento hidrotermal.

Tabla III.13. Área superficial específica BET, volumen de poros y diámetro medio de poro BJH de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA.

Muestra	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poros (mm^3/g)	Diámetro medio de poro por desorción BJH (nm)
ZA2EASTH	6.1	14.9	9.1
ZA2EAMW60	3.4	9.8	9.6
ZA2EAMW300	4.5	11.2	9.6
ZA2EAHT1	74.3	73.7	4.6
ZA2EAHT7	118.5	83.2	3.0
ZA2DEASTH	-	-	-
ZA2DEAMW60	-	-	-
ZA2DEAMW300	6.4	16.0	6.9
ZA2DEAHT1	15.3	32.2	7.6
ZA2DEAHT7	28.2	42.2	5.3
ZA2TEASTH	-	-	-
ZA2TEAMW60	-	-	-
ZA2TEAMW300	-	-	-
ZA2TEAHT1	9.0	23.3	9.9
ZA2TEAHT7	21.0	32.4	5.7

De acuerdo con los resultados de PXRD, en el caso de los sólidos sintetizados en presencia de DEA y TEA, tras la aplicación de un tratamiento hidrotermal HT tiene lugar un aumento en la cristalinidad como consecuencia de un mejor ordenamiento de las láminas de octaedros. Junto al aumento de la cristalinidad de los sólidos se puede observar un aumento de la SSA, pudiéndose registrar en ambos casos las curvas de adsorción-desorción. Además, la prolongación del tratamiento da lugar a una mayor regularidad cristalina ligada a un aumento del valor de S_{BET} , donde en ambas series de muestras el valor de superficie para la muestra HT7 es el doble que para la muestra con un menor tiempo de tratamiento, HT1. Este aumento en la SSA se podría explicar a partir del proceso de maduración de “Ostwald Ripening” [15], como se ha indicado en el apartado III.2.5. En la Figura III.26 se puede observar cómo la isoterma de la muestra ZA2DEAHT7 posee un bucle de histéresis mucho mejor definido que el de la muestra ZA2DEAHT1 con un ciclo estrecho.

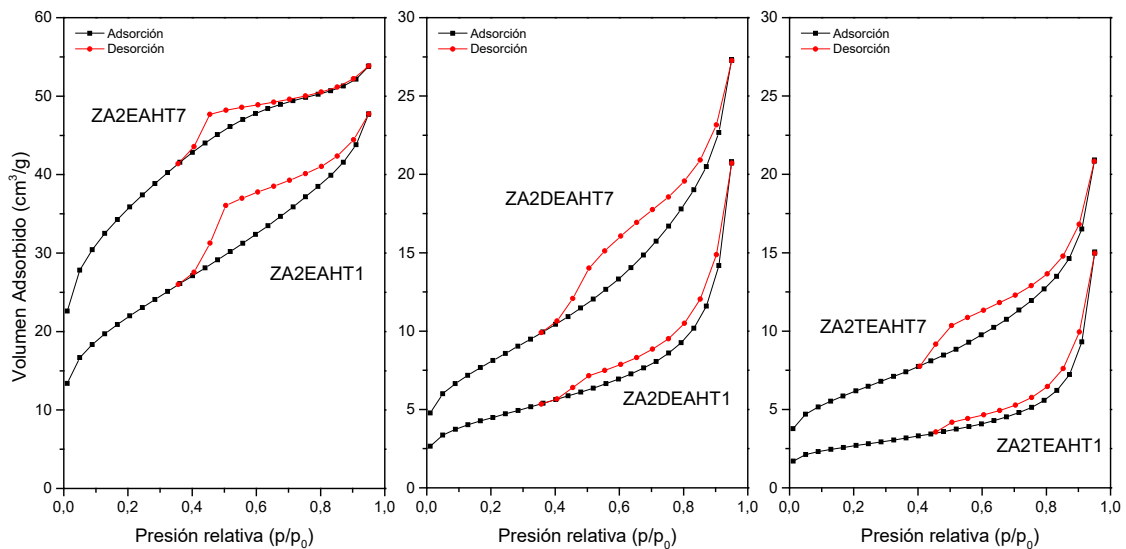


Figura III.26. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA, con tratamiento hidrotermal HT.

En la Figura III.27 se incluyen las curvas de adsorción-desorción para las muestras sintetizadas en presencia de EA; mientras que para la muestra sin tratamiento hidrotermal se obtiene un valor de S_{BET} próximo a $6 \text{ m}^2/\text{g}$, cuando se aplica un tratamiento hidrotermal MW dicha superficie disminuye. En las tres curvas se puede observar un comportamiento similar frente al proceso de desorción, con tamaños de poro ligeramente mayores cuando se aplica el tratamiento MW.

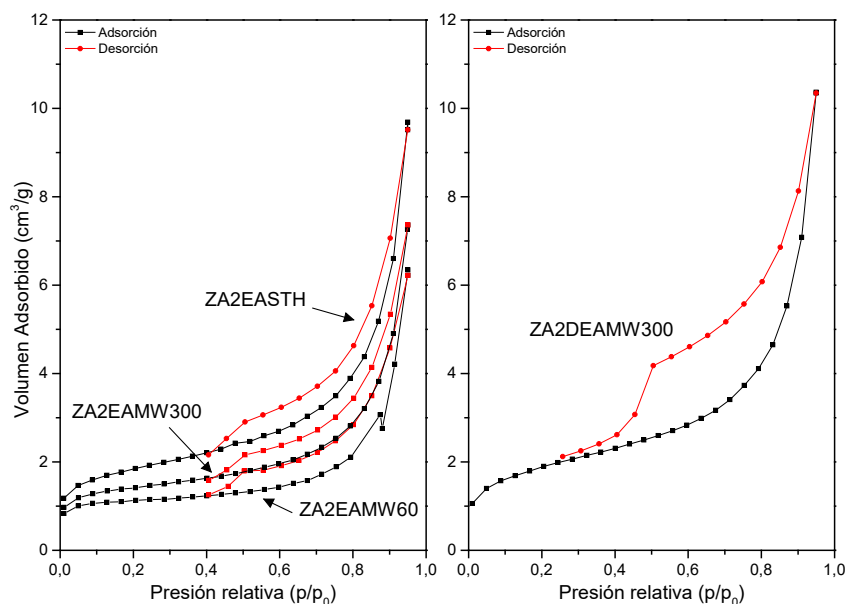


Figura III.27. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA y DEA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamiento hidrotermal MW.

Por otra parte, cuando se emplean el resto de aminas de cadena larga, sólo se consigue registrar la curva de adsorción-desorción que se incluye en la *Figura III.27*, para la muestra con un tratamiento MW de 300 min. El valor de S_{BET} para esta muestra es de $6.4 \text{ m}^2/\text{g}$, superior al encontrado para la muestra análoga sintetizada en presencia de EA.

III.3.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

De la misma forma que para las muestras de Zn y Al sintetizadas tanto en ausencia de aminas como en presencia de las distintas aminas de cadena corta (*apartado III.2.6*), las micrografías de SEM tampoco permiten la eficaz evaluación de la forma de las partículas en las muestras de Zn y Al sintetizadas en presencia de aminas de cadena larga. Como se comentó anteriormente, esto se debe a la formación de agregados de partículas, lo que dificulta su resolución. Sin embargo, sí es posible apreciar el carácter laminar de los sólidos sintetizados. En la *Figura III.28* se incluyen las micrografías SEM de los sólidos sintetizados en presencia de DEA sin tratamiento hidrotermal y con el mayor tiempo de tratamiento, tanto MW como HT. Se puede apreciar cómo los sólidos con tratamiento hidrotermal, ya sea MW o HT, presentan partículas laminares más grandes que el sólido sin ningún tratamiento hidrotermal (STH). A pesar de poder observarse el aspecto laminar de los sólidos, no fue posible cuantificar el espesor de las láminas a partir de las micrografías, pero sí que se puede apreciar que es claramente muy pequeño.

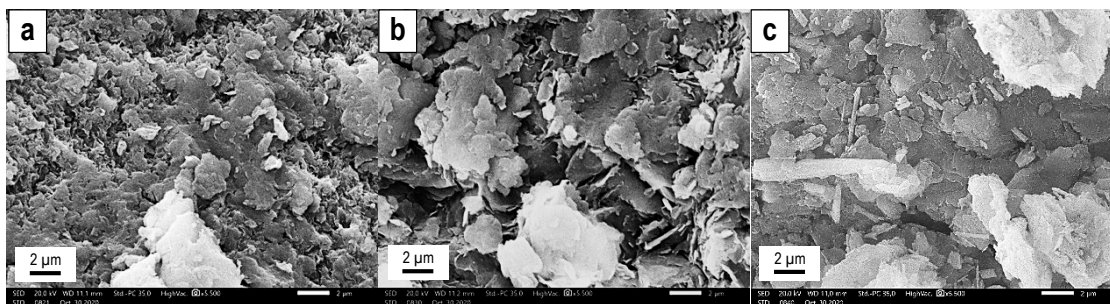


Figura III.28. Micrografías SEM de las muestras, a) ZA2DEASTH, b) ZA2DEAMW300, c) ZA2DEAHT7.

III.3.7. Distribución de tamaños de partículas (PSD)

En la *Figura III.29* se incluyen las curvas de distribución de tamaños de partículas de las muestras sintetizadas en presencia de EA, DEA y TEA sin tratamiento hidrotérmico y tras la aplicación de los periodos más largos tanto de tratamiento hidrotérmico MW como HT. Para cada una de las muestras están representadas dos curvas de distribución: (i) la curva de distribución de la muestra en suspensión acuosa y (ii) la curva de distribución de la muestra en suspensión acuosa sometida a un tratamiento de ultrasonidos directamente en el analizador de tamaño de partículas durante 15 min.

Las muestras sin tratamiento hidrotérmico presentan una distribución monomodal de tamaños centrada entre 300 y 400 μm , aunque a medida que aumenta el grado de sustitución del grupo amino se puede observar un pequeño hombro a valores más bajos de tamaño, aproximadamente a 20 μm , tal y como se observa en la *Figura III.29(a-c)*. La aplicación de ultrasonidos durante 15 min no tiene una gran repercusión sobre las curvas de distribución, siendo sólo en el caso de la muestra ZA2TEASTH donde se acentúa el hombro anteriormente mencionado a 20 μm . Este hecho indica que las muestras preparadas en presencia de EA y DEA dan lugar a partículas más robustas y difíciles de disgregar que en el caso de emplear TEA.

Las curvas de distribución de tamaños de partículas para las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico MW durante 300 min se incluyen en la *Figura III.29(d-f)*. Mientras que la muestra sintetizada en presencia de EA presenta el mismo perfil que su versión sin tratamiento hidrotérmico, para las muestras ZA2DEAMW300 y ZA2TEAMW300 se observan curvas de distribución más amplias. Tras la aplicación de ultrasonidos, prácticamente no se observan cambios en la distribución para la muestra ZA2EAMW300, indicando la dificultad de disgregación de sus partículas, mostrando la misma robustez que la muestra STH. En el caso de las muestras

preparadas en presencia de DEA y TEA, tras la aplicación de ultrasonidos tiene lugar la disgregación a partículas de menor tamaño, resultando curvas de distribución bimodales con máximos a 40 μm . Además, después de la aplicación de ultrasonidos se puede observar cómo dichas distribuciones se vuelven más amplias, tal y como reflejan sus valores de *span* (Tabla III.14), los cuales se duplican en ambas muestras, obteniéndose valores en torno a 8.

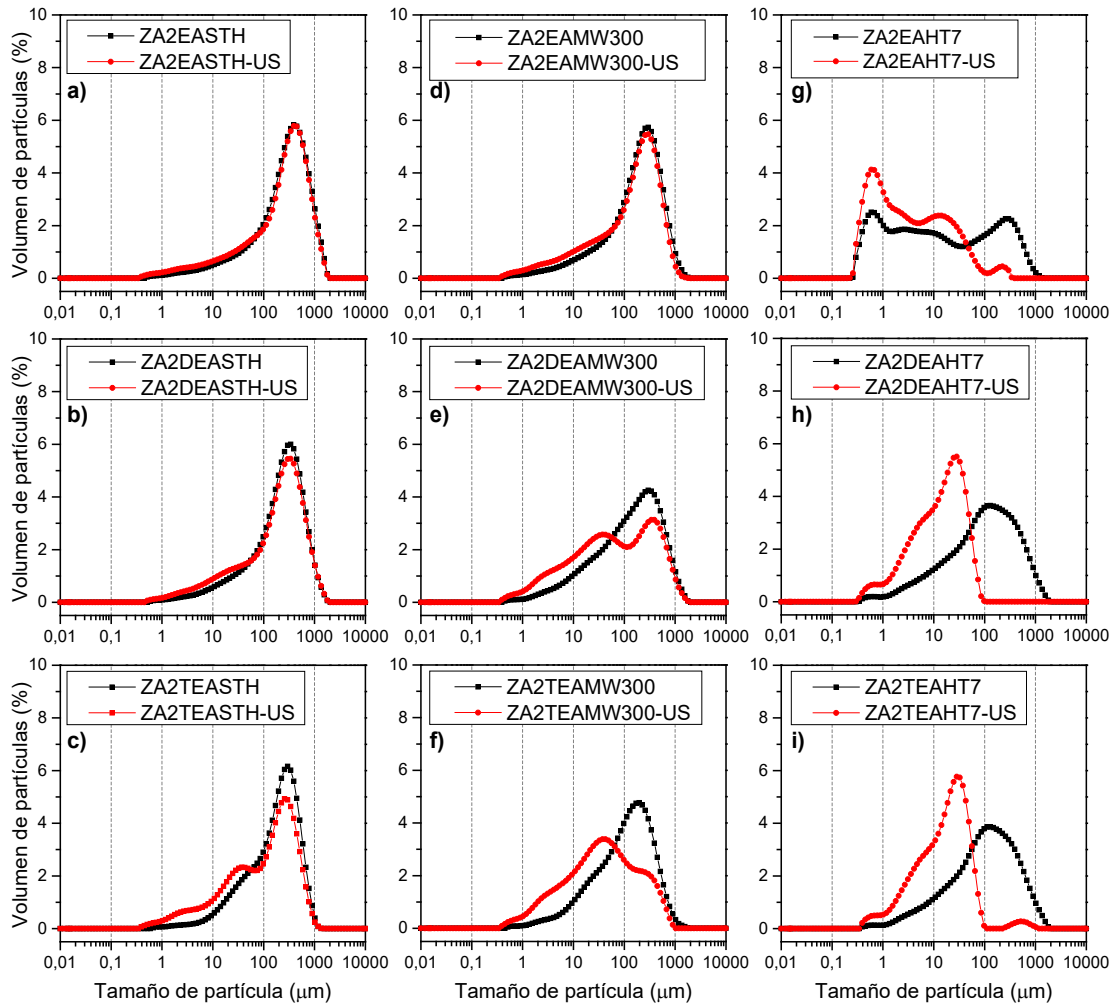


Figura III.29. Distribuciones de tamaños de partículas antes (línea negra) y después (línea roja) del tratamiento con ultrasonidos en suspensión de agua de las muestras, a) ZA2EASTH, b) ZA2DEASTH, c) ZA2TEASTH, d) ZA2EAMW300, e) ZA2DEAMW300, f) ZA2TEAMW300, g) ZA2EAHT7, h) ZA2DEAHT7, i) ZA2TEAHT7.

Las curvas de distribución para las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico HT durante 7 días se incluyen en la Figura III.29(g-i), donde se observa que las muestras sintetizadas en presencia de DEA y TEA presentan el mismo comportamiento que las muestras MW300, obteniéndose distribuciones de tamaño de partículas monomodales que abarcan un amplio rango de tamaños. Sin embargo, cuando se aplica un tratamiento de ultrasonidos las partículas existentes inicialmente se disgregan, obteniéndose distribuciones monomodales a menores

tamaños de partícula, las cuales presentan en ambos casos un hombro a tamaños de partícula incluso menores. Además, en ambas muestras se observa cómo las distribuciones de tamaños se vuelven más estrechas, con valores de *span* menores. Por ejemplo, para la muestra ZA2DEAHT7 se pasa de un máximo a 130 μm con un valor de *span* de 5.2, a un máximo a 30 μm , con un hombro a 6 μm , y con un valor de *span* de 2.9, indicando una distribución de tamaños más estrecha. Por otro lado, la muestra ZA2EAHT7 presenta un comportamiento ligeramente diferente, donde se obtiene una distribución multimodal en un amplio rango de tamaños de partícula, con máximos a 0.6, 2.7, 10 y 300 μm . Tras la aplicación de ultrasonidos tiene lugar la disgregación de las partículas más grandes, resultando igualmente en una distribución multimodal con máximos a 0.6, 2.5, 12 y 225 μm , con un mayor porcentaje de las partículas de menor tamaño. La diferencia en el comportamiento de la muestra ZA2EAHT7 es coherente, dado que en esta muestra la estructura tipo hidrotalcita ha colapsado completamente y la única fase detectada por PXRD es ZnO (Figura III.19).

En la **Tabla III.14** se incluyen los valores de diámetro medio de partícula D[4,3] de cada una de las muestras, tanto antes como después del tratamiento con ultrasonidos; además, también se incluyen los valores de *span*, que cuantifican la amplitud de cada una de las curvas de distribución de tamaños [66,67].

Tabla III.14. Valores de diámetro medio de partícula D[4,3] y de *span* de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en presencia de EA, DEA y TEA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamiento hidrotermal MW y HT .

Muestra	Sin ultrasonidos		Con ultrasonidos	
	D[4,3]	<i>span</i>	D[4,3]	<i>span</i>
ZA2EASTH	428	2.8	399	2.8
ZA2EAMW60	280	2.4	258	2.5
ZA2EAMW300	298	2.8	248	3.0
ZA2EAHT1	327	5.5	230	20.3
ZA2EAHT7	114	30.4	16	12.1
ZA2DEASTH	347	2.7	324	3.1
ZA2DEAMW60	268	3.0	263	3.6
ZA2DEAMW300	275	4.1	210	8.6
ZA2DEAHT1	272	4.9	94	4.0
ZA2DEAHT7	232	5.2	22	2.9
ZA2TEASTH	274	2.6	212	3.6
ZA2TEAMW60	221	2.7	219	3.0
ZA2TEAMW300	201	3.5	112	7.9
ZA2TEAHT1	253	4.0	79	7.3
ZA2TEAHT7	231	4.9	36	2.7

Para una interpretación más sencilla de los datos, los valores de $D[4,3]$ incluidos en la **Tabla III.14** se encuentran representados como diagramas de barras para cada serie de muestras en la *Figura III.30*. Se puede observar cómo, de forma general, los menores valores de tamaño de partícula se obtienen para las muestras sintetizadas en presencia de TEA, obteniéndose valores incluso menores que los de las muestras obtenidas sin aminas en el medio de reacción. Para todas las series de muestras, se encuentran valores de $D[4,3]$ similares, independientemente del tiempo de tratamiento MW, mientras que cuando se aplica un tratamiento hidrotérmal HT, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento el tamaño medio de partícula disminuye ligeramente. El menor tamaño de partícula, 114 μm , se encuentra para la muestra ZA2EAHT7, donde, tal y como se comentó anteriormente, la estructura ha colapsado formándose óxido de zinc; además, presenta un valor de *span* muy grande, próximo a 30, debido al amplio rango de tamaños de partícula que componen la muestra.

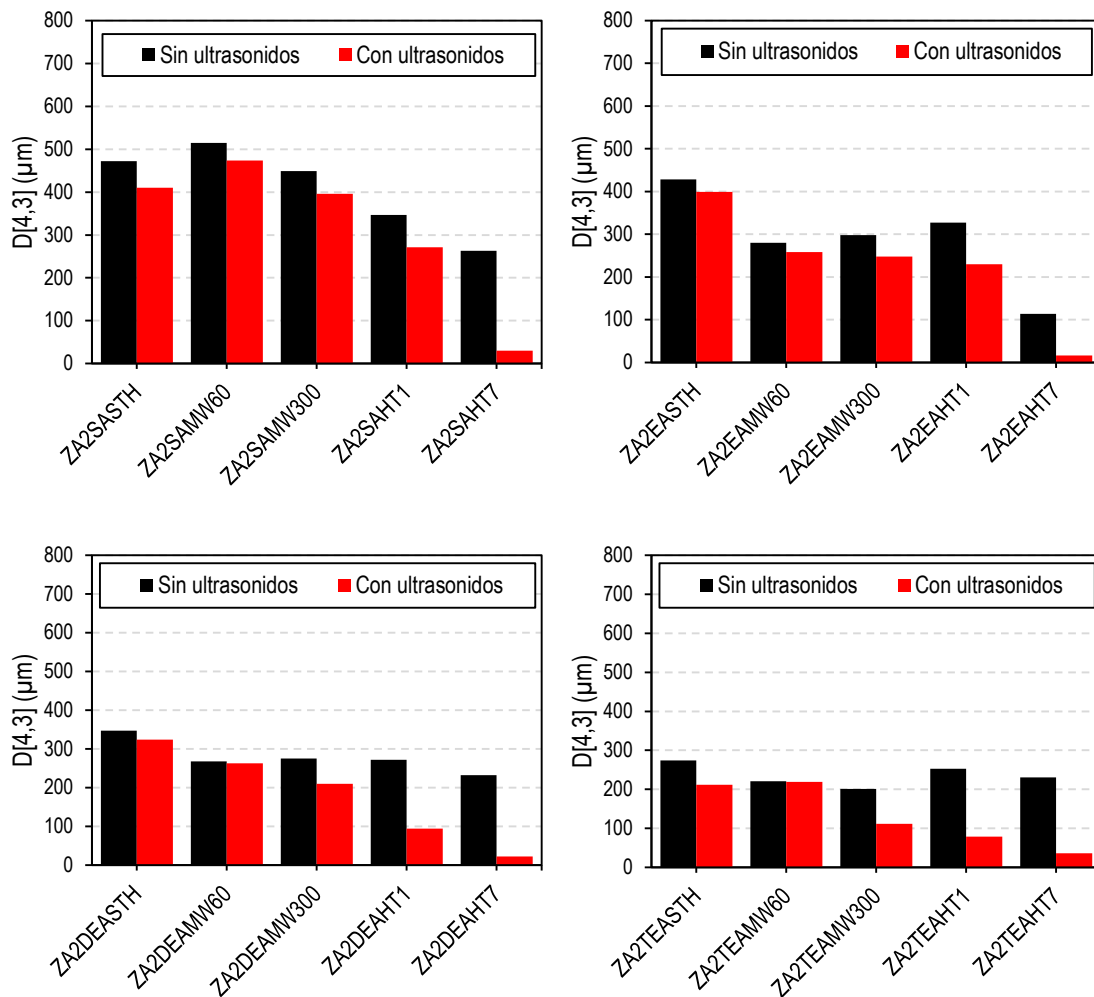


Figura III.30. Representación de los valores de diámetro medio de partícula $D[4,3]$ de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de EA, DEA y TEA, sin tratamiento hidrotérmal y con tratamiento hidrotérmal MW y HT.

La aplicación de ultrasonidos tiene repercusión en el tamaño de partículas de las muestras sometidas al tratamiento hidrotermal HT, tal y como se deduce de los datos representados en la *Figura III.30*. Así, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con ultrasonidos se obtienen valores de $D[4,3]$ menores, alcanzándose los menores valores para la muestra ZA2DEAHT7. Además, tanto para las muestras preparadas en presencia de DEA como en presencia de TEA, se obtienen distribuciones uniformes, tal y como muestran los valores de *span* asociados.

Se puede concluir que las muestras sometidas a tratamiento MW están formadas por aglomerados de partículas fuertemente unidos, dada la poca disgregación que experimentan tras la aplicación de ultrasonidos. Sólo para las muestras con largos periodos de tratamiento MW se observa una ligera disgregación de los aglomerados.

III.4. SÍNTESIS EN RELACIÓN MOLAR 3:1 CON AMINAS DE CADENA CORTA.

En este apartado se comentarán las propiedades de los sistemas LDH de Zn y Al obtenidos en relación molar 3:1 empleando como modificadores del medio de precipitación las aminas de cadena corta, es decir, metilamina (MMA), dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA). La denominación de las muestras obtenidas se incluye en la **Tabla III.15**.

Tabla III.15. Designación de las muestras de Zn y Al con relación molar 3:1.

Medio de precipitación	Tratamiento hidrotermal	Tiempo de tratamiento	Muestra
Sin Aminas	Sin tratamiento	-	ZA3SASTH
	Microondas	30 min	ZA3SAMW30
		60 min	ZA3SAMW60
		120 min	ZA3SAMW120
		180 min	ZA3SAMW180
		300 min	ZA3SAMW300
	Convencional	1 día	ZA3SAHT1
		3 días	ZA3SAHT3
		7 días	ZA3SAHT7
MMA	Sin tratamiento	-	ZA3MMASTH
	Microondas	30 min	ZA3MMAMW30
		60 min	ZA3MMAMW60
		120 min	ZA3MMAMW120
		180 min	ZA3MMAMW180
		300 min	ZA3MMAMW300
	Convencional	1 día	ZA3MMAHT1
		3 días	ZA3MMAHT3
		7 días	ZA3MMAHT7
DMA	Sin tratamiento	-	ZA3DMASTH
	Microondas	30 min	ZA3DMAMW30
		60 min	ZA3DMAMW60
		120 min	ZA3DMAMW120
		180 min	ZA3DMAMW180
		300 min	ZA3DMAMW300
	Convencional	1 día	ZA3DMAHT1
		3 días	ZA3DMAHT3
		7 días	ZA3DMAHT7
TMA	Sin tratamiento	-	ZA3TMASTH
	Microondas	30 min	ZA3TMAMW30
		60 min	ZA3TMAMW60
		120 min	ZA3TMAMW120
		180 min	ZA3TMAMW180
		300 min	ZA3TMAMW300
	Convencional	1 día	ZA3TMAHT1
		3 días	ZA3TMAHT3
		7 días	ZA3TMAHT7

Como se comentó en el *Capítulo I.Introducción*, las propiedades de los LDHs están estrechamente ligadas a sus condiciones de síntesis, donde parámetros como la relación molar de los cationes en el medio de reacción, el pH del mismo, la concentración de las disoluciones o la aplicación de tratamientos post-síntesis influyen en las características finales del sólido. En la bibliografía se ha reportado cómo la cristalinidad, al igual que otras propiedades como el área de superficie específica, la morfología o la susceptibilidad magnética (caso de contener cationes con electrones desapareados) de los LDHs, varía en función de la relación molar de los cationes [22,70–73]. En el caso del sistema Zn/Al, en función de la relación molar de los cationes puede ocurrir la precipitación de otras fases, como ZnO y ZnAl₂O₄, conjuntamente con la fase tipo hidrotalcita, lo cual afectaría a las propiedades del sólido final [74].

III.4.1. Análisis químico elemental

En la **Tabla III.16** se incluyen los resultados de los análisis de Zn y Al, junto con el cálculo de la relación molar Zn/Al en cada una de las muestras, así como el valor de x , correspondiente a la relación molar Al/(Al+Zn). Además, en la tabla se incluyen las fórmulas químicas calculadas suponiendo que todo el Zn y el Al forman parte únicamente de la estructura laminar con la fórmula general $[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2](NO_3)_x \cdot n(H_2O)$, donde el contenido de agua es el calculado a partir de las curvas de TG (**Tabla III.19**). Naturalmente, estos valores serán únicamente aproximados en el caso de que se forme la fase segregada de ZnO.

En las muestras en las que se mantiene de forma predominante la estructura de LDH, que se comentarán en mayor profundidad en un apartado posterior, se puede observar cómo el valor de la relación molar Zn/Al calculado coincide con la relación de cationes empleada en la mezcla de reacción inicial. Si bien es verdad que no es constante para las diferentes muestras, en ninguno de los casos se observa una desviación superior al 5%. Los valores más alejados de la relación inicial se encuentran para las muestras con tratamiento hidrotermal HT preparadas en presencia de las distintas aminas, donde los estudios de PXRD indican la formación de las fases segregadas de los óxidos de los cationes, e incluso en algunos casos no se observa en absoluto la formación de la estructura laminar. En estos casos la relación molar Zn/Al es mayor, llegándose a alcanzar un valor superior a 4 en el caso de la muestra ZA3DMAHT7. Este hecho se podría explicar por la eliminación de parte de Al, ya que el colapso de la estructura laminar a lo largo del tratamiento HT, en un medio sumamente básico, podría dar lugar a la formación de hidroxaluminatos en el medio acuoso, fácilmente eliminables en el proceso de lavado [75–78].

III. Sistemas LDHs Zn-Al preparados en presencia de Aminas

Tabla III.16. Resultados del análisis químico elemental y fórmulas químicas de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, sintetizadas en ausencia de aminas (SA) y en presencia de MMA, DMA y TMA.

Muestra	Al ^a	Zn ^a	Zn/Al ^b	x ^c	Fórmula
ZA3SASTH	5.93	42.34	2.95	0.25	[Zn _{0.75} Al _{0.25} (OH) ₂](NO ₃) _{0.25} · 0.54 H ₂ O
ZA3SAMW60	5.79	42.79	3.05	0.25	[Zn _{0.75} Al _{0.25} (OH) ₂](NO ₃) _{0.25} · 0.50 H ₂ O
ZA3SAMW300	5.81	41.92	2.98	0.25	[Zn _{0.75} Al _{0.25} (OH) ₂](NO ₃) _{0.25} · 0.45 H ₂ O
ZA3SAHT1	5.95	43.81	3.04	0.25	[Zn _{0.75} Al _{0.25} (OH) ₂](NO ₃) _{0.25} · 0.39 H ₂ O
ZA3SAHT7	5.96	44.04	3.05	0.25	[Zn _{0.75} Al _{0.25} (OH) ₂](NO ₃) _{0.25} · 0.35 H ₂ O
ZA3MMASTH	5.80	42.36	3.01	0.25	[Zn _{0.75} Al _{0.25} (OH) ₂](NO ₃) _{0.25} · 0.46 H ₂ O
ZA3MMAMW60	6.19	44.86	2.99	0.25	[Zn _{0.75} Al _{0.25} (OH) ₂](NO ₃) _{0.25} · 0.48 H ₂ O
ZA3MMAMW300	6.12	44.03	2.97	0.25	[Zn _{0.75} Al _{0.25} (OH) ₂](NO ₃) _{0.25} · 0.39 H ₂ O
ZA3MMAHT1	6.15	48.87	3.28	0.23	¿LDH? + ZnO + Al ₂ O ₃
ZA3MMAHT7	7.50	59.22	3.26	0.23	ZnO + Al ₂ O ₃
ZA3DMASTH	5.51	41.58	3.11	0.24	[Zn _{0.76} Al _{0.24} (OH) ₂](NO ₃) _{0.24} · 0.52 H ₂ O
ZA3DMAMW60	5.76	42.86	3.07	0.25	[Zn _{0.75} Al _{0.25} (OH) ₂](NO ₃) _{0.25} · 0.42 H ₂ O
ZA3DMAMW300	5.77	43.09	3.09	0.24	[Zn _{0.76} Al _{0.24} (OH) ₂](NO ₃) _{0.24} · 0.39 H ₂ O
ZA3DMAHT1	5.73	44.55	3.21	0.24	[Zn _{0.76} Al _{0.24} (OH) ₂](NO ₃) _{0.24} · 0.37 H ₂ O
ZA3DMAHT7	5.23	54.80	4.33	0.19	¿LDH? + ZnO + Al ₂ O ₃
ZA3TMASTH	5.78	40.72	2.91	0.26	[Zn _{0.74} Al _{0.26} (OH) ₂](NO ₃) _{0.26} · 0.50 H ₂ O
ZA3TMAMW60	6.04	42.02	2.87	0.26	[Zn _{0.74} Al _{0.26} (OH) ₂](NO ₃) _{0.26} · 0.45 H ₂ O
ZA3TMAMW300	5.97	41.52	2.87	0.26	[Zn _{0.74} Al _{0.26} (OH) ₂](NO ₃) _{0.26} · 0.41 H ₂ O
ZA3TMAHT1	6.45	56.02	3.59	0.22	¿LDH? + ZnO + Al ₂ O ₃
ZA3TMAHT7	7.50	61.04	3.36	0.23	ZnO + Al ₂ O ₃

^a Porcentaje en masa

^b Relación molar

^c Relación molar Al/(Al+Zn)

Para la determinación de las fórmulas químicas, la cantidad de anión nitrato se calculó a partir de la relación molar Zn/Al, asumiendo que es el único anión ocupando el espacio interlamilar, de acuerdo con los resultados observados por espectroscopía FT-IR que se comentarán más adelante.

Por último, se puede observar cómo el contenido en agua por fórmula unidad disminuye a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hidrotérmico, independientemente de la fuente de calentamiento. Este comportamiento se puede atribuir al aumento en la cristalinidad y el

ordenamiento en y entre las láminas de octaedros, tal y como se observará en el apartado posterior de PXRD.

III.4.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

Los sólidos con relación molar 3:1 de Zn y Al se obtuvieron en forma de pequeños cristales dispersos en forma de polvo, de igual forma que ocurría con los sólidos con relación molar 2:1. En primer lugar, se sometieron a análisis por difracción de rayos X en polvo (PXRD).

En la *Figura III.31* se incluyen los diagramas de difracción correspondientes a las muestras preparadas en ausencia de aminas en el medio de precipitación y de las muestras tratadas bajo condiciones hidrotermales durante diferentes tiempos empleando las diferentes fuentes de energía. De las posiciones de los picos de difracción se puede concluir que las muestras con relación molar 3:1 también presentan una estructura tipo hidrotalcita, con un ordenamiento correspondiente al politipo $3R_1$ [19,20]. Sin embargo, es posible apreciar la formación de dos fases con estructura laminar, correspondientes a la diferente orientación de los aniones nitrato en el espacio interlamilar, como ocurría en la muestra de Zn y Al con relación molar 2:1 obtenida en ausencia de aminas. De las intensidades relativas de los picos de difracción de ambas fases, se puede determinar que una de ellas, con el nitrato más o menos perpendicular a las láminas tipo brucita, se encuentra en proporción mayoritaria.

En todos los casos, la fase con mayor abundancia presenta el pico de difracción más intenso, atribuido a la difracción por los planos (003) a 10.0° (2θ), con un espaciado de 8.93 Å. Dicho espaciado coincide con los valores encontrados para compuestos con estructura tipo hidrotalcita donde el espacio interlamilar está ocupado por aniones nitrato orientados perpendicularmente a las láminas tipo brucita [21]. También se registran los picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos (006) y (009), con valores próximos a 19.9° (2θ) y 30.1° (2θ), respectivamente, con los correspondientes espaciados a 4.46 Å y 2.97 Å.

La segunda fase con estructura laminar presenta el pico de mayor intensidad a un valor de 11.25° (2θ), con un espaciado de 7.86 Å, el cual se asigna a la difracción causada por los planos cristalográficos (003) de esta segunda fase tipo hidrotalcita, en la que los iones nitrato se encuentran orientados con su plano molecular paralelo a las láminas tipo brucita [23–25]. También es posible observar el pico de difracción correspondiente a los planos (006) a un valor de 23.0° (2θ), con un espaciado de 3.87 Å.

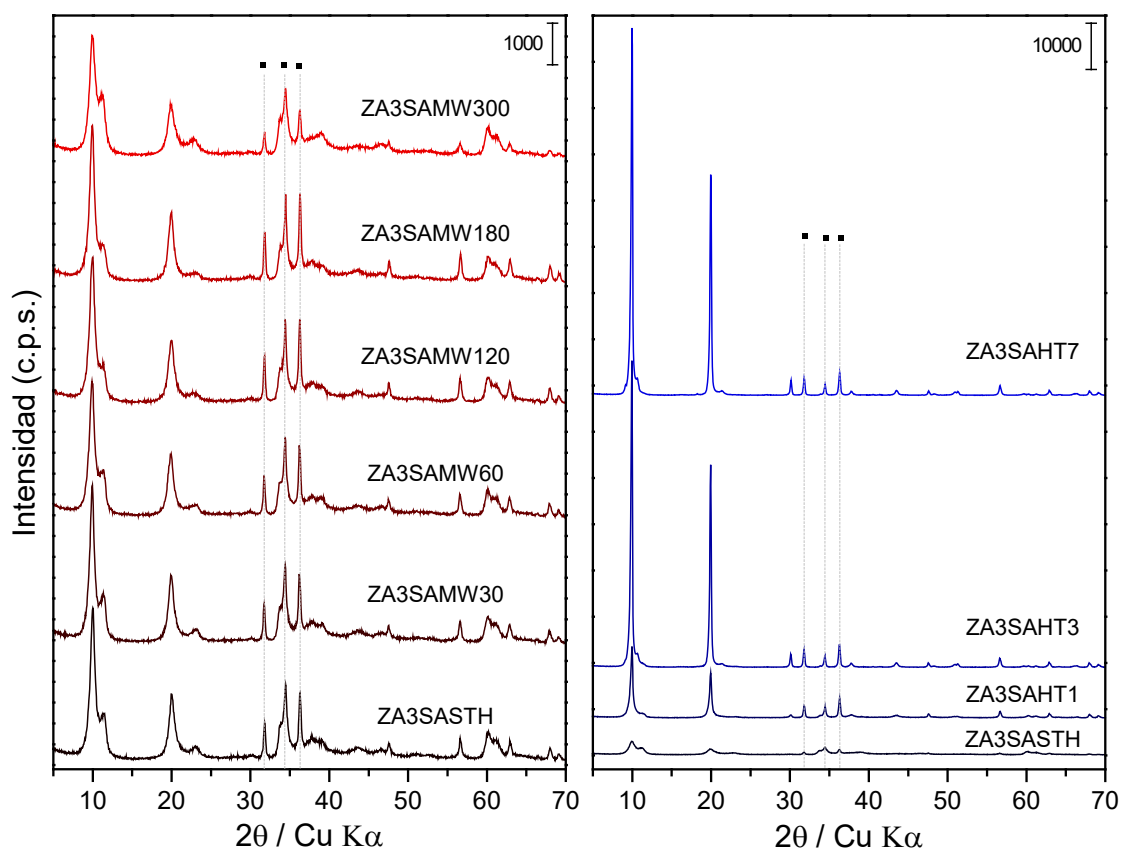


Figura III.31. Diagramas de PXRD de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas. (·) ZnO.

Con respecto a los picos de difracción asignados a los planos cristalográficos (110) y (113), se registran a 60.1° (2θ) y 61.3° (2θ), con espaciados de 1.54 \AA y 1.51 \AA , respectivamente.

Cuando se aplica un tratamiento hidrotérmal, se puede observar cómo, de forma general, aumenta la cristalinidad de la fase tipo hidrotalcita; en concreto, la fase con los aniones nitrato en orientación perpendicular (fase PR) a las láminas de octaedros en detrimento de la fase con el anión nitrato en orientación paralela (fase PO) a dichas láminas. En cuanto al tratamiento MW, se observa un ligero aumento en la cristalinidad con tan solo 30 minutos de tratamiento. Cuando se prolonga el tiempo de tratamiento MW no se observa un gran aumento en la cristalinidad del sólido. Con un tratamiento hidrotérmal HT se observa un mayor incremento en la cristalinidad de la fase PR, donde con tan solo un día de tratamiento aumenta sustancialmente, alcanzándose el mayor estrechamiento del pico de difracción cuando se aplican 7 días de tratamiento. Este estrechamiento está asociado al aumento del tamaño medio de cristal en la dirección perpendicular al plano de difracción.

Además, es importante destacar la formación de una tercera fase correspondiente a ZnO (zincita). Dicha fase está presente tanto en la muestra sin tratamiento hidrotérmal como en las

muestras con tratamiento hidrotérmal, ya sea MW o HT. Su presencia indica que el compuesto de Zn y Al con estructura de LDH y relación molar 3:1 es menos estable frente al sistema con relación molar 2:1, segregándose fácilmente ZnO. Este comportamiento está en consonancia con lo reportado en la bibliografía, donde a medida que se aumenta la relación molar Zn^{2+}/Al^{3+} , la cristalinidad de la fase ZnAl-LDH disminuye debido a la formación de ZnO [22,44,74]. Así, según Yan et al. [79] el catión Al^{3+} juega un papel más importante que el catión Zn^{2+} en la formación y estabilidad de la fase ZnAl-LDH, de forma que su estabilidad disminuye a medida que aumenta su relación molar (es decir, cuando disminuye el contenido en Al^{3+}). Este comportamiento, unido al hecho de que el catión Zn^{2+} tiene una cierta preferencia a ocupar un entorno tetraédrico en lugar de un entorno octaédrico, hace que tenga lugar una mayor segregación del correspondiente óxido [27–29]. Esta menor estabilidad de las muestras de Zn y Al con relación molar 3:1, junto a la energía aportada durante los tratamientos hidrotérmal, tanto MW como HT, hace que se segregue una mayor cantidad de ZnO [80]. La cantidad de ZnO presente en las diferentes muestras se calculó empleando el método descrito en el *apartado III.2.2*. Aunque el intervalo de confianza para dicha recta de calibrado es hasta 5% de ZnO, se aplicó el método, aceptando la imprecisión en los valores obtenidos por encima de ese valor máximo de confianza. En la **Tabla III.17** se incluye la cantidad de ZnO calculada para cada una de las muestras sintetizadas, tanto en ausencia como en presencia de aminas (estas últimas se comentarán posteriormente a lo largo de este apartado). Se puede observar cómo la muestra ZA3SASTH presenta un 3.63 % de ZnO, cuyo contenido aumenta tras la aplicación de un tratamiento hidrotérmal, tanto MW como HT, llegándose a alcanzar en algunos casos un contenido en ZnO próximo al 7%.

III. Sistemas LDHs Zn-Al preparados en presencia de Aminas

Tabla III.17. Cálculo del contenido de ZnO en las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA.

Muestra	Área del pico (101) (ZnO)	Área del pico (003) (LDH)	Relación de Áreas (101)/(003)	Contenido en ZnO (%)
ZA3SASTH	317	4604	0.068952	3.63
ZA3SAMW30	475	4784	0.099374	5.24
ZA3SAMW60	441	4669	0.094612	4.99
ZA3SAMW120	433	4478	0.096846	5.11
ZA3SAMW180	553	4476	0.123535	6.53
ZA3SAMW300	574	4512	0.127404	6.73
ZA3SAHT1	1078	8235	0.130978	6.92
ZA3SAHT3	1262	18796	0.067150	3.53
ZA3SAHT7	1273	24433	0.052128	2.73
ZA3MMASTH	-	4262	-	-
ZA3MMAMW30	490	4043	0.121274	6.41
ZA3MMAMW60	521	3518	0.148123	7.84
ZA3MMAMW120	598	4041	0.147992	7.83
ZA3MMAMW180	663	3607	0.183950	9.74
ZA3MMAMW300	821	5160	0.159262	8.43
ZA3MMAHT1	1275	4016	0.317614	16.85
ZA3MMAHT3	2319	1394	1.663034	88.42
ZA3MMAHT7	3075	-	-	100
ZA3DMASTH	132	4565	0.029042	1.50
ZA3DMAMW30	667	6326	0.105540	5.57
ZA3DMAMW60	778	6105	0.127534	6.74
ZA3DMAMW120	920	9000	0.102273	5.40
ZA3DMAMW180	946	12209	0.077539	4.08
ZA3DMAMW300	976	13704	0.071256	3.75
ZA3DMAHT1	1262	13070	0.096614	5.10
ZA3DMAHT3	2204	5848	0.376881	20.00
ZA3DMAHT7	2849	2174	1.310617	69.67
ZA3TMASTH	240	3876	0.062033	3.26
ZA3TMAMW30	477	3986	0.119854	6.33
ZA3TMAMW60	569	4707	0.120940	6.39
ZA3TMAMW120	602	4556	0.132151	6.99
ZA3TMAMW180	672	5706	0.117812	6.22
ZA3TMAMW300	850	8295	0.102469	5.41
ZA3TMAHT1	2920	1780	1.640515	87.22
ZA3TMAHT3	3922	-	-	100
ZA3TMAHT7	3843	-	-	100

Si se compara la cantidad de ZnO presente en las muestras con la relación entre las áreas de los picos de difracción de los planos (003) de las dos fases tipo hidrotalcita (las fases PR y PO), se puede observar cómo a medida que se extrae zinc de las láminas, aumenta la concentración de la fase con el ion nitrato dispuesto con su plano molecular perpendicular a las láminas, fase PR (Figura III.32). Este comportamiento resulta lógico: a medida que el contenido de zinc en las láminas disminuye (por aumentar el contenido en ZnO), el contenido relativo de aluminio en las láminas aumenta, haciéndolo por tanto la carga positiva formal de éstas y necesitándose una mayor concentración de iones nitrato en la región interlamina para compensar esa carga positiva. La estructura sólo admite una concentración elevada de nitrato en la región interlamina si éste se coloca en dirección perpendicular a las láminas tipo brucita. Puede por tanto concluirse que la fase que principalmente se descompone para formar el ZnO es la fase con los aniones nitrato en disposición paralela (PO) a las láminas de octaedros.

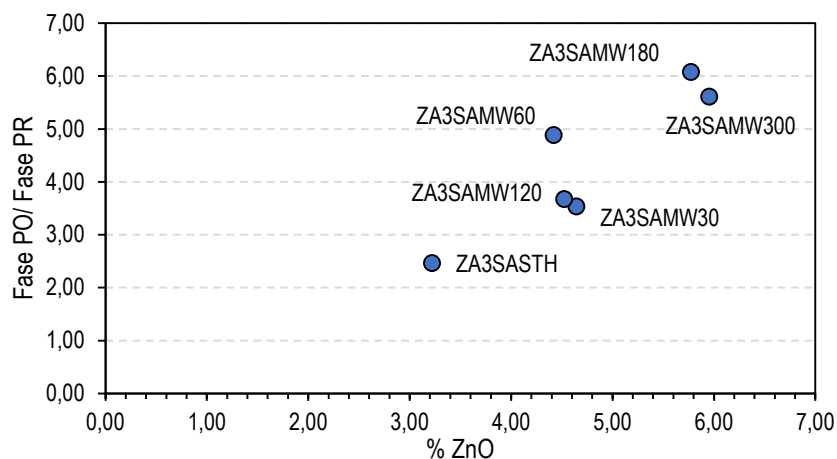


Figura III.32. Relación de las áreas de las fases PO y PR con la cantidad de ZnO presente en las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas.

Cuando se realiza la síntesis en presencia de las diferentes aminas, aunque no se observa un aumento en la cristalinidad de los sólidos, es posible dirigir la síntesis a la formación de una de las dos fases tipo hidrotalcita en función del grado de sustitución del grupo amino. Mientras que para la muestra sintetizada en presencia de MMA sólo se observa la fase PO, para la muestra preparada empleando TMA sólo se observa la fase PR (Figura III.33). Con excepción de la muestra sintetizada en presencia de MMA, en todos los casos se observa la segregación de ZnO en la muestra. Al igual que para la muestra preparada en ausencia de aminas, también se calculó el contenido en ZnO para las muestras sintetizadas en presencia de DMA y TMA (Tabla III.17). En ambos casos, las muestras sin tratamiento hidrotermal presentan un menor contenido en ZnO que la muestra sintetizada en ausencia de aminas, siendo de un 1.5 % para la muestra ZA3DMASTH y de un 3.26 % para la muestra ZA3TMASTH. A pesar de que para la muestra sintetizada en

presencia de MMA no se observa la formación de la fase de ZnO, sí se detecta la presencia de una segunda fase correspondiente a la formación de ϵ -Zn(OH)₂. Se pueden observar los picos de difracción más característicos de dicha fase a 20.1° (2 θ), 20.9° (2 θ) y 27.2° (2 θ), con los correspondientes espaciados a 4.39 Å, 4.24 Å y 3.27 Å, y corresponden a la difracción por los planos cristalográficos (011), (101) y (111), respectivamente.

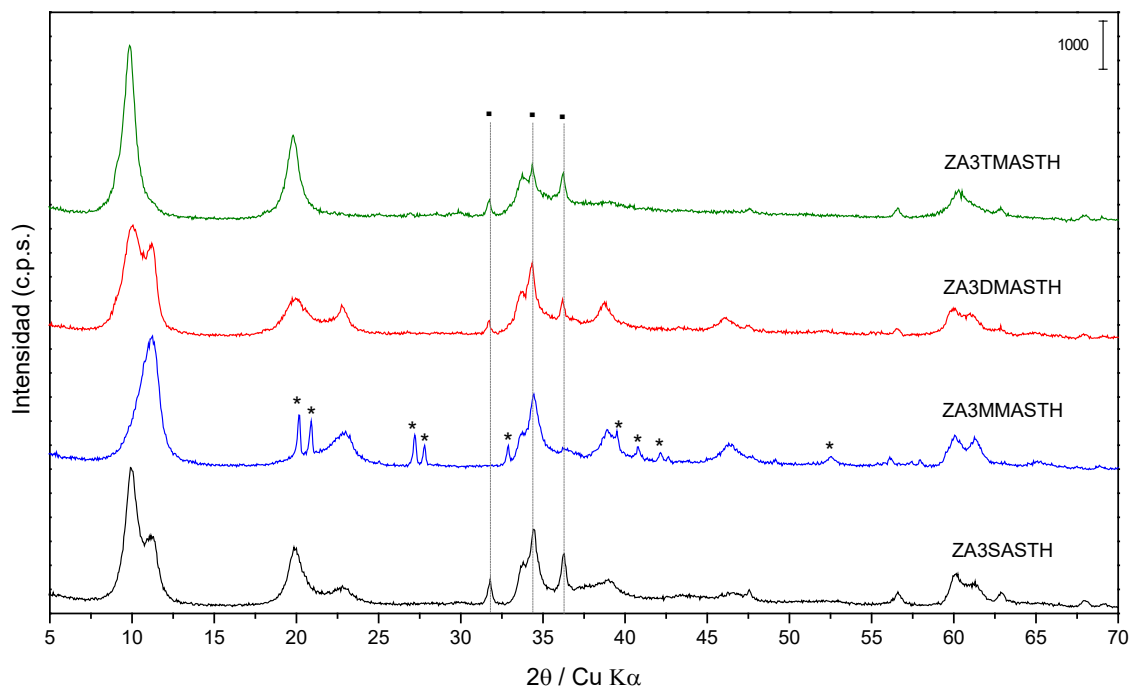


Figura III.33. Diagramas de PXRd de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotermal. (*) Zn(OH)₂.

En los diagramas de PXRd de las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal MW (Figura III.34), se puede observar cómo, de igual forma que para las muestras preparadas sin aminas, aumenta la cristalinidad de la fase con el anión nitrato orientado perpendicular a las láminas (fase PR) en detrimento de la fase con el anión nitrato en paralelo (fase PO). Dicho efecto tiene mayor relevancia en el caso de las muestras sintetizadas en presencia de MMA, donde inicialmente no es posible observar claramente el pico de difracción próximo a 10° (2 θ) de la fase PR; sin embargo, tan solo 30 min de tratamiento MW dan lugar a un reordenamiento parcial, siendo posible observar el pico de difracción correspondiente a la fase PR. Ya que para las muestras sintetizadas en presencia de TMA no se observan ambas fases, se puede distinguir el aumento de la cristalinidad de la única fase presente a medida que aumenta el tiempo de tratamiento MW. Comparando la anchura y perfil del pico asignado a los planos de difracción (003) próximo a 10° (2 θ) de las muestras que presentan un mayor tiempo de tratamiento MW, se puede establecer un orden decreciente de la cristalinidad: ZA3DMAMW300 > ZA3TMAMW300 > ZA3MMAMW300 >

ZA3SAMW300. Para todos los casos es posible observar la segregación de ZnO, lo que conlleva el aumento de la concentración de la fase con orientación perpendicular del ión nitrato (PR). Tras la aplicación de un tratamiento hidrotermal MW, la mayor segregación de ZnO se puede observar para las muestras preparadas en presencia de MMA, obteniéndose valores próximos al 10 %, mientras que las muestras preparadas en presencia de DMA y TMA presentan contenidos en ZnO inferiores al 7 % (Tabla III.17).

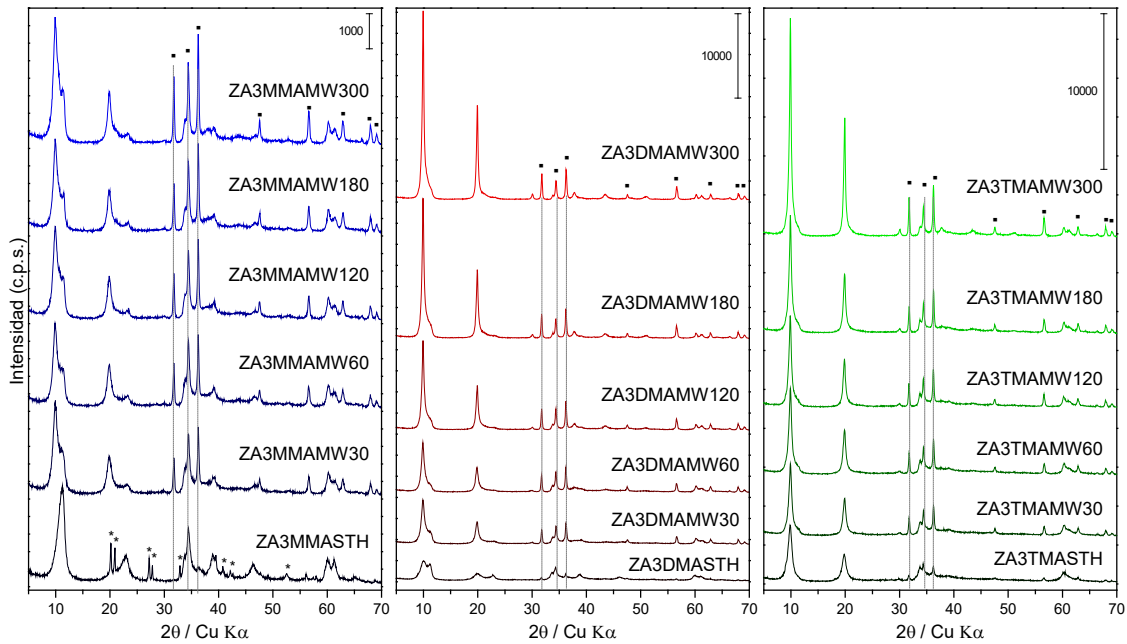


Figura III.34. Diagramas de PXRD de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en presencia de MMA, DMA y TMA, con diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal MW. (*) $Zn(OH)_2$, (-) ZnO.

En la Figura III.35 se incluyen los diagramas de PXRD de las muestras sintetizadas empleando las diferentes aminas y con tratamiento hidrotermal HT. Se puede observar que, de forma general, la aplicación de este tratamiento hidrotermal da lugar al colapso de la estructura laminar. Aunque sólo es posible observar la formación de la fase cristalina de ZnO, a partir del análisis químico elemental se concluye la presencia de aluminio que probablemente está formando fases amorfas. En el único caso en que se observa un aumento significativo de la cristalinidad de la fase laminar es en la muestra sintetizada en presencia de DMA y con un día de tratamiento hidrotermal convencional HT. Cuando se prolonga el tiempo de tratamiento, se puede observar cómo la estructura comienza a degradarse para formar ZnO. Estos resultados indican que las fases laminares de Zn y Al con relación molar 3:1 sintetizadas en presencia de aminas son mucho más inestables que las sintetizadas con relación 2:1, también en presencia de aminas. Al igual que en las series de muestras anteriores, en los casos en los que aún se mantiene parte de la fase

laminar, el porcentaje de ZnO presente en la muestra se ha calculado por extrapolación de la recta de calibrado correspondiente (**Tabla III.17**).

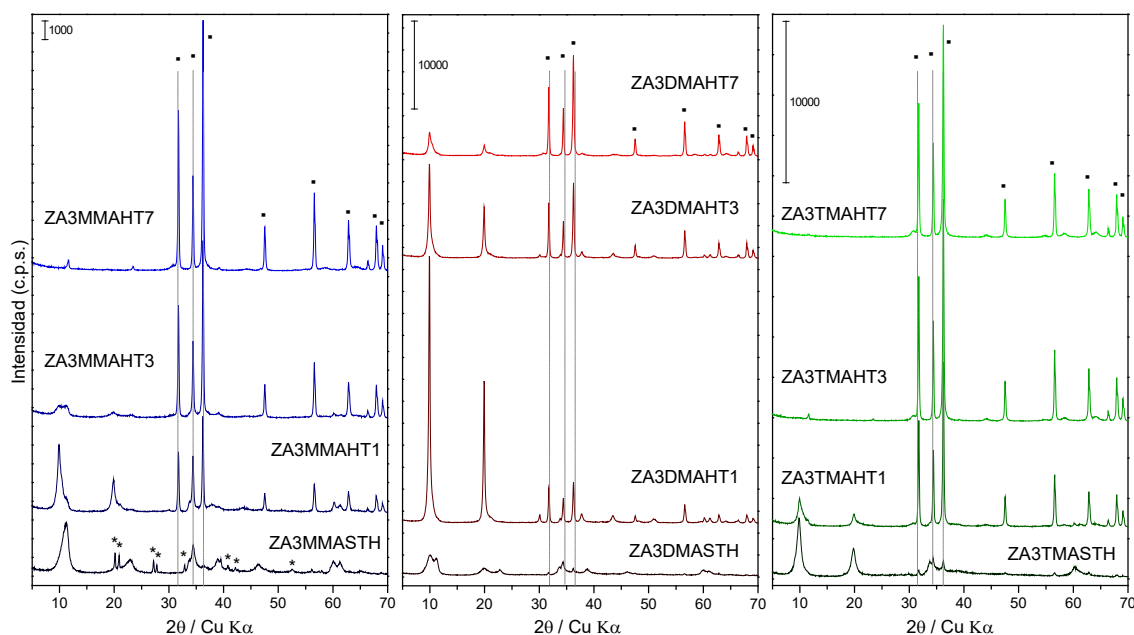


Figura III.35. Diagramas de PXRD de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en presencia de MMA, DMA y TMA, con diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal HT. (*) $Zn(OH)_2$, (•) ZnO.

Al igual que para las muestras sintetizadas con relación molar 2:1 de Zn y Al, para las muestras sintetizadas con relación molar 3:1 se determinaron los parámetros de la celda unidad del compuesto con estructura tipo hidrotalcita en la fase con anión nitrato perpendicular (fase PR) a las láminas de octaedros. Debido a la falta de resolución del pico de difracción (003) de la fase con anión nitrato paralelo (fase PO) a las láminas, donde en muchos casos se presenta como un hombro del pico de difracción (003) de la fase PR, no se han calculado los parámetros de la celda unidad de la fase PO. En la **Tabla III.18** se incluyen los parámetros de red para cada una de las muestras, junto con el tamaño medio de cristal (D) calculado en la dirección c utilizando el valor de FWHM del pico de difracción (003), mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer [39,40]; además, a partir del tamaño de cristal y conociendo la altura del espaciado interlaminar y el espesor de una lámina tipo brucita, también se calculó el número de láminas tipo brucita apiladas en cada caso. Cabe señalar que para la muestra ZA3MMASTH no se realizaron los correspondientes cálculos debido a la falta de resolución del pico (003) de la fase PR, el cual aparece como un hombro del pico (003) de la fase PO, a diferencia de los que ocurre en el resto de muestras.

Tabla III.18. Parámetros red c y α y tamaño medio de cristal (D) de la fase principal de LDH de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA.

Muestra	c (Å)	α (Å)	D (Å)	Nº de capas apiladas
ZA3SASTH	26.64	3.078	93	10
ZA3SAMW30	26.59	3.075	115	13
ZA3SAMW60	26.75	3.080	119	13
ZA3SAMW120	26.80	3.079	104	12
ZA3SAMW180	26.69	3.076	102	11
ZA3SAMW300	26.75	3.076	113	13
ZA3SAHT1	26.67	3.074	258	29
ZA3SAHT3	26.67	3.070	372	42
ZA3SAHT7	26.67	3.071	384	43
ZA3MMASTH	-	-	-	-
ZA3MMAMW30	26.72	3.075	85	10
ZA3MMAMW60	26.80	3.074	90	10
ZA3MMAMW120	26.74	3.074	81	9
ZA3MMAMW180	26.72	3.072	91	10
ZA3MMAMW300	26.72	3.074	87	10
ZA3MMAHT1	26.80	3.072	119	13
ZA3MMAHT3	-	-	-	-
ZA3MMAHT7	-	-	-	-
ZA3DMASTH	26.48	3.084	63	7
ZA3DMAMW30	26.83	3.074	119	13
ZA3DMAMW60	26.83	3.076	132	15
ZA3DMAMW120	26.75	3.074	172	19
ZA3DMAMW180	26.75	3.075	211	24
ZA3DMAMW300	26.67	3.072	244	27
ZA3DMAHT1	26.80	3.076	300	34
ZA3DMAHT3	26.80	3.077	255	29
ZA3DMAHT7	26.67	3.076	123	14
ZA3TMASTH	26.94	3.0715	99	11
ZA3TMAMW30	26.80	3.0683	136	15
ZA3TMAMW60	26.80	3.0697	143	16
ZA3TMAMW120	26.80	3.0724	159	18
ZA3TMAMW180	26.80	3.0701	170	19
ZA3TMAMW300	26.80	3.0715	226	25
ZA3TMAHT1	26.67	3.0761	99	11
ZA3TMAHT3	-	-	-	-
ZA3TMAHT7	-	-	-	-

En la *Figura III.36* se representan los tamaños de cristal calculados para las distintas muestras con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal, tanto MW como HT. Se puede observar cómo en el caso de las muestras con relación 3:1, la aplicación del tratamiento MW da lugar a un mayor aumento de tamaño del dominio cristalino, especialmente en el caso de las muestras preparadas en presencia de DMA y TMA. La aplicación del tratamiento MW durante un largo periodo de tiempo cuando se emplean dichas aminas proporciona sólidos con tamaños de cristal cercanos a 250 Å, bastante superiores a los obtenidos cuando se preparan en ausencia de aminas, donde se obtienen tamaños de cristal próximos a 100 Å.

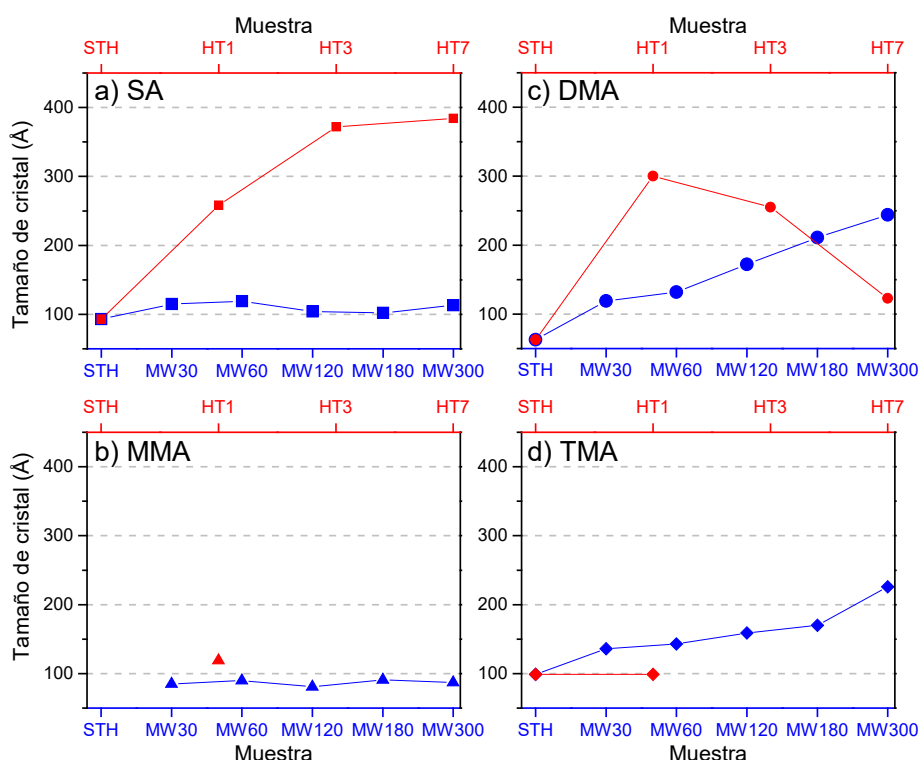


Figura III.36. Comparación del efecto del tratamiento hidrotérmal MW (línea azul) o HT (línea roja) sobre el tamaño de cristal de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas: a) sin amina, b) en presencia de MMA, c) en presencia de DMA y d) en presencia de TMA.

En cuanto al tratamiento HT, sólo en el caso de las muestras preparadas en ausencia de aminas se observa un aumento del tamaño cristalino, un comportamiento similar al de las muestras análogas con relación 2:1, obteniendo sólidos con tamaños de cristal de aproximadamente 400 Å después de siete días de tratamiento, donde la curva aparentemente alcanza una meseta. Como ya se ha mencionado anteriormente, las muestras preparadas en presencia de MMA y TMA con tratamiento HT se descomponen fácilmente en los óxidos de los correspondientes cationes. Para las muestras preparadas en presencia de DMA, se puede observar que con un día de tratamiento se consigue un aumento apreciable del tamaño de cristal con valores próximos a 300 Å; sin embargo, cuando se aumenta el tiempo de tratamiento la estructura colapsa, siguiendo el mismo

comportamiento que el resto de las muestras. De forma que, cuando se aumenta el tiempo de tratamiento, el tamaño de cristal disminuye hasta un tercio del tamaño obtenido con un día de tratamiento HT, debido a la segregación de los cationes para formar las fases de los correspondientes óxidos.

III.4.3. Espectroscopía FT-IR

La Figura III.37 incluye los espectros FT-IR de las muestras sintetizadas en las diferentes condiciones de síntesis y sin tratamiento hidrotérmal post-síntesis. Se pueden observar las mismas bandas que en los espectros de las muestras de Zn y Al con relación molar 2:1, Figura III.6, características de los compuestos tipo hidrotalcita con anión nitrato ocupando el espacio interlaminar.

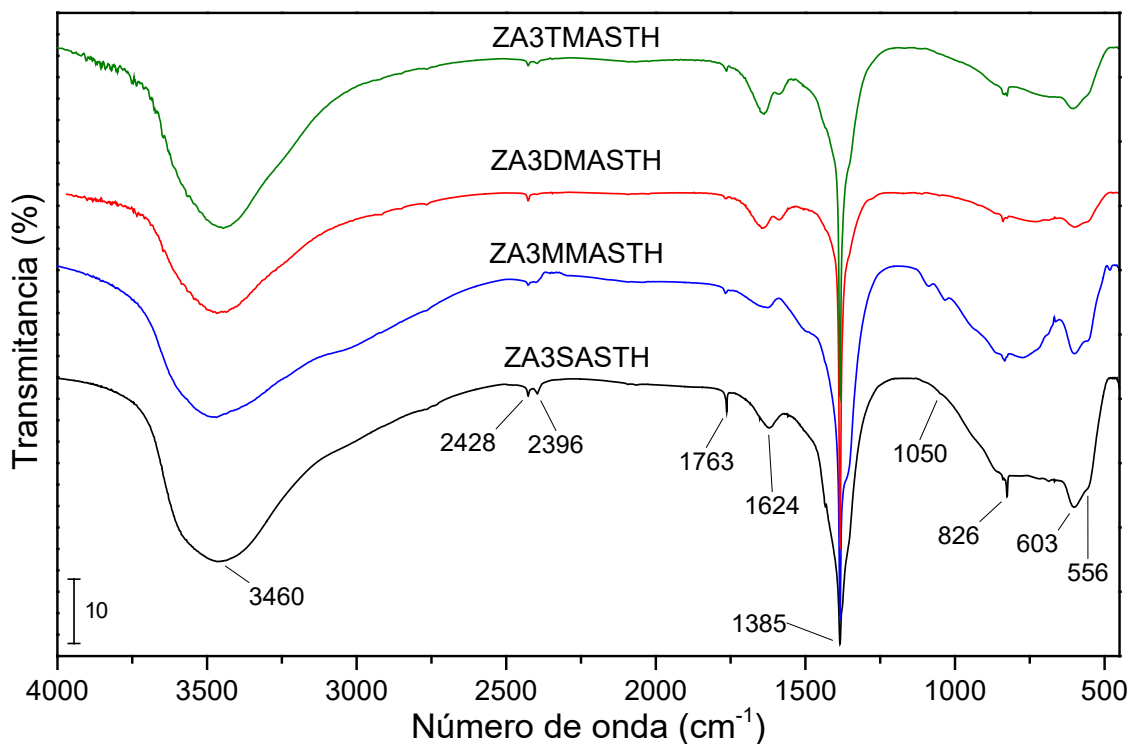


Figura III.37. Espectros FT-IR de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotérmal.

Se puede apreciar la banda intensa y ancha en torno a 3460 cm^{-1} debida a los modos de vibración de *stretching* de los grupos hidroxilo presentes en las láminas tipo brucita y de las moléculas de agua presentes en el espacio interlaminar. Además, se puede apreciar la banda de intensidad media del modo de vibración de *bending*, o de deformación angular, de las moléculas de agua del espacio interlaminar, a 1624 cm^{-1} .

La banda aguda e intensa a 1385 cm^{-1} confirma la presencia del anión nitrato, pues corresponde al modo de vibración de *stretching* $\nu_3(E')$ del mismo. Esta banda viene acompañada de la banda correspondiente al modo de vibración $\nu_2(A_2'')$ del NO_3^- , que se registra a 826 cm^{-1} . Para algunas de las muestras se registra, aunque extremadamente débil, una banda próxima a 1050 cm^{-1} correspondiente a la vibración completamente simétrica $\nu_1(A_1')$ que es prohibida para una simetría D_{3h} [42], lo que indica que la ubicación del ion nitrato en el espacio interlaminar y su interacción con las moléculas de agua en el mismo o con las propias láminas ha dado lugar a una ligera disminución de la simetría, probablemente hasta C_{2v} . Además, se puede observar una banda a 1763 cm^{-1} , como resultado de la combinación de las bandas debidas a los modos de vibración $\nu_1(A_1')$ a 1068 cm^{-1} y $\nu_4(E')$ a 692 cm^{-1} , este último no observado en los espectros FT-IR.

A diferencia de los espectros FT-IR del resto de muestras con anión nitrato ocupando el espacio interlaminar, llama la atención el perfil de la banda a 1385 cm^{-1} del ion nitrato. Para estas muestras, generalmente sobresale una banda extremadamente aguda, la cual se asocia a la presencia de nitrato impurificando al KBr. Por tanto, sobre la banda del anión nitrato del LDH aparece superpuesta la banda aguda debida a la impureza de nitrato. Debido a su fácil identificación y a que la presencia de dicha banda no afecta a la identificación del resto de especies, no se repitieron los espectros FT-IR de las muestras correspondientes.

En estos espectros también es posible distinguir en la región de bajo número de ondas las bandas correspondientes a los modos de vibración traslacional de Zn-OH y Al-OH a 603 cm^{-1} y 556 cm^{-1} , respectivamente [46–48]. Se aprecia un ligero desplazamiento a valores de número de ondas más bajos de la banda debida a la vibración Zn-OH con respecto a las muestras con relación molar 2:1, donde la banda se registraba a 615 cm^{-1} , *Figura III.6*. Además, la banda correspondiente al modo de vibración Al-OH se aprecia con poca definición, siendo prácticamente un hombro próximo a 556 cm^{-1} .

En estos espectros también se pueden apreciar las bandas a 2396 cm^{-1} y 2428 cm^{-1} debidas a CO_2 débilmente adsorbido sobre la superficie de las partículas [46].

Al igual que en el resto de muestras sintetizadas en presencia de aminas, descritas en los apartados anteriores, no se observan en los espectros FT-IR ninguna de las bandas características de las propias aminas. Además, como se puede observar en la *Figura III.37*, los espectros FT-IR son muy similares entre ellos, diferenciándose únicamente en la intensidad y nitidez de las bandas.

Después de la aplicación de diferentes periodos de tiempo de tratamiento hidrotermal MW, en los espectros de la *Figura III.38* se puede observar una mejor definición de algunas de las bandas, como cabe esperar como consecuencia del mejor ordenamiento de la estructura laminar e interlaminar [9,11]. En todas las muestras sobresale la banda registrada a 1385 cm^{-1} ; sin embargo, su presencia o mejor resolución podría ser debida a las impurezas de nitrato en el KBr, comentadas anteriormente.

En la *Figura III.39* se incluyen los espectros FT-IR de las muestras con un tratamiento hidrotermal HT. Sólo en el caso de la muestra sintetizada en ausencia de aminas se pueden observar las bandas muy bien definidas, pudiéndose, incluso, distinguir y definir la banda asociada al modo de vibración Al-OH a 556 cm^{-1} . En las otras muestras de esta serie con tratamiento HT, como resultado del colapso de la estructura laminar y la segregación de los correspondientes óxidos, se puede apreciar una banda de vibración poco intensa en torno a 546 cm^{-1} correspondiente a la vibración Zn-O [81,82]. Al igual que para las muestras con tratamiento hidrotermal MW, para las muestras con tratamiento hidrotermal HT también se observa una banda aguda a 1385 cm^{-1} correspondiente a la impureza de nitrato en el KBr. En las muestras sintetizadas en ausencia de aminas se puede observar cómo la banda de combinación a 1763 cm^{-1} es menos intensa a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hidrotermal HT. Cuando las muestras se preparan en presencia de aminas, dicha banda combinación no se observa.

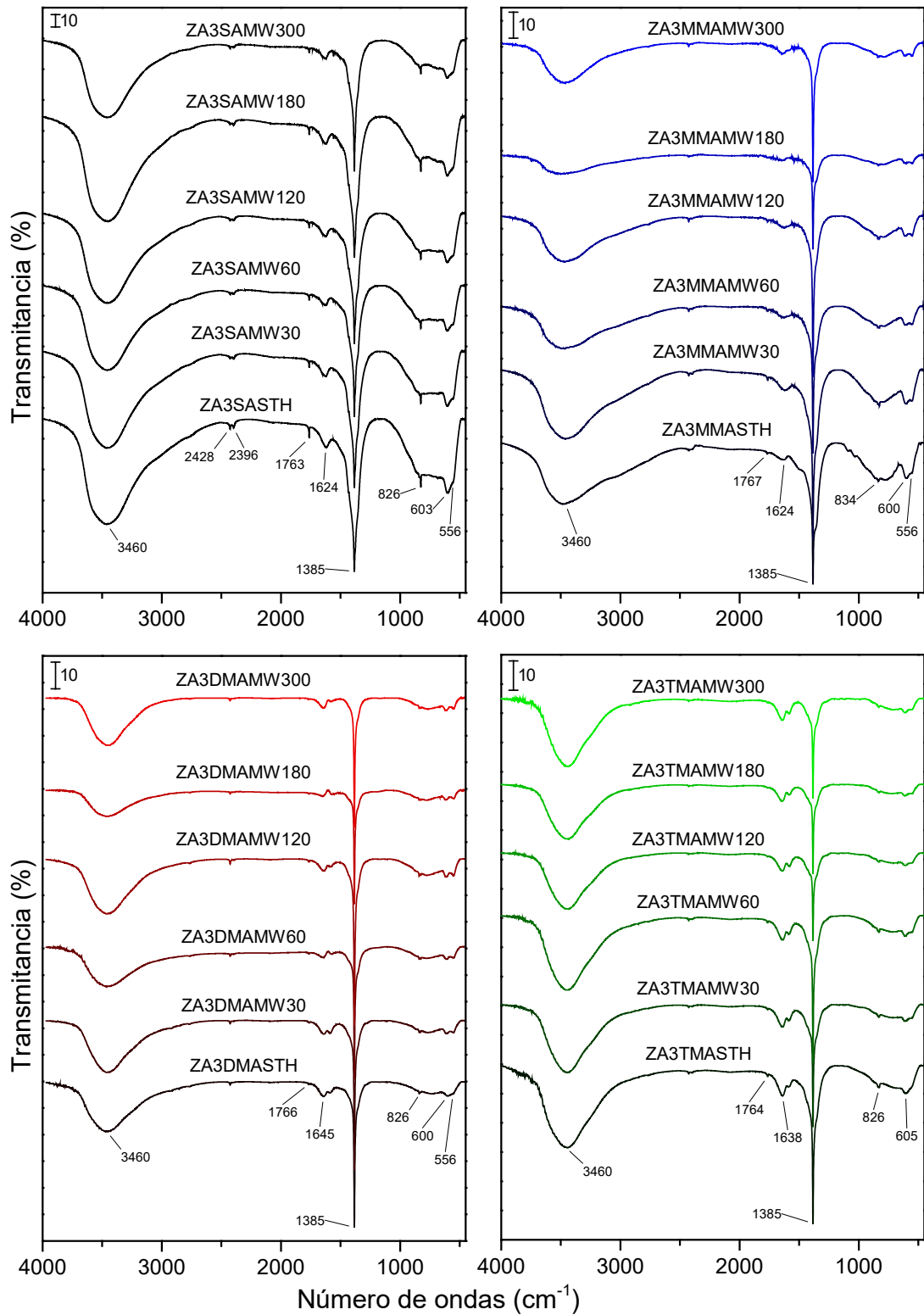


Figura III.38. Espectros FT-IR de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, con tratamiento hidrotérmico MW.

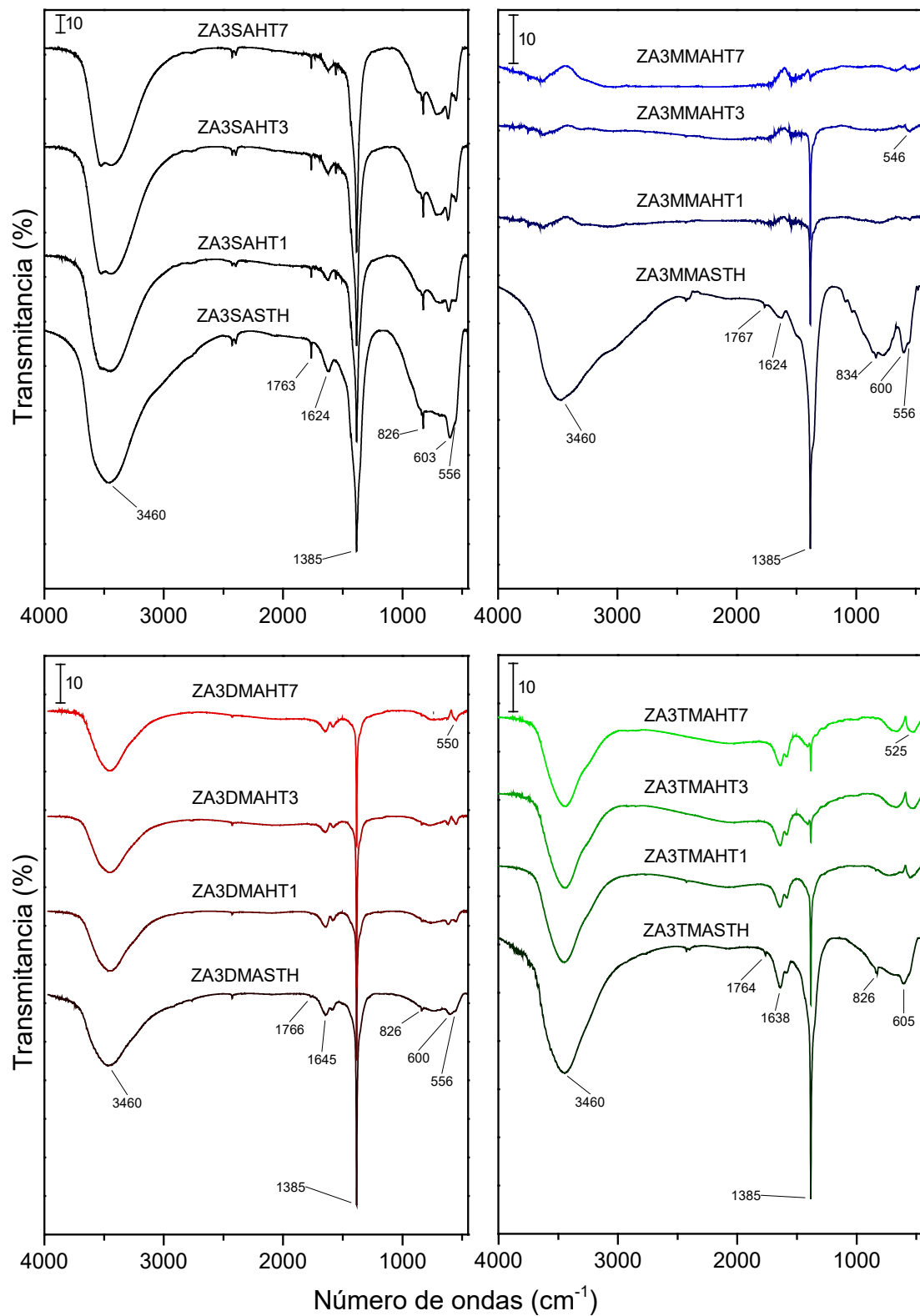


Figura III.39. Espectros FT-IR de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, con tratamiento hidrotermal HT.

III.4.4. Análisis térmicos TG y DTA

En la *Figura III.40* se incluyen las curvas termogravimétricas de las muestras sin tratamiento hidrotermal; junto a ellas se incluyen las curvas correspondientes al seguimiento de las distintas señales de masas de los gases y vapores generados durante la descomposición de las muestras. Al igual que para las muestras análogas con relación molar 2:1, *Figura III.9*, todas las muestras presentan un comportamiento similar, donde es posible diferenciar las distintas etapas de descomposición típicas de los sólidos con estructura tipo hidrotalcita [50–52]. Por debajo de 180 °C tiene lugar una liberación de vapor de agua correspondiente a las dos primeras etapas de eliminación del agua fisisorbida seguida de la eliminación del agua interlaminar. Esta liberación de vapor de agua se confirma mediante el seguimiento de la señal a 18 m/z, correspondiente al ion molecular del agua. Seguidamente, hasta aproximadamente 250 °C, tiene lugar la descomposición de las láminas tipo brucita mediante la condensación de los grupos hidroxilo y la correspondiente liberación de vapor de agua, tal y como confirma de nuevo el seguimiento de la señal a 18 m/z. Además, durante esta etapa, comienza la descomposición del anión nitrato interlaminar, liberándose N₂O. Tras el colapso de las láminas, en el rango de 250 a 500 °C tiene lugar la completa descomposición del anión interlaminar, formándose preferentemente NO₂. La descomposición del anión nitrato se confirma mediante el seguimiento de las señales de MS correspondientes a las señales de los productos de descomposición, concretamente, NO, NO₂ y N₂O. Así, se registran las señales a 30, 44 y 46 m/z, pudiéndose observar cómo aumenta su intensidad en el rango de temperaturas de 250 a 500 °C confirmando la descomposición del anión interlaminar tras el colapso de las láminas tipo brucita. Además, cabe mencionar que la presencia de LDH con nitrato en orientación paralela o perpendicular a las láminas no se refleja en el perfil de las curvas de TG incluidas en la *Figura III.40*.

En ninguno de los casos se detecta la presencia de amina tras el seguimiento de las correspondientes señales de masas. A pesar de que algunas señales de fragmentos de las aminas coinciden con los fragmentos m/z de otras especies estudiadas, la igualdad del perfil de las curvas de las señales de masas estudiadas, junto con los espectros FT-IR anteriormente analizados, permite confirmar la ausencia de aminas en los sólidos estudiados.

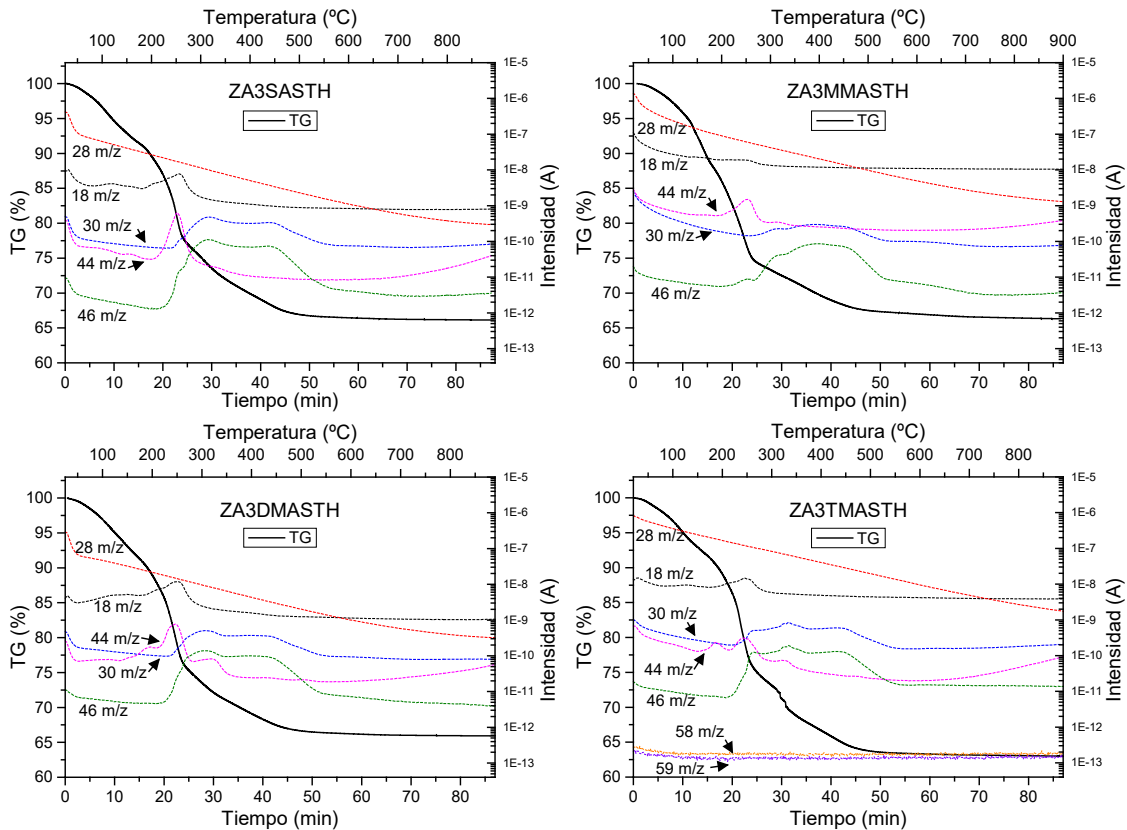


Figura III.40. Curvas de TG y seguimiento de las señales de m/z características de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotermal.

En la **Tabla III.19** se incluyen los valores de la pérdida de masa total para cada una de las muestras analizadas. Para las muestras sin tratamiento hidrotermal (STH) se registra una pérdida de masa total en torno al 34 %, a excepción de la muestra ZA3TMASTH que presenta una pérdida de masa total del 37 %.

Cuando las muestras se someten a tratamiento MW, las curvas TG presentan un comportamiento similar al comentado para las muestras STH, donde a medida que aumenta la regularidad cristalina es posibles diferencias mejor las distintas etapas de descomposición. La pérdida total de masa de estas muestras disminuye a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. Así, para las muestras con el mayor tiempo de tratamiento MW se registran pérdidas totales entre 30 y 32 % (**Tabla III.19**). Este hecho se debería tanto al aumento de la segregación de la fase de ZnO [74], como al cambio en el grado de hidratación en el espacio interlamilar del LDH, pues el tratamiento hidrotermal MW conlleva una mayor ordenación de las moléculas en dicho espacio [10].

Tabla III.19. Pérdida de masa total y cálculo de las moléculas de agua por fórmula química de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA.

Muestra	Pérdida de masa (%)	Moléculas de H ₂ O por fórmula química (n)
ZA3SASTH	33.86	0.54
ZA3SAMW60	33.22	0.50
ZA3SAMW300	32.34	0.45
ZA3SAHT1	30.42	0.39
ZA3SAHT7	29.63	0.35
ZA3MMASTH	33.70	0.46
ZA3MMAMW60	32.50	0.48
ZA3MMAMW300	30.80	0.39
ZA3MMAHT1	27.70	0.39
ZA3MMAHT7	8.10	0.12
ZA3DMASTH	34.10	0.52
ZA3DMAMW60	31.80	0.42
ZA3DMAMW300	31.10	0.39
ZA3DMAHT1	29.60	0.37
ZA3DMAHT7	13.50	0.15
ZA3TMASTH	37.00	0.50
ZA3TMAMW60	33.60	0.45
ZA3TMAMW300	32.10	0.41
ZA3TMAHT1	16.90	0.23
ZA3TMAHT7	6.50	0.11

Las curvas TG registradas para los sólidos sometidos a tratamiento hidrotermal HT cambian sustancialmente, de forma que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, la pérdida total de masa es muchísimo menor, registrándose pérdidas totales de sólo 6 y 8 % (**Tabla III.19**) para las muestras preparadas en presencia de TMA y MMA, respectivamente. Este comportamiento se debe a que, en estas muestras, la estructura laminar colapsa, conduciendo a la formación de los óxidos, por lo que pérdida está asociada a la liberación de la, probablemente baja, agua adsorbida sobre la superficie de los óxidos formados [74]. En el caso de la muestra ZA3DMAHT7, se registra una pérdida total de masa del 13.5 %, superior a la de las muestras análogas preparadas en presencia de MMA y TMA, debido a la incompleta descomposición de la fase laminar, coexistiendo las fases de los óxidos segregados con la fase de LDH, según se ha comprobado por PXRD (*Figura III.35*), por lo que la pérdida observada está asociada a la liberación del agua interlaminar de la fase tipo hidrotalcita, a la evolución de vapor de agua desde

las láminas, a la descomposición del anión interlaminar y a la, probablemente baja, agua adsorbida sobre la superficie de los óxidos formados. Este comportamiento no se observa para las muestras preparadas en ausencia de aminas y con tratamiento hidrotermal HT, ya que, en dichos casos, aunque se segrega una pequeña proporción de óxidos de los cationes correspondientes, la fase predominante es la estructura tipo LDH.

Junto con las pérdidas totales de masa de cada una de las muestras, en la **Tabla III.19** se incluye el número de moléculas de agua por fórmula química. Se puede observar cómo a medida que aumenta la cristalinidad en los sólidos como consecuencia del tratamiento MW, disminuye el número de moléculas de agua por fórmula unidad, debido, como se ha indicado anteriormente, al mejor ordenamiento de las especies interlaminares como consecuencia de dicho tratamiento. En el caso de las muestras sometidas a tratamiento HT durante siete días preparadas en presencia de MMA y TMA, donde la estructura laminar colapsa con la segregación de los correspondientes óxidos, el número de moléculas de agua calculado corresponde al agua adsorbida sobre la superficie de los óxidos segregados tras el colapso de la estructura laminar como consecuencia de dicho tratamiento. Obviamente, para las muestras en las que coexisten la fase tipo hidrotalcita y las fases de óxidos, los valores de moléculas de agua correspondientes al agua interlaminar deben ser menores que los indicados en la tabla, aunque resulta imposible precisar sus valores.

En la *Figura III.41* se incluyen las curvas de DTA de las muestras de Zn y Al con relación molar 3:1 preparadas en presencia de las distintas aminas y con distintos tratamientos hidrotermales. Al igual que lo reportado por Ahmed et al. [74], en todos los casos se pueden observar dos mínimos, correspondientes a procesos endotérmicos. El primer mínimo, a temperaturas inferiores a 200 °C, está asociado a las dos primeras etapas del proceso de descomposición, la liberación del agua fisisorbida y del agua interlaminar. El segundo mínimo se registra en el rango de 200 a 300 °C, y está asociado a la deshidratación de las láminas de hidroxilos y la descomposición del anión interlaminar. Cuando se preparan las muestras en presencia de las distintas aminas y sin tratamiento hidrotermal, se puede observar cómo este segundo mínimo se desplaza a temperaturas ligeramente menores, registrándose a 256 °C cuando la muestra se prepara en ausencia de aminas y a 240 °C cuando se prepara en presencia de TMA. Este comportamiento es similar al encontrado para las muestras de Zn y Al con relación molar 2:1 comentadas en el *apartado III.2.4* y cuyas curvas DTA se han representado en la *Figura III.10*. Así, tampoco se refleja en el comportamiento de las curvas de DTA un diferente comportamiento debido a la presencia de fases de LDH con diferente orientación de anión nitrato. Cabe destacar el diferente perfil de la curva de DTA de la muestra ZA3MMASTH, donde los mínimos comentados

aparecen bastante anchos. El comportamiento de esta muestra se podría explicar por la presencia de una fase de $Zn(OH)_2$ detectada por PXRD en la muestra, y a la diferente estabilidad que presentan los enlaces Zn-OH frente a los enlaces M-OH que conforman las láminas de octaedros.

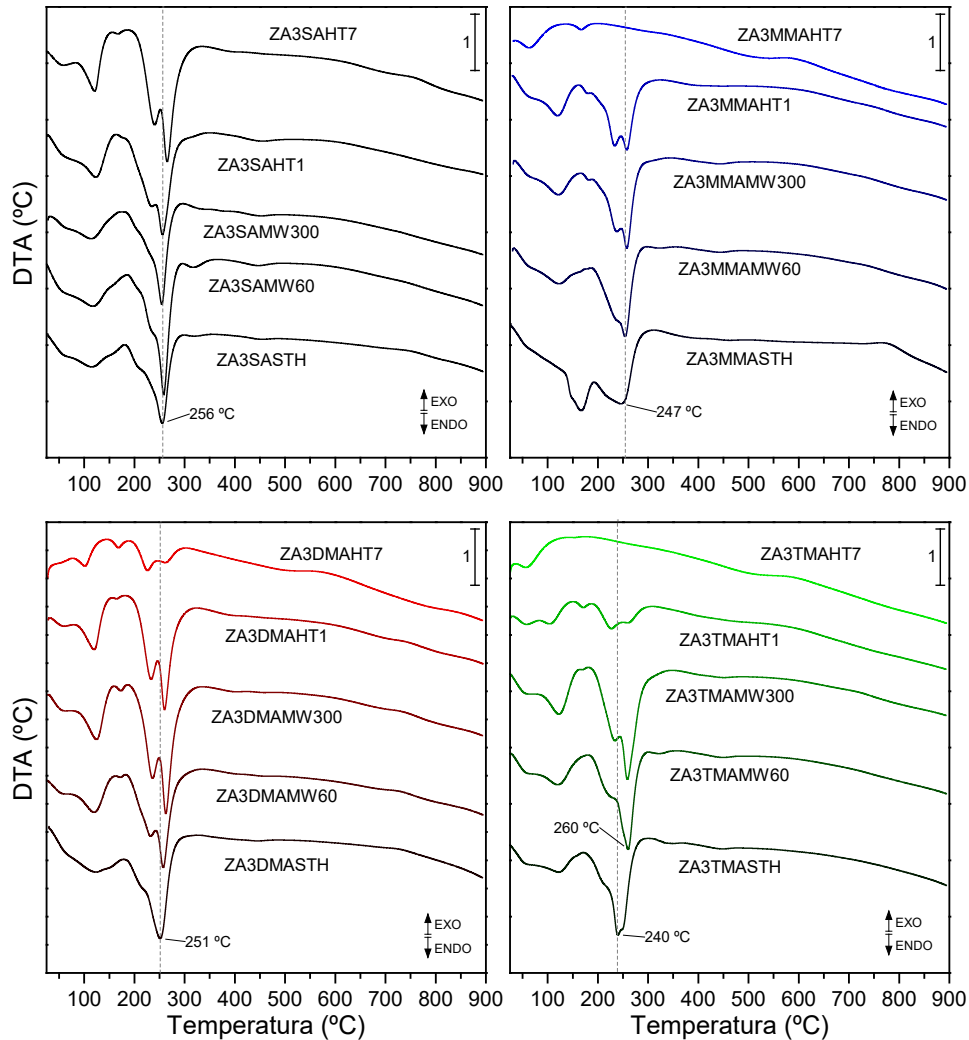


Figura III.41. Curvas de DTA de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamientos hidrotermales MW y HT.

Con la aplicación de un tratamiento hidrotermal, ya sea MW o HT, se puede observar cómo el aumento de la regularidad cristalina da lugar al desdoblamiento del segundo mínimo endotérmico, apareciendo un mínimo en torno a 240 °C y otro en torno a 255 °C. Este desdoblamiento se debería probablemente a la mejor definición de la estructura como resultado de la mejor regularidad cristalina, de forma que sin tratamiento hidrotermal las fases de deshidroxilación y de descomposición del anión interlamina ocurren sucesivamente, e incluso, solapadamente; sin embargo, la mayor regularidad cristalina permite la mejor identificación de cada fase [10,55].

Por otra parte, para las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal HT donde aumenta la cantidad de ZnO segregado, se puede observar cómo las intensidades relativas de los mínimos endotérmicos disminuyen o, incluso, éstos desaparecen a causa del colapso de la estructura tipo hidrotalcita. De esta forma, se puede observar cómo en las muestras preparadas en presencia de MMA y TMA, que después de un día de tratamiento HT presentaban un 17 % y un 87 % de ZnO, respectivamente, se registran los picos endotérmicos con una menor intensidad relativa con respecto a las muestras sin tratamiento hidrotermal. Cuando el tratamiento HT se extiende a 7 días no se observan los picos endotérmicos debidos a las etapas de deshidroxilación y descomposición del anión interlaminar, ya que, según los diagramas de PXRD, toda la estructura tipo hidrotalcita ha colapsado formando ZnO (*Figura III.35*); tan solo se observa un pequeño pico endotérmico a una temperatura inferior a 100 °C debido a la liberación de agua fisisorbida en el sólido. La muestra preparada en presencia de DMA, con un día de tratamiento HT, tan solo se observa que contiene un 5 % de ZnO, pudiéndose identificar claramente los mínimos endotérmicos procedentes de la deshidroxilación de las láminas y de descomposición del anión interlaminar. Cuando la muestra se somete a siete días de tratamiento HT, dichos picos son mucho menos intensos, como consecuencia de la mayor cantidad de ZnO segregado, aproximadamente un 70 %.

III.4.5. Área superficial y porosidad

El estudio de las propiedades texturales de las muestras de Zn y Al con relación molar 3:1, preparadas en los distintos medios de síntesis, se llevó a cabo a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C. En la **Tabla III.20** se incluyen los valores de área superficial específica (SSA) de algunas de las muestras sintetizadas, calculadas mediante el método BET (S_{BET}) [61,62]. Junto a estos valores también se incluyen los valores de volumen de poros (V_{P}) y el diámetro medio de poro calculado por el método BJH [62,63].

Tabla III.20. Área superficial BET, volumen de poros y diámetro medio de poro BJH de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA.

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poros (mm ³ /g)	Diámetro medio de poro por desorción BJH (nm)
ZA3SASTH	5.0	14.8	11.5
ZA3SAMW60	3.7	10.9	10.7
ZA3SAMW300	3.4	9.3	10.4
ZA3SAHT1	6.2	15.3	9.6
ZA3SAHT7	12.7	18.1	6.2
ZA3MMASTH	27.2	90.4	11.3
ZA3MMAMW60	5.8	17.3	11.1
ZA3MMAMW300	7.9	22.2	10.2
ZA3MMAHT1	13.3	29.4	7.9
ZA3MMAHT7	72.7	98.1	4.7
ZA3DMASTH	9.5	24.7	9.3
ZA3DMAMW60	8.7	23.1	9.8
ZA3DMAMW300	10.3	27.7	10.7
ZA3DMAHT1	13.7	28.7	7.8
ZA3DMAHT7	22.0	56.3	9.4
ZA3TMASTH	3.8	8.8	8.6
ZA3TMAMW60	4.4	10.6	8.7
ZA3TMAMW300	6.3	17.2	10.4
ZA3TMAHT1	38.3	74.3	6.7
ZA2TMAHT7	52.3	106.1	7.3

A diferencia de las series de muestras análogas sintetizadas con relación molar 2:1, para las muestras con relación 3:1 es posible registrar las curvas de adsorción-desorción de las muestras sin tratamiento hidrotérmal y con los diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal MW, al presentar mayor capacidad de adsorción. En la *Figura III.42* se incluyen las curvas de adsorción-desorción para las muestras sin tratamiento hidrotérmal (STH) y con 60 y 300 min de tratamiento hidrotérmal MW (MW60 y MW300). Por otra parte, en la *Figura III.43* se incluyen las curvas de adsorción-desorción para las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmal HT durante 1 y 7 días (HT1 y HT7). En todos los casos, las curvas son del tipo II según la clasificación de la IUPAC [62,64,65], correspondientes a la adsorción en adsorbentes no porosos o mesoporosos, donde puede ocurrir la adsorción sin restricciones monocapa-multicapa. Además, en la mayoría de ellas se puede observar un estrecho ciclo de histéresis. Estos bucles de histéresis corresponden al tipo

H3 [62], e indican que la adsorción tiene lugar en poros con forma de hendidura formados por partículas en forma de láminas, hecho compatible con la morfología de los sólidos estudiados.

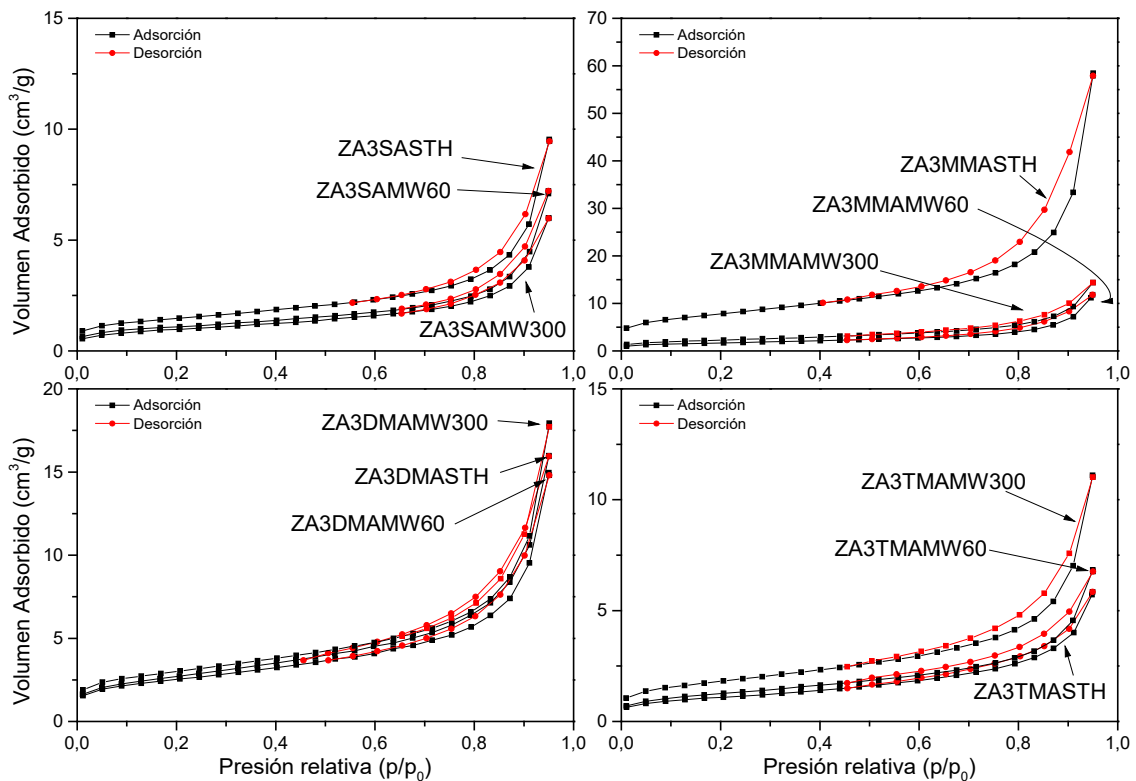


Figura III.42. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotérmal y con tratamiento hidrotérmal MW.

De forma general, las muestras sin tratamiento hidrotérmal presentan valores de S_{BET} inferiores a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, con la excepción de la muestra preparada en presencia de MMA, para la que se registra un valor de S_{BET} de $27 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta diferencia de SSA de la muestra preparada con MMA frente a las preparadas con otras aminas o sin aminas se podría deber a la presencia de la fase $Zn(OH)_2$ en la muestra.

Cuando las muestras se someten a tratamiento MW, el incremento en el ordenamiento cristalino hace que varíe ligeramente la SSA, aunque los valores siguen siendo del mismo orden que el de la muestra inicial sin tratamiento hidrotérmal. Así, las muestras que presentan los mayores valores de SSA son las preparadas en presencia de DMA, que tras un tratamiento hidrotérmal MW durante 300 min presenta un valor de S_{BET} próximo a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

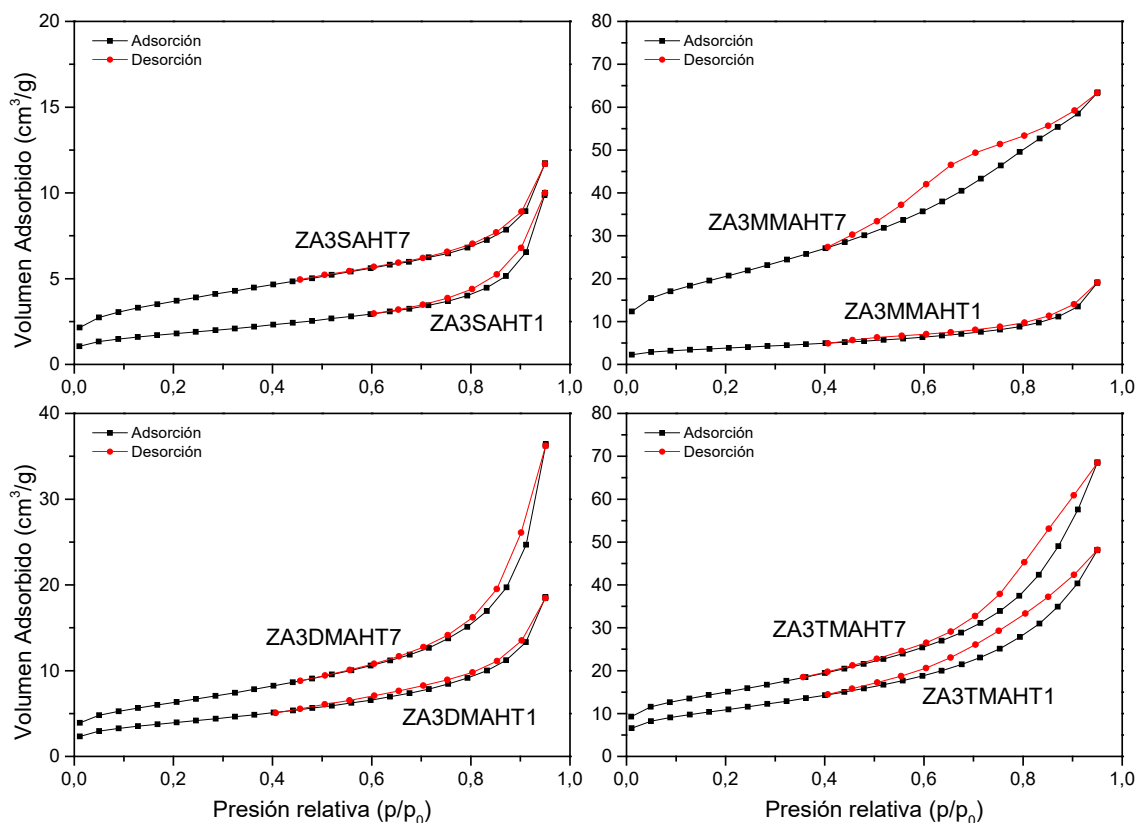


Figura III.43. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, con tratamiento hidrotermal HT.

No se observa el mismo comportamiento cuando las muestras se someten a tratamiento hidrotermal HT, donde, a excepción de la muestra preparada en ausencia de aminas, se obtienen valores de SSA bastante superiores a los de las muestras sin tratamiento. Los mayores valores de S_{BET} se registran para las muestras con siete días de tratamiento hidrotermal HT empleando como medio de síntesis MMA y TMA, obteniéndose valores de, aproximadamente, 72 y 52 m^2/g , respectivamente. Sin embargo, la muestra ZA3TMAHT7 presenta un mayor volumen de poros y con mayor tamaño que la muestra ZA3MMAHT7. Es necesario recordar que en dichas muestras, según los estudios de PXRD, no se observa la presencia de la fase hidrotalcita, la cual colapsa a la formación de los correspondientes óxidos; por tanto, dichas áreas corresponden a los óxidos. Este aumento de la SSA conforme aumenta la segregación de los óxidos explica que no se observe el mismo incremento para las muestras ZA3MMAHT1 y ZA3TMAHT1: mientras que para la muestra ZA3TMAHT1 no se observa la presencia de la fase tipo hidrotalcita, en la muestra ZA3MMAHT1 se observa cómo coexiste la fase tipo hidrotalcita con los óxidos segregados. De igual forma que ocurre para la muestra ZA3MMAHT1, en las muestras preparadas en presencia de DMA y con diferentes periodos de tiempo de aplicación de tratamiento hidrotermal HT, tampoco se observa un gran aumento en el valor de SSA debido a la coexistencia de la fase tipo hidrotalcita

con las fases de los óxidos segregados. Cabe destacar que tanto para la muestra ZA3MMAHT1 como para la muestra ZA3DMAHT1 se registran valores de S_{BET} similares a los que se obtienen cuando se sintetizan las muestras en ausencia de aminas con un tratamiento hidrotermal HT de siete días.

III.4.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Al igual que ocurría para las muestras de Zn y Al con relación molar 2:1, desafortunadamente, las micrografías de SEM no permiten la eficaz evaluación de la forma de las partículas debido a la formación de agregados de partículas. Sin embargo, tal y como se puede apreciar en la *Figura III.44*, la técnica se revela útil para confirmar el carácter laminar de los sólidos sintetizados, sobre todo en la muestra sintetizada en presencia de DMA tras la aplicación de un día de tratamiento hidrotermal HT (*Figura III.44b*). Además, es posible observar un segundo tipo de partículas pequeñas y alargadas como agujas en las muestras sintetizadas en presencia de MMA y TMA después de un día de tratamiento hidrotermal HT (*Figura III.44a* y *Figura III.44c*). Este tipo de partículas es similar al encontrado por Dutta et al. [83] y corresponde a los cristales de ZnO con estructura tipo “varilla” formados durante el tratamiento hidrotermal HT, como ya se confirmó por PXRD (*Figura III.35*).

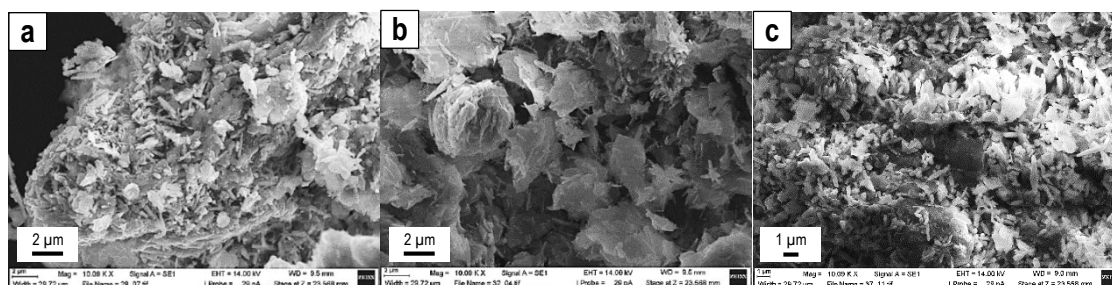


Figura III.44. Micrografías SEM de las muestras: a) ZA3MMAHT1, b) ZA3DMAHT1, c) ZA3TMAHT1.

III.4.7. Distribución de tamaños de partículas (PSD)

En la *Figura III.45* se incluyen las curvas de distribución de tamaños de partículas de las muestras preparadas en las distintas condiciones de síntesis, sin y con el mayor tiempo de aplicación de los tratamientos hidrotermales estudiados. Al igual que para las series anteriores, se representan dos curvas para cada una de las muestras: (i) la curva de distribución de la muestra en suspensión acuosa, línea negra, y (ii) la curva de distribución de la muestra en suspensión acuosa sometida *in situ* a un tratamiento de ultrasonidos, línea roja, durante 15 min.

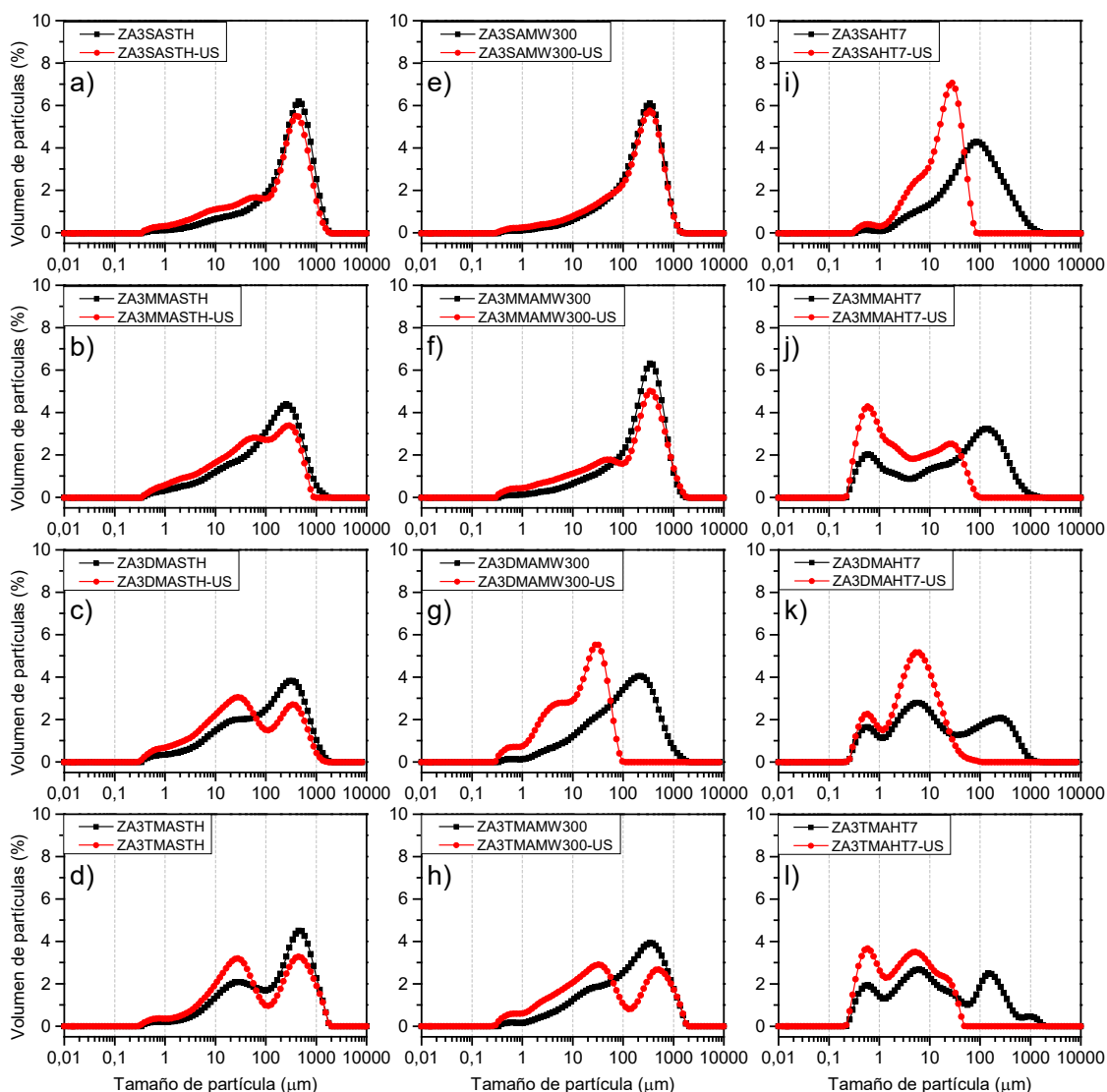


Figura III.45. Distribuciones de tamaños de partículas antes (línea negra) y después (línea roja) de tratamiento por ultrasonidos en suspensión de agua de las muestras, a) ZA3SASTH, b) ZA3MMASTH, c) ZA3DMASTH, d) ZA3TMASTH, e) ZA3SAMW300, f) ZA3MMAMW300, g) ZA3DMAMW300, h) ZA3TMAMW300, i) ZA3SAHT7, j) ZA3MMAHT7, k) ZA3DMAHT7, l) ZA3TMAHT7.

Se puede observar cómo la muestra preparada en ausencia de aminas y sin tratamiento hidrotérmal presenta una distribución monomodal centrada a un tamaño de partícula de 450 μm , con una “cola” hacia valores menores de tamaño de partícula (Figura III.45a). Cuando se añaden aminas al medio de reacción (Figura III.45b-d), se puede observar cómo esa “cola” tiene mayor importancia, dando lugar a distribuciones bimodales a medida que aumenta el grado de sustitución del grupo amino. La aplicación de un tratamiento con ultrasonidos prácticamente no tiene efecto alguno sobre la curva de distribución de la muestra preparada en ausencia de aminas; sin embargo, mientras que en la muestra preparada en presencia de MMA resulta una curva multimodal, para las muestras preparadas con DMA y TMA se define mejor la curva bimodal, aumentando la cantidad de partículas de menor tamaño por la disgregación de partículas grandes.

Por tanto, mientras que para las muestras preparadas en ausencia de aminas se obtienen partículas grandes difícilmente disgregables, cuando se preparan en presencia de DMA y TMA, es más fácil la disgregación de dichas partículas.

La aplicación de un tratamiento hidrotermal MW sobre la muestra preparada en ausencia de aminas (*Figura III.45e*), da lugar a una distribución de tamaños de partículas monomodal, similar a la encontrada para la muestra sin tratamiento (*Figura III.45a*) pero centrada a un menor valor de tamaño de partícula, concretamente a 340 μm . Se puede observar cómo la aplicación de un tratamiento de ultrasonidos no modifica la curva de distribución, indicando una mayor homogeneidad y robustez de dichas partículas grandes. Dicha homogeneidad del tamaño de partículas se puede encontrar en las muestras preparadas en presencia de MMA (*Figura III.45f*), donde, tras la aplicación del tratamiento MW, se distingue una distribución con partículas de mayor tamaño que en la muestra sin tratamiento hidrotermal (*Figura III.45b*). Así, se observa una distribución de tamaños de partículas claramente monomodal centrada a 340 μm , similar a la muestra análoga sin tratamiento hidrotermal comentada anteriormente. La aplicación de un tratamiento de ultrasonidos da lugar a una ligera disgregación de las partículas grandes en partículas de menor tamaño, tal y como se puede observar en la *Figura III.45f*.

Dicha homogeneización del tamaño de partículas no se observa en las muestras preparadas en presencia de DMA y TMA con tratamiento hidrotermal MW (*Figura III.45g-h*), donde se registran curvas de distribución bastante amplias que abarcan tamaños de partícula tanto grandes como pequeños. Sin embargo, la aplicación de un tratamiento de ultrasonidos da lugar a la disgregación de las partículas grandes, resultando en el caso de la muestra preparada en presencia de TMA una distribución bimodal. No obstante, en el caso de la muestra preparada con DMA, dicha disgregación es mucho más fácil, obteniéndose una curva de distribución multimodal desplazada a valores de tamaño de partícula pequeños, que no superan los 100 μm .

Las muestras son sensibles a la fuente de calor empleada en el tratamiento hidrotermal [53]. Así, la aplicación de un tratamiento hidrotermal HT sobre la muestra preparada en ausencia de aminas no tiene el mismo efecto de sinterización y homogeneización que el tratamiento MW. En la *Figura III.45i* se puede observar una curva de distribución más amplia y desplazada a menores tamaños de partícula con respecto a la de la muestra sin tratamiento hidrotermal. La aplicación de ultrasonidos da lugar a la disgregación de los agregados de partículas, revelando una distribución monomodal y más homogénea, con tamaños de partícula de, aproximadamente, 30 μm .

No se observa el mismo comportamiento en las muestras preparadas en presencia de las distintas aminas, *Figura III.45j-l*, donde en todos los casos se observa una distribución multimodal que abarca un amplio rango de tamaños de partículas. La aplicación de ultrasonidos da lugar a curvas también multimodales, a excepción de la muestra preparada en presencia de DMA, para la que se obtiene una curva bimodal. Así, en las muestras preparadas en presencia de MMA y TMA, predominan partículas de tamaño en torno a 1 μm , tal y como se encontraba para las muestras con relación molar 2:1 preparadas en presencia de EA y con el mismo tiempo de tratamiento hidrotermal HT (*Figura III.29g*). Esta distinta distribución de partículas se debe muy probablemente a la formación de los correspondientes óxidos. En el caso de la muestra preparada en presencia de DMA, donde la fase de LDH coexiste con los correspondientes óxidos, también se puede observar la familia de partículas en torno a 1 μm , predominando las partículas de tamaño en torno a 8 μm .

En la **Tabla III.21** se incluyen los valores de diámetro medio ponderado en función del volumen, $D[4,3]$, junto con el valor de *span* de las distribuciones de tamaño de partícula de las distintas muestras analizadas [66,67].

Los valores de $D[4,3]$ de cada una de las series de muestras están representados en forma de diagramas de barras en la *Figura III.46*. En general, se puede observar cómo las muestras con Zn y Al con relación molar 3:1 presentan valores de tamaño de partícula menores que las muestras análogas con relación molar 2:1, *Figura III.16*. Además, se puede observar cómo las muestras preparadas en presencia de DMA presentan valores de tamaño de partícula menores, fácilmente disgregables mediante la aplicación de ultrasonidos, en comparación con el resto de series de muestras con relación molar 3:1.

En la *Figura III.46* se puede observar cómo la aplicación de un tratamiento hidrotermal MW en las muestras preparadas sin aminas y preparadas en presencia de MMA da lugar a una homogeneización del tamaño de partículas, registrándose valores similares con tiempos cortos de tratamiento. Además, en dichas muestras se registran valores de *span* menores que en el caso de las muestras sin tratamiento hidrotermal, confirmando dicha homogeneización.

Tabla III.21. Valores de diámetro medio de partícula D[4,3] y de *span* de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamiento hidrotermal MW y HT.

Muestra	Sin ultrasonidos		Con ultrasonidos	
	D[4,3]	<i>span</i>	D[4,3]	<i>span</i>
ZA3SASTH	427	2.6	330	3.1
ZA3SAMW60	304	2.5	276	2.8
ZA3SAMW300	312	2.6	293	2.8
ZA3SAHT1	395	3.1	277	14.1
ZA3SAHT7	153	4.7	24	2.2
ZA3MMASTH	226	3.9	153	6.3
ZA3MMAMW60	322	2.8	312	3.3
ZA3MMAMW300	339	2.5	299	3.6
ZA3MMAHT1	424	2.8	304	10.2
ZA3MMAHT7	117	7.3	11	13.2
ZA3DMASTH	249	5.0	158	12.6
ZA3DMAMW60	192	5.3	70	5.2
ZA3DMAMW300	216	4.3	23	3.0
ZA3DMAHT1	82	7.1	16	3.1
ZA3DMAHT7	104	27.2	8	3.4
ZA3TMASTH	350	4.2	276	13.9
ZA3TMAMW60	422	3.2	309	5.0
ZA3TMAMW300	306	4.7	237	18.7
ZA3TMAHT1	199	7.0	31	7.0
ZA3TMAHT7	101	23.7	8	6.0

Los menores valores de D[4,3] se encuentran para las muestras preparadas en presencia de DMA y con tratamiento hidrotermal HT, donde tras la aplicación de un tratamiento de ultrasonidos se encuentran valores de 16 y 8 μm para las muestras ZA3DMAHT1 y ZA3DMAHT7, respectivamente, con valores de *span* pequeños. Si bien las muestras ZA3TMAHT1 y ZA3TMAHT7 también presentan valores de tamaño de partícula bastante pequeños cuando se aplican ultrasonidos, es necesario recordar la presencia predominante de los correspondientes óxidos segregados; además, presentan una mayor dispersión de tamaños, tal y como indican los valores de *span*. El mismo comportamiento se observa para la muestra ZA3MMAHT7. Cabe destacar cómo, en el caso de la muestra ZA3MMAHT1, se observa una agregación inicial y sinterización de las partículas (resultando en tamaños similares a los de la muestra análoga

sintetizada en ausencia de aminas), que al aumentar el tiempo de tratamiento hidrotérmal se disgregan, al tiempo que se forman los correspondientes óxidos.

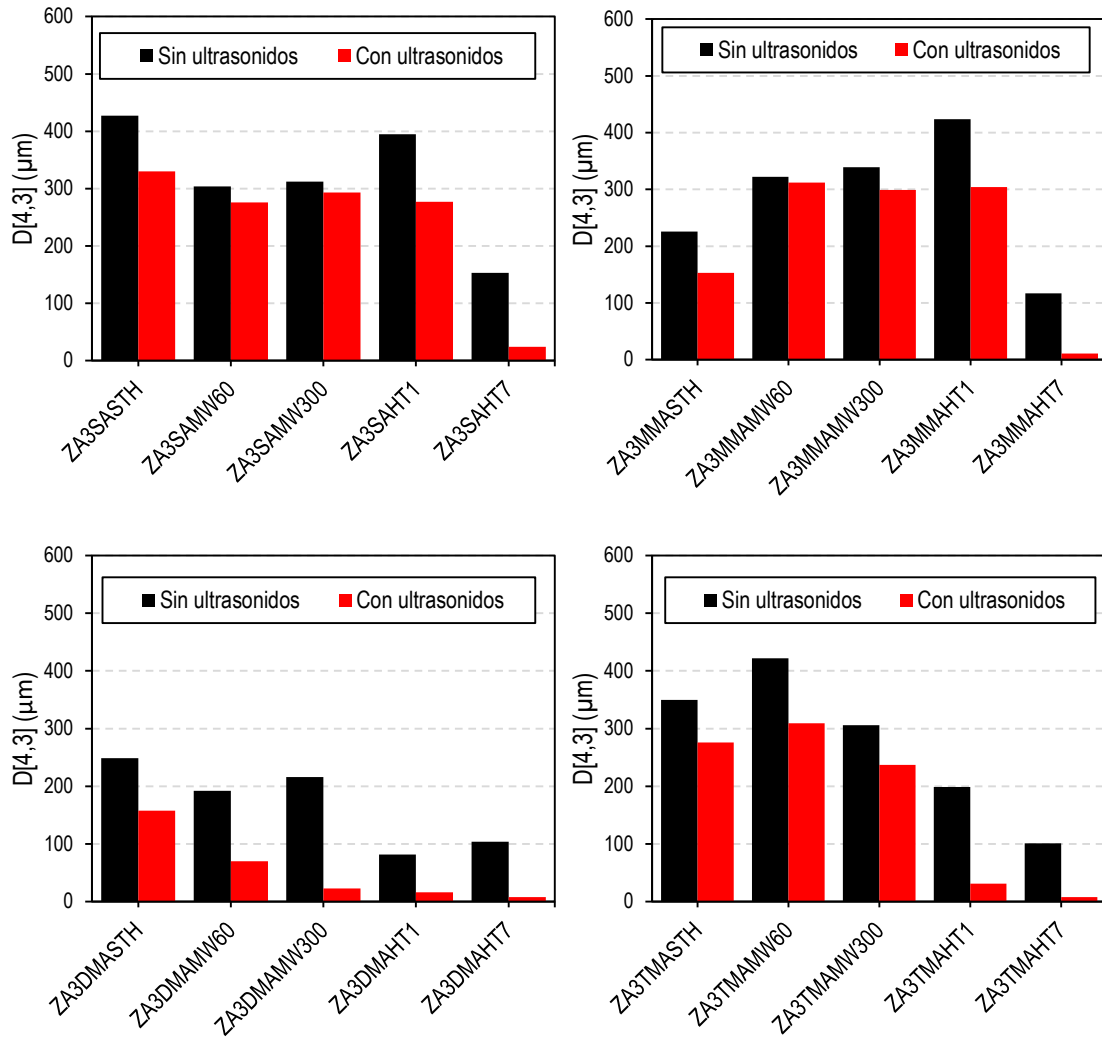


Figura III.46. Representación de los valores de diámetro medio de partículas $D[4,3]$ de algunas de las muestras de Zn y Al, con relación molar 3:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de MMA, DMA y TMA, sin tratamiento hidrotérmal y con tratamiento hidrotérmal MW y HT.

III.5. EFECTO DE LA MOLIENDA MECÁNICA.

Como se ha indicado en los apartados anteriores, los sólidos preparados en las diferentes condiciones de síntesis fueron sometidos a tratamiento hidrotermal para mejorar su cristalinidad y homogeneizar sus tamaños de partícula, a pesar de lo cual siguen formándose en algunos casos agregados con bastante heterogeneidad en cuanto a la distribución de sus tamaños. Se ha planteado la aplicación de un tratamiento de molienda mecánica en molino de bolas, dado su empleo en la prevención de formación de *clusters* y aglomerados en la matriz durante la preparación de *nanocomposites* [84–89]. La molienda con bolas es un proceso simple y eficiente en el la muestra en polvo se introduce en una vasija de molienda y se procesa mediante los impactos y la fricción de las bolas entre sí y con la pared de la vasija [90]. El tamaño de las partículas y su morfología cambian debido a la fractura y/o agrupación de las partículas a causa del impacto de las bolas durante el proceso [85]. Además, la energía proporcionada por los impactos es capaz de modificar las propiedades estructurales de los sólidos tratados, modificándose tanto su cristalinidad como el tamaño de cristal [91–93].

Entre las series de muestras estudiadas, las preparadas empleando aminas secundarias son las que presentan una mayor cristalinidad con agregados más fáciles de disgregar, tal y como se observó en el estudio de sus distribuciones de tamaños de partículas tras la aplicación de un tratamiento con ultrasonidos, *Apartados III.2.7, III.3.7 y III.4.7*. Por ello, han sido las muestras sintetizadas en presencia de DMA y DEA las que se han sometido a un tratamiento mecánico de molienda. Dado que principalmente solo se deberían modificar sus propiedades morfológicas y estructurales, estos sólidos solamente han sido caracterizados mediante difracción de rayos X en polvo, determinación de su área superficial y su porosidad, y su distribución de tamaños de partículas.

Como se ha indicado en el *Apartado II.2.2. del Capítulo II*, las muestras se sometieron a molienda en molino de bolas, seleccionando una porción de muestra a razón de, aproximadamente, 0.7 g de muestra por bola de 25 g. Tras la previa evaluación y puesta a punto de las condiciones de molienda, las muestras fueron sometidas a un proceso de molienda de 30 min a 600 rpm con inversión del sentido de giro cada 5 min y parando 30 segundos. Las muestras una vez molidas se designaron añadiendo la letra “M” a su denominación.

III.5.1. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

En la *Figura III.47* se incluyen los diagramas de difracción obtenidos antes y después de moler las muestras sin tratamiento hidrotérmal (STH) de cada una de las series de muestras estudiadas. Se puede comprobar cómo tras la aplicación de la molienda se mantiene la estructura tipo hidrotalcita; sin embargo, las intensidades relativas de los picos principales de difracción son ligeramente menores que las de los registrados para las muestras antes de la molienda. El mismo comportamiento se observa en los diagramas de difracción obtenidos para el resto de muestras incluidos en la *Figura III.48* y en la *Figura III.49*. Cabe destacar la ausencia en la mayoría de los casos de la impureza de NaNO_3 presente en las muestras pre-molienda; este hecho se podría explicar por la evolución hacia fases amorfas que dificulta su identificación por PXRD a causa de la sensibilidad de detección del equipo.

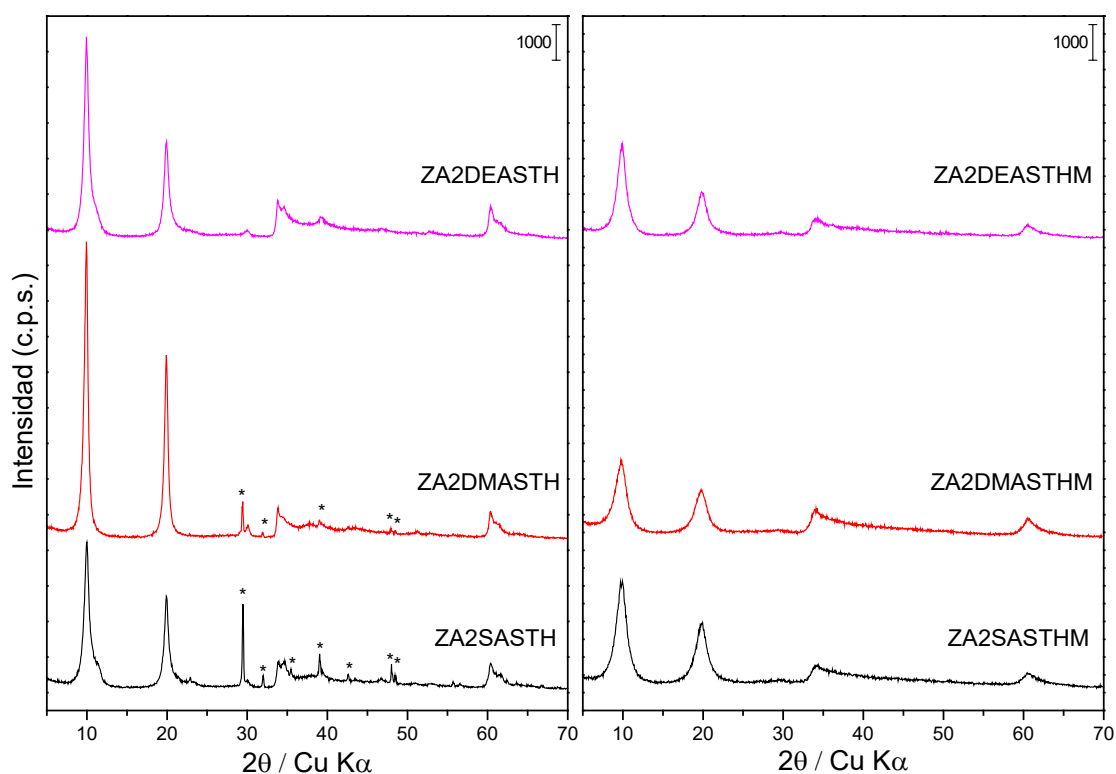


Figura III.47. Diagramas de PXRD antes de molienda (izquierda) y después de molienda (derecha) de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de DMA y DEA, sin tratamiento hidrotérmal.

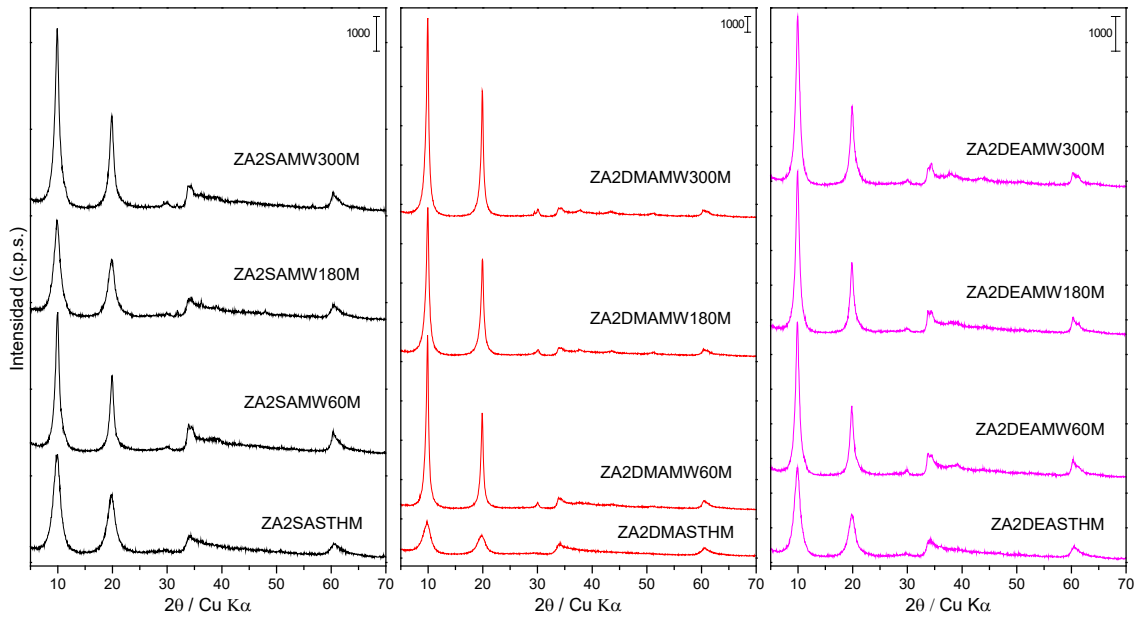


Figura III.48. Diagramas de PXRd después de molienda de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal MW.

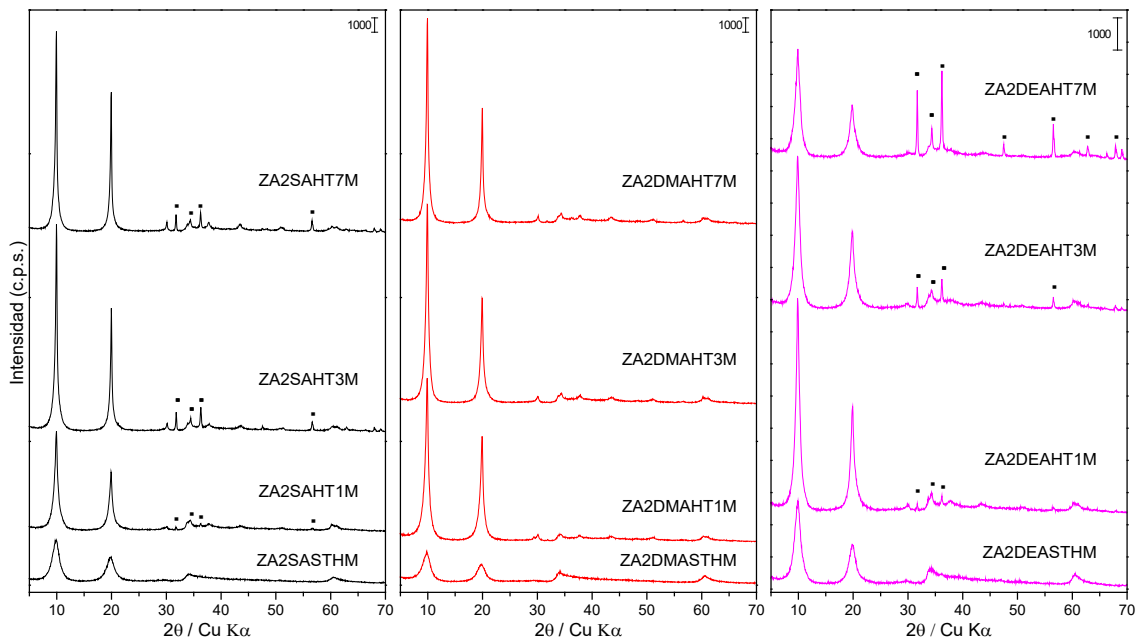


Figura III.49. Diagramas de PXRd después de molienda de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal HT. (·) ZnO.

Después de la molienda se sigue sin apreciar la formación de la fase de ZnO en las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmal MW, mientras que, como se puede observar en la Figura III.49, para las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmal HT persiste la fase zincita del ZnO. Únicamente no se observa la formación de dicha fase para las muestras preparadas en presencia de DMA. En la **Tabla III.22** se incluyen los resultados del cálculo del contenido de ZnO en cada una de las muestras que presentan dicha fase después de la molienda y se comparan con el contenido calculado antes de la molienda. Se puede observar cómo en todos los casos el

contenido en ZnO aumenta. Esto podría deberse a que los choques de las bolas proporcionarían la energía necesaria para descomponer parcialmente las láminas tipo brucita y formar los correspondientes óxidos, excepto en las muestras preparadas en presencia de DMA.

Tabla III.22. Cálculo del contenido de ZnO después de la molienda de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, con tratamiento hidrotermal HT.

Muestra	Área del pico (101) (ZnO) ^a	Área del pico (003) (LDH) ^a	Relación de Áreas (101)/(003)	Contenido en ZnO ^b	Contenido en ZnO ^b pre-molienda
ZA2SAHT1M	50.0	6698.0	0.007465	0.36	0.21
ZA2SAHT3M	340.0	8992.0	0.037811	1.97	0.03
ZA2SAHT7M	247.0	7912.0	0.031218	1.62	0.14
ZA2DEAHT1M	88.0	6728.5	0.013079	0.66	0.32
ZA2DEAHT3M	184.7	5472.4	0.033756	1.75	0.39
ZA2DEAHT7M	557.3	4173.0	0.133548	7.03	2.14

^a u.a. ^b % en masa

A partir de los difractogramas de rayos X, *Figuras III.47, III.48 y III.49*, se pueden calcular los parámetros de red y el tamaño medio de cristal (D) a partir del valor del FWHM del pico de difracción (003) mediante la ecuación de Scherrer [39,40]. En cuanto a los parámetros de red c y a , se obtienen valores prácticamente iguales a los obtenidos para las muestras sin molienda mecánica, ya que las posiciones de los picos de difracción no cambian tras la molienda. Sin embargo, no se observa el mismo comportamiento en cuanto a los tamaños de cristal, cuyos valores para las tres series de muestras estudiadas con los distintos tipos y tiempos de tratamiento hidrotermal se incluyen en la **Tabla III.23**. Se puede observar cómo, de forma general, el tamaño de cristal disminuye sustancialmente con respecto a las muestras sin molienda mecánica, incluidos en la **Tabla III.4** y en la **Tabla III.11**. Para su mejor comprensión, en la *Figura III.50* se han representado los tamaños de cristal (D) obtenidos para las muestras tras un tratamiento de molienda y se comparan con los tamaños de cristal obtenidos para las mismas muestras antes de la molienda.

Tabla III.23. Tamaño medio de cristal $D(\text{Å})$ después de la molienda de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de DMA y DEA, sin tratamiento hidrotérmal y con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal MW y HT.

Tratamiento Hidrotérmal ↓	Serie de Síntesis ↓		
	ZA2SA	ZA2DMA	ZA2DEA
STHM	56	50	65
MW60M	99	162	104
MW180M	60	142	108
MW300M	94	159	96
HT1M	130	136	111
HT3M	242	166	90
HT7M	265	214	82

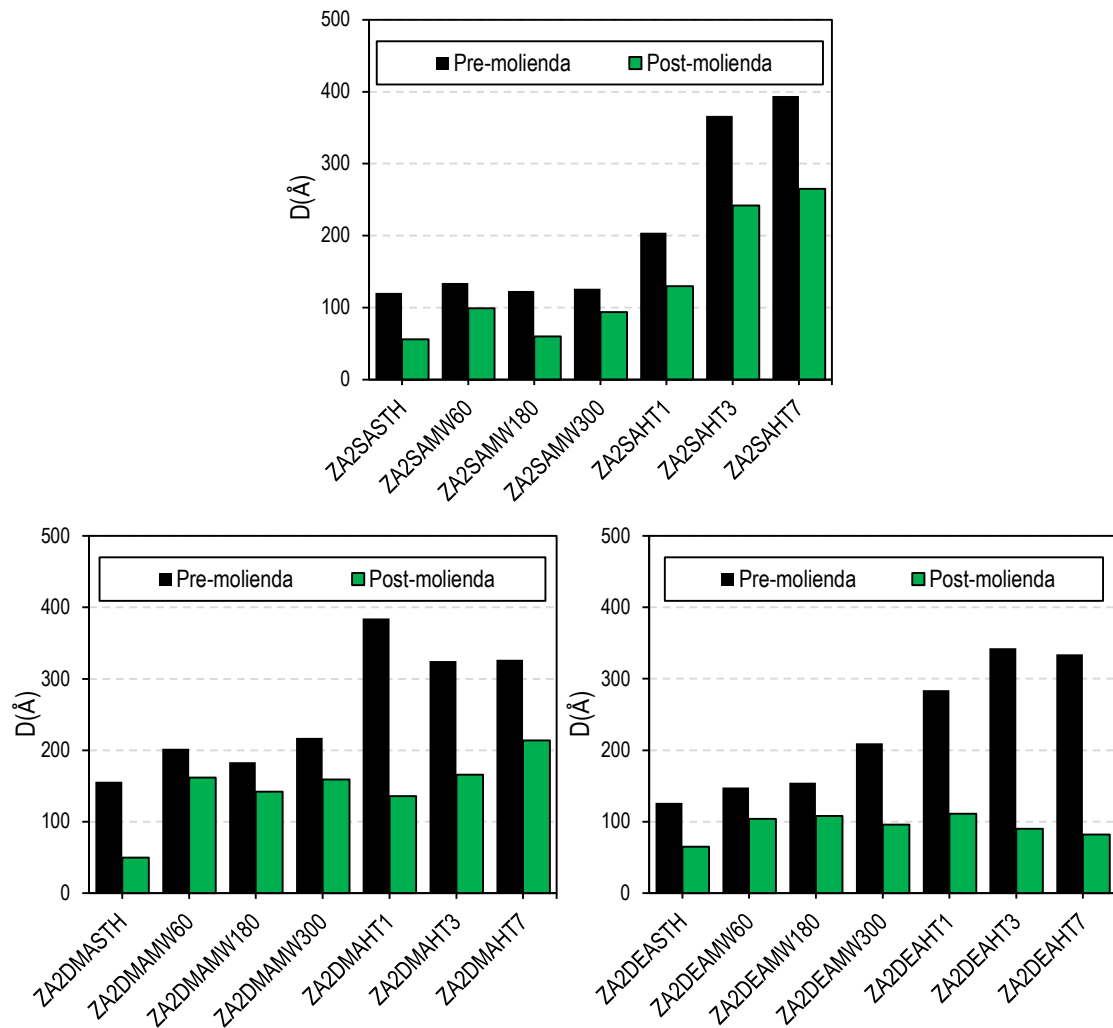


Figura III.50. Efecto del tratamiento de molienda sobre el tamaño de cristal (D) de las muestras de Zn y Al, con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de DMA y DEA, sin tratamiento hidrotérmal y con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmal MW y HT.

En la *Figura III.50* se puede apreciar claramente cómo este tratamiento da lugar a una ruptura de los cristales, disminuyendo su tamaño. Este efecto es más acusado para las muestras preparadas en presencia de DEA, donde, independientemente del tiempo de tratamiento hidrotermal, se obtienen tamaños de cristal en torno a 100 Å, anulándose así el efecto de la aplicación del tratamiento hidrotermal, ya sea MW o HT.

Esta cancelación del efecto del tratamiento hidrotermal no se observa en el caso de las muestras sintetizadas en ausencia de aminas o en presencia de DMA. Así, para la serie de muestras SA, tiene lugar una disminución del tamaño de cristal en, prácticamente, igual proporción, de forma que las muestras que habían sido sometidas a un tratamiento HT siguen presentando los mayores tamaños de cristal, próximos a 250 Å, aunque inferiores a los de las muestras pre-molienda. Se observa un comportamiento similar para la serie de muestras preparadas en presencia de DMA, donde la ruptura de los cristales ocurre en mayor proporción en el caso de las muestras sometidas a un tratamiento HT que en aquéllas sometidas a un tratamiento MW. Sin embargo, los sólidos con tratamiento hidrotermal HT siguen presentando los mayores tamaños de cristal, superior a 200 Å en el caso de la muestra ZA2DMAHT7M, mientras que para las muestras con tratamiento hidrotermal MW se obtienen tamaños de cristal próximos a 150 Å.

III.5.2. Área superficial y porosidad

En la *Figura III.51* se incluyen las isotermas de adsorción-desorción después de someter a molienda las muestras con diferentes tratamientos hidrotermales de las series de muestras estudiadas. A diferencia de las muestras pre-molienda, en todos los casos fue posible registrar la correspondiente isoterma, aunque en la mayoría de los casos se obtuvieron valores por debajo del nivel de confianza del equipo. En todos los casos se obtuvieron isotermas de adsorción-desorción similares a las de las muestras pre-molienda, de tipo II según la clasificación de la IUPAC [64,65], que en su mayoría presentan un ciclo de histéresis de tipo H3 [62]. Dichos tipos de isoterma e histéresis corresponden a adsorbentes no porosos o mesoporosos, donde puede ocurrir la adsorción sin restricciones monocapa-multicapa, en poros con forma de rendija formados por partículas en forma de láminas.

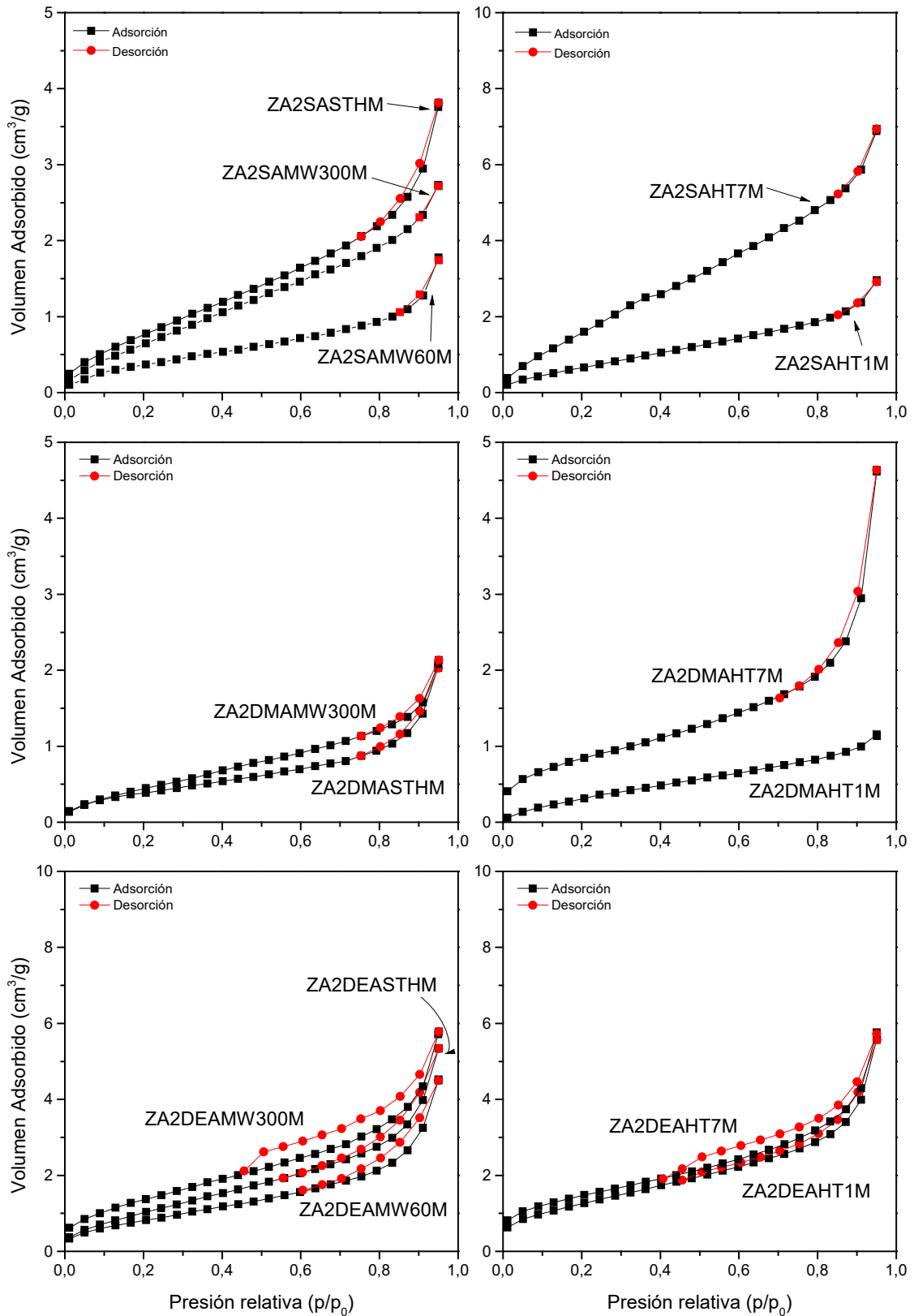


Figura III.51. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 después de la molienda de las muestras de Zn y Al con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de DMA y DEA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamiento hidrotermal MW y HT.

En la **Tabla III.24** se incluyen los valores de área de superficie específica calculados por el método BET (S_{BET}) [61,62], junto con el volumen de poros (V_{P}) y el diámetro medio de poro calculado por el método BJH [62,63]. A pesar de que, en la mayoría de los casos, una vez molidas las muestras es posible determinar un valor de área de superficie específica, comparándolos con los valores de las muestras pre-molidas se pueden observar valores de S_{BET} menores cuando las muestras han sido sometidas a molienda. Este efecto podría deberse a la re-agregación de las pequeñas partículas de las muestras generadas tras la molienda, que bloquearían los poros de aquéllas que han sido menos molidas, dificultando el acceso del N_2 y provocando que la superficie sea menor. Este resultado es similar al observado por Dellisanti et al. [94] tras la molienda de talco y por Alex et al. [95] en la boehmita.

Tabla III.24. Área superficial BET, volumen de poros y diámetro medio de poro BJH después de la molienda de las muestras de Zn y Al con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de DMA y DEA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamiento hidrotermal MW y HT.

Muestra	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poros (mm^3/g)	Diámetro medio de poro por desorción BJH (nm)
ZA2SASTHM	3.3	5.8	6.0
ZA2SAMW60M	-	-	-
ZA2SAMW180M	-	-	-
ZA2SAMW300M	3.0	4.2	5.1
ZA2SAHT1M	2.9	4.6	5.6
ZA2SAHT3M	5.3	12.6	8.1
ZA2SAHT7M	7.7	10.6	5.0
ZA2DMASTHM	-	-	-
ZA2DMAMW60M	-	-	-
ZA2DMAMW180M	-	-	-
ZA2DMAMW300M	-	-	-
ZA2DMAHT1M	-	-	-
ZA2DMAHT3M	5.1	1.2	8.3
ZA2DMAHT7M	3.0	7.1	9.0
ZA2DEASTHM	4.2	8.3	6.8
ZA2DEAMW60M	3.2	7.0	7.2
ZA2DEAMW180M	3.5	6.3	6.0
ZA2DEAMW300M	5.2	8.8	5.9
ZA2DEAHT1M	4.7	8.6	6.6
ZA2DEAHT3M	4.4	7.5	6.2
ZA2DEAHT7M	5.2	8.9	6.7

En el caso de las muestras de las series ZA2SA y ZA2DMA, no se observa el mismo comportamiento que para las de la serie ZA2DEA, obteniéndose los mayores valores de área S_{BET} para las muestras que previamente al tratamiento de molienda habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal HT. Entre las muestras no sometidas a la molienda, eran las de la serie ZA2DMA con tratamiento hidrotermal HT las que presentaban mayores valores de S_{BET} , frente a las muestras de la serie ZA2SA; tras la aplicación de la molienda tiene lugar una inversión en dicho comportamiento. Así, en la serie de muestras ZA2SA, a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hidrotermal HT, se puede observar cómo aumenta el área superficial tras la aplicación de la molienda, alcanzándose un valor de $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra ZA2SAHT7M. Por el contrario, para las muestras de la serie ZA2DMA el mayor valor de área S_{BET} se obtiene para la muestra que había sido tratada durante 3 días con un tratamiento hidrotermal HT, registrándose un valor de $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$ después de la molienda. Cuando se aumenta el tiempo de tratamiento hidrotermal HT y tras la aplicación de molienda, dicho valor de área disminuye, registrándose un valor de $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ para la muestra ZA2DMAHT7M. Sólo en el caso de las muestras de la serie ZA2SA se detectan valores de S_{BET} dentro del rango de confianza para las muestras sin y con tratamiento hidrotermal MW, registrándose áreas superiores a $3 \text{ m}^2/\text{g}$.

En el caso de las muestras preparadas en presencia de DEA se obtienen valores de S_{BET} próximos a $5 \text{ m}^2/\text{g}$, apenas apreciándose diferencias entre las muestras con tratamiento hidrotermal MW o HT. Estos resultados para la serie ZA2DEA son coherentes con los observados en los estudios de PXRD, *Figuras III.48 y III.49*, donde se podía apreciar la anulación del efecto del tratamiento hidrotermal cuando posteriormente se aplica un tratamiento de molienda mecánica. Además, atendiendo al diámetro medio de poro, se pueden observar tamaños de poro entre 6 y 7 nm, también independientemente del tratamiento hidrotermal aplicado.

III.5.3. Distribución de tamaños de partículas (PSD)

En la *Figura III.52* se incluyen las curvas de distribución de tamaños de partículas de las muestras sin tratamiento hidrotermal pre-molienda y post-molienda, con tratamiento hidrotermal MW de 300 min y con tratamiento hidrotermal HT de 7 días. En la *Figura III.52* se incluyen las siguientes curvas de distribución: (i) de la muestra pre-molienda, línea negra; (ii) de la muestra pre-molienda sometida a un tratamiento de ultrasonidos durante 15 min, línea roja; (iii) de la muestra post-molienda, línea verde; y (iv) de la muestra post-molienda sometida a un tratamiento con ultrasonidos durante 15 min, línea azul.

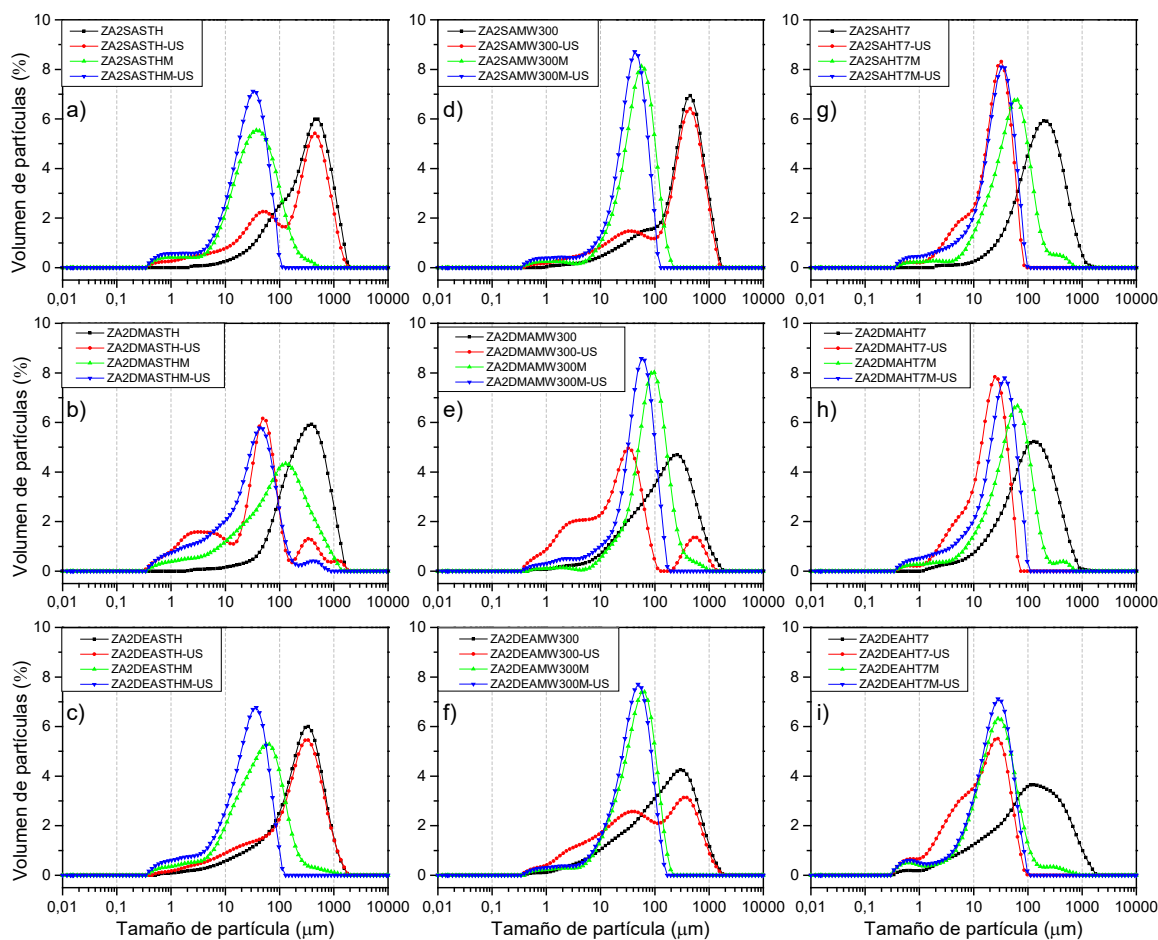


Figura III.52. Distribuciones de tamaños de partículas del sólido inicial (línea negra), después del tratamiento por US (línea roja), tras la aplicación de molienda (línea verde) y del sólido molido después de tratamiento con US (línea azul) en suspensión de agua de las muestras, a) ZA2SASTHM, b) ZA2DMASTHM, c) ZA2DEASTHM, d) ZA2SAMW300M, e) ZA2DMAMW300M, f) ZA2DEAMW300M, g) ZA2SAHT7M, h) ZA2DMAHT7M, i) ZA2DEAHT7M.

De forma general, se puede apreciar cómo, tras la aplicación de la molienda, las distribuciones de tamaño de partícula se desplazan a tamaños mucho más pequeños, como resultado de la disgregación o la rotura de los agregados de partículas iniciales. En la mayoría de los casos, estas distribuciones se aproximan o coinciden con los valores de tamaño de partícula que se registraban tras la aplicación de un tratamiento con ultrasonidos sobre las muestras pre-molienda. Este comportamiento es claramente observable en las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal HT, donde previamente a la molienda los agregados de partículas se disgregaban con mayor facilidad mediante la aplicación de ultrasonidos. Para las muestras sin tratamiento hidrotermal o con tratamiento hidrotermal MW, se puede observar cómo la aplicación de la molienda da lugar a distribuciones que coinciden con las familias de menor tamaño de partículas de las distribuciones bimodales en las muestras pre-molienda tras la aplicación de ultrasonidos.

En la **Tabla III.25** se incluyen los valores de diámetro medio ponderado en función del volumen, $D[4,3]$, junto con el valor de *span* de las distribuciones de tamaño de partícula de las muestras sometidas a molienda. Los valores de $D[4,3]$ se encuentran representados en la *Figura III.53*, en diagramas de barras independientes para cada serie de muestras, comparándolos con los valores de $D[4,3]$ de las muestras antes de la aplicación de la molienda. Se puede apreciar claramente el comportamiento comentado acerca de las muestras frente a la aplicación de la molienda mecánica, de forma que es posible obtener sólidos con tamaños de partícula menores, similares a los valores que presentaban tras la aplicación de un tratamiento por ultrasonidos en suspensión acuosa.

Tabla III.25. Valores de diámetro medio de partícula $D[4,3]$ y de *span* después de la molienda de las muestras de Zn y Al con relación molar 2:1, preparadas en ausencia de aminas y en presencia de DMA y DEA, sin tratamiento hidrotermal y con tratamiento hidrotermal MW y HT.

Muestra	Sin Ultrasonidos		Con Ultrasonidos	
	$D[4,3]$	<i>span</i>	$D[4,3]$	<i>span</i>
ZA2SASTHM	57	3.0	34	2.1
ZA2SAMW60M	55	1.8	41	1.8
ZA2SAMW180M	112	2.3	61	1.9
ZA2SAMW300M	63	1.9	44	1.8
ZA2SAHT1M	64	2.2	39	1.9
ZA2SAHT3M	96	2.6	38	2.1
ZA2SAHT7M	77	2.4	33	1.9
ZA2DMASTHM	190	4.6	94	4.3
ZA2DMAMW60M	59	1.9	43	1.9
ZA2DMAMW180M	161	1.8	143	1.9
ZA2DMAMW300M	121	2.0	60	1.9
ZA2DMAHT1M	459	3.1	102	3.0
ZA2DMAHT3M	71	2.3	35	2.1
ZA2DMAHT7M	75	2.4	35	2.0
ZA2DEASTHM	76	3.1	40	2.4
ZA2DEAMW60M	50	2.2	43	2.1
ZA2DEAMW180M	52	2.1	45	2.0
ZA2DEAMW300M	61	2.0	51	2.0
ZA2DEAHT1M	73	3.0	37	2.1
ZA2DEAHT3M	51	2.6	31	2.1
ZA2DEAHT7M	45	2.7	29	2.2

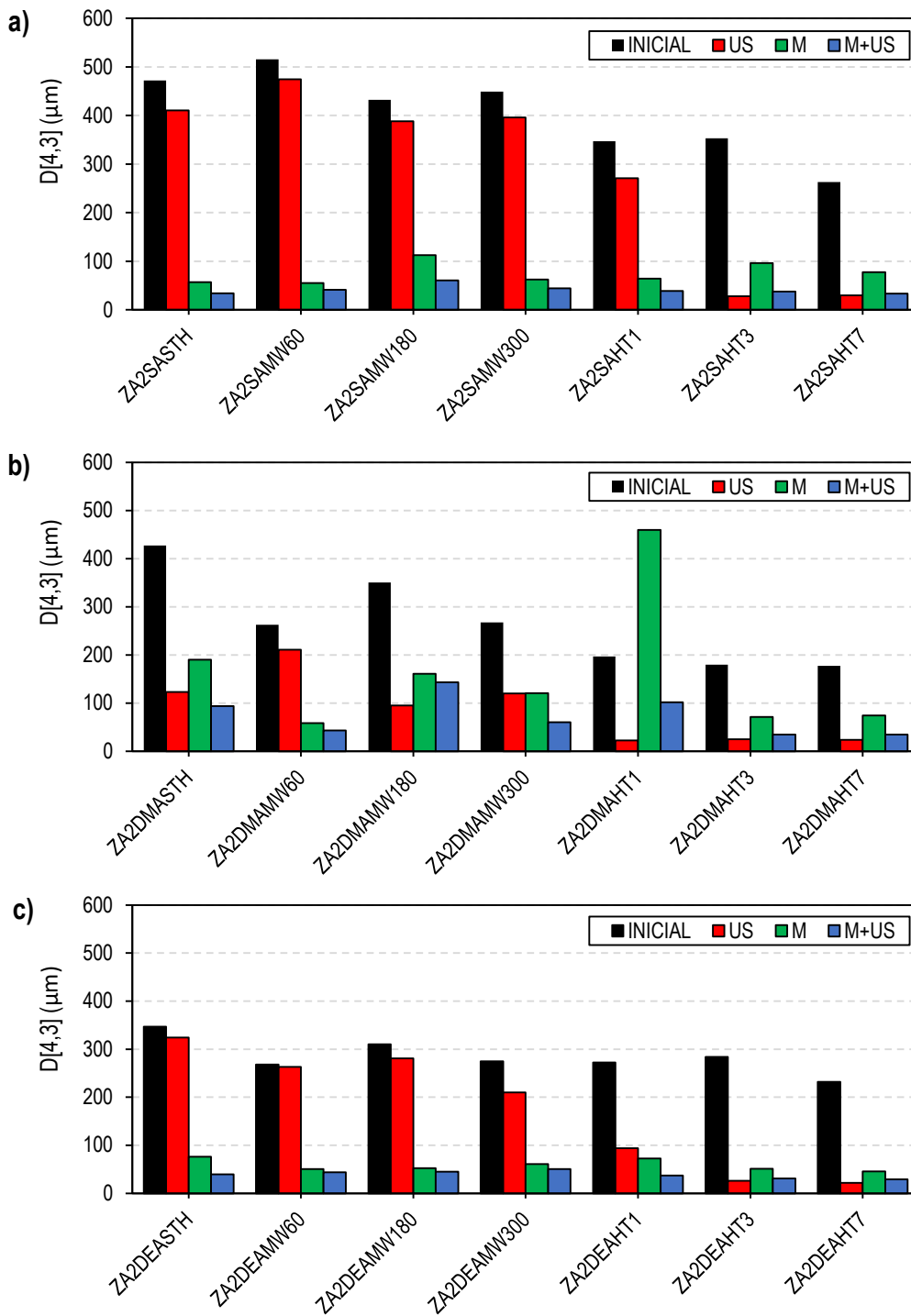


Figura III.53. Representación de los valores de diámetro medio de partícula $D[4,3]$ del sólido inicial (negro), después de tratamiento con US (rojo), tras la aplicación de molienda (verde) y del sólido molido después de tratamiento con US (azul) de las series de muestras estudiadas: a) ZA2SA, b) ZA2DMA, c) ZA2DEA.

Para todas las muestras de la serie ZA2SA, después de la molienda mecánica se observa la desagregación de las partículas, obteniéndose tamaños de partícula menores. Esta desagregación es más efectiva en las muestras que no habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal o que habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal MW. Así, mientras que antes

de la molienda estas muestras presentaban tamaños de partícula superiores a 400 μm (*Figura III.53, barra negra*), donde la aplicación de US tenía poca repercusión en la desagregación de las partículas (*Figura III.53, barra roja*), después de la molienda las muestras presentan tamaños de partícula entre 55 y 65 μm (*Figura III.53, barra verde*). En el caso de las muestras que previamente habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal HT, antes de la molienda presentaban tamaños de partícula entre 250 y 350 μm (*Figura III.53, barra negra*) y después de la molienda se obtienen tamaños de partícula con valores entre 65 y 75 μm (*Figura III.53, barra verde*), próximos a los valores obtenidos tras la aplicación de tratamiento por US a los sólidos antes de la molienda (*Figura III.53, barra roja*). Después de la molienda, las muestras de la serie ZA2SA que previamente habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal HT presentan tamaños de partícula ligeramente más grandes que las muestras que habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal MW. En todos los casos, se obtuvieron distribuciones uniformes con tamaños de partícula homogéneos, como se puede deducir de los valores de *span*, **Tabla III.25**.

Para las muestras de la serie ZA2DMA, después de la aplicación de molienda mecánica también se puede observar la desagregación en partículas de menor tamaño (*Figura III.53, barra verde*) que los que presentaban las muestras antes de la molienda (*Figura III.53, barra negra*). Sin embargo, las muestras de la serie ZA2DMA presentan un comportamiento opuesto al de las muestras de la serie ZA2SA. En este caso, después de la aplicación del tratamiento de molienda mecánica, las muestras que previamente habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal HT presentan tamaños de partícula más pequeños (en torno a 75 μm) que las muestras que previamente habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal MW (con partículas entre 120 y 160 μm , a excepción de la muestra ZA2DMAMW60M). Cabe destacar el caso de la muestra ZA2DMAHT1M, que presenta un tamaño de partícula mucho mayor, de 459 μm (*Figura III.53, barra verde*), siendo incluso superior al de la muestra pre-molienda. Esta formación de agregados de mayor tamaño puede ser consecuencia de las colisiones ocurridas durante la molienda, al igual que lo observado por Toozandehjani et al. [96] en la molienda de nanocomposites de Al_2O_3 con un 5% en peso de Al. Se puede confirmar que se trata de agregados, porque tras la aplicación de ultrasonidos se desagregan en partículas con tamaño en torno a 100 μm (*Figura III.53, barra azul*). En esta serie de muestras también se obtienen distribuciones uniformes con tamaños de partícula homogéneos, sobre todo cuando las muestras habían sido sometidas a un tratamiento hidrotermal, siendo el MW el que da lugar a una mayor homogeneidad.

Para la serie de muestras ZA2DEA se puede apreciar cómo la molienda mecánica elimina el efecto de la aplicación del tratamiento hidrotermal previo, independientemente de la fuente de

energía empleada, tal y como se observó a partir de los resultados de PXRD (*Figuras III.48 y III.49*) y las medidas de área superficial y porosidad (**Tabla III.24**). Mientras que las muestras de la serie ZA2DEA antes de la molienda presentaban tamaños entre 200 y 350 μm (*Figura III.53, barra negra*), después de la molienda presentan tamaños de partículas entre 45 y 75 μm (*Figura III.53, barra roja*); en el caso de las muestras que previamente habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal HT apenas se observa desagregación de partículas después del tratamiento con ultrasonidos (*Figura III.53, barra verde*). En todos los casos, a partir de los valores de *span* se pueden apreciar distribuciones uniformes con tamaños de partícula más homogéneos.

III.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001.
- [2] A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 452–459. doi:10.1016/j.clay.2011.01.008.
- [3] P. Benito, M. Herrero, C. Barriga, F.M. Labajos, V. Rives, Microwave-assisted homogeneous precipitation of hydrotalcites by urea hydrolysis, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 5453–5463. doi:10.1021/ic7023023.
- [4] A.A.E. Sakr, T. Zaki, O. Saber, S.A. Hassan, A.K. Aboul-Gheit, S. Faramawy, Synthesis of Zn-Al LDHs intercalated with urea derived anions for capturing carbon dioxide from natural gas, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 957–962. doi:10.1016/j.jtice.2013.02.003.
- [5] M. Adachi-Pagano, C. Forano, J.P. Besse, Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction - Control of size and morphology, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1988–1993. doi:10.1039/b302747n.
- [6] J. Liu, J. Song, H. Xiao, L. Zhang, Y. Qin, D. Liu, W. Hou, N. Du, Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis, *Powder Technol.* 253 (2014) 41–45. doi:10.1016/j.powtec.2013.11.007.
- [7] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1439–1446. doi:10.1002/(SICI)1099-0682(199810)1998:10<1439::AID-EJIC1439>3.0.CO;2-1.
- [8] S.S.C. Pushparaj, C. Forano, V. Prevot, A.S. Lipton, G.J. Rees, J. V. Hanna, U.G. Nielsen, How the Method of Synthesis Governs the Local and Global Structure of Zinc Aluminum Layered Double Hydroxides, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 27695–27707. doi:10.1021/acs.jpcc.5b09490.
- [9] F.M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri, Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1546–1552. doi:10.1007/BF00542916.
- [10] S. Mohmel, I. Kurzawski, D. Uecker, D. Muller, W. Gessner, The influence of a hydrothermal treatment using microwave heating on the crystallinity of layered double hydroxides, *Cryst. Res. Technol.* 37 (2002) 359–369. doi:10.1002/1521-4079(200204)37:4<359::AID-CRAT359>3.0.CO;2-I.

- [11] L. Hickey, J.T. Kloprogge, R.L. Frost, The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4347–4355. doi:10.1023/A:1004800822319.
- [12] P. Benito, M. Herrero, F.M. Labajos, V. Rives, Effect of post-synthesis microwave-hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 218–227. doi:10.1016/j.clay.2009.11.051.
- [13] S. Zadaviciute, K. Baltakys, A. Bankauskaite, The effect of microwave and hydrothermal treatments on the properties of hydrotalcite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 189–196. doi:10.1007/s10973-016-5593-5.
- [14] P. Benito, I. Guinea, M. Herrero, F.M. Labajos, V. Rives, Incidence of microwave hydrothermal treatments on the crystallinity properties of hydrotalcite-like compounds, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 633 (2007) 1815–1819. doi:10.1002/zaac.200700178.
- [15] Z.P. Xu, G. Stevenson, C.-Q. Lu, G.Q. (Max) Lu, Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16923–16929. doi:10.1021/jp062281o.
- [16] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., *Catal. Today.* 11 (1991) 173–301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [17] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186. doi:10.1016/j.clay.2017.12.021.
- [18] A. Canakci, F. Erdemir, T. Varol, A. Patir, Determining the effect of process parameters on particle size in mechanical milling using the Taguchi method: Measurement and analysis, *Measurement.* 46 (2013) 3532–3540. doi:10.1016/j.measurement.2013.06.035.
- [19] V.A. Drits, A.S. Bookin, Crystal Structure and X-Ray Identification of Layered Double Hydroxides, in: V. Rives (Ed.), *Layer. Double Hydroxides Present Futur.*, NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001: pp. 41–100.
- [20] G.S. Thomas, A. V. Radha, P.V. Kamath, S. Kannan, Thermally induced polytype transformations among the Layered Double Hydroxides (LDHs) of Mg Zn with Al, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 12365–12371. doi:10.1021/jp061377f.
- [21] S. Miyata, Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305–311. doi:10.1346/CCMN.1983.0310409.
- [22] P. Benito, I. Guinea, F.M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, Microwave-hydrothermally aged

- Zn,Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 292–302. doi:10.1016/j.micromeso.2007.06.013.
- [23] S. Marappa, S. Radha, P.V. Kamath, Nitrate-Intercalated Layered Double Hydroxides – Structure Model, Order, and Disorder, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013 (2013) 2122–2128. doi:10.1002/ejic.201201405.
- [24] J. Karthikeyan, H. Fjellvåg, S. Bundli, A.O. Sjøstad, Efficient Exfoliation of Layered Double Hydroxides; Effect of Cationic Ratio, Hydration State, Anions and Their Orientations, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 346. doi:10.3390/ma14020346.
- [25] S.L. Wang, P.C. Wang, In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 292 (2007) 131–138. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.06.014.
- [26] Z. Rezvani, F. Khodam, A. Mokhtari, K. Nejati, Amine-assisted syntheses of carbonate-free and highly crystalline nitrate-containing Zn-Al layered double hydroxides, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 640 (2014) 2203–2207. doi:10.1002/zaac.201400190.
- [27] J. Burgess, R.H. Prince, Zinc: Inorganic & Coordination Chemistry, in: R.B. King, R.H. Crabtree, C.M. Lukehart, D.A. Atwood, R.A. Scott (Eds.), *Encycl. Inorg. Chem.*, 1st ed., Wiley, Chichester, UK, 2006. doi:10.1002/0470862106.ia260.
- [28] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- [29] W.S. Rees, Alkaline Earth Metals: Inorganic Chemistry, in: R.B. King, R.H. Crabtree, C.M. Lukehart, D.A. Atwood, R.A. Scott (Eds.), *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, 1st ed., Wiley, Chichester, UK, 2011. doi:10.1002/9781119951438.eibc0005.
- [30] D. Tichit, O. Lorret, B. Coq, F. Prinetto, G. Ghiotti, Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol-gel method, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 213–220. doi:10.1016/j.micromeso.2004.12.015.
- [31] J.T. Klopogge, L. Hickey, R.L. Frost, The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4047–4057. doi:10.1016/j.jssc.2004.07.010.
- [32] A.S. Bookin, V.A. Drits, Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. possible polytypes and their diffraction features, *Clays Clay Miner.* 41 (1993) 551–557. doi:10.1346/CCMN.1993.0410504.
- [33] E. Conterposito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, M. Milanesio, Facile

- preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques, *Inorganica Chim. Acta.* 470 (2018) 36–50. doi:10.1016/j.ica.2017.08.007.
- [34] T.L.P. Galvão, C.S. Neves, A.P.F. Caetano, F. Maia, D. Mata, E. Malheiro, M.J. Ferreira, A.C. Bastos, A.N. Salak, J.R.B. Gomes, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, Control of crystallite and particle size in the synthesis of layered double hydroxides: Macromolecular insights and a complementary modeling tool, *J. Colloid Interface Sci.* 468 (2016) 86–94. doi:10.1016/j.jcis.2016.01.038.
- [35] M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, R. Trujillano, W. Kagunya, W. Jones, Comparative Study of the Synthesis and Properties of Vanadate-Exchanged Layered Double Hydroxides, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2592–2599. doi:10.1021/ic00090a019.
- [36] G. Cui, D.G. Evans, D. Li, Synthesis and UV absorption properties of 5,5'-Thiodisalicyclic acid intercalated Zn-Al layered double hydroxides, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 2082–2087. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.025.
- [37] F.L. Theiss, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods - A review, *Appl. Surf. Sci.* 383 (2016) 200–213. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.150.
- [38] A. Fahami, F.S. Al-Hazmi, A.A. Al-Ghamdi, W.E. Mahmoud, G.W. Beall, Structural characterization of chlorine intercalated Mg-Al layered double hydroxides: A comparative study between mechanochemistry and hydrothermal methods, *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 100–107. doi:10.1016/j.jallcom.2016.05.032.
- [39] J.G. Brown, *X-Rays and their applications*, Plenum/Ros, Plenum Publishing Corporation, New York, 1966.
- [40] R. Jenkins, J.L. de Vries, *Worked Examples in X-Ray Analysis*, 2nd ed., Springer, New York, NY, 1970. doi:10.1007/978-1-4899-2647-0.
- [41] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 102–113. doi:10.1107/S0021889878012844.
- [42] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2009. doi:10.1002/9780470405840.
- [43] Y. Zhang, L. Wang, L. Zou, D. Xue, Crystallization behaviors of hexagonal nanoplatelet MgAl-CO₃ layered double hydroxide, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 3367–3372.

- doi:10.1016/j.jcrysgro.2009.10.068.
- [44] K. Abderrazek, N. Frini Srasra, E. Srasra, Synthesis and Characterization of [Zn-Al] Layered Double Hydroxides: Effect of the Operating Parameters, *J. Chinese Chem. Soc.* 64 (2017) 346–353. doi:10.1002/jccs.201600258.
- [45] M. V. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J. Solid State Chem.* 269 (2019) 494–506. doi:10.1016/j.jssc.2018.10.018.
- [46] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Bin Hussein, A. Zakaria, Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties, *J. Solid State Chem.* 191 (2012) 271–278. doi:10.1016/j.jssc.2012.03.013.
- [47] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D.G. Evans, X. Duan, Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 789–794. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.006.
- [48] M. Mališová, M. Horňáček, J. Mikulec, P. Hudec, V. Jorík, FTIR study of hydrotalcite, *Acta Chim. Slovaca.* 11 (2018) 147–156. doi:10.2478/acs-2018-0021.
- [49] V. Rives, Study of Layered Double Hydroxides by thermal methods, in: V. Rives (Ed.), *Layer. Double Hydroxides Present Futur.*, NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001: pp. 127–152.
- [50] V. Rives, Comment on “Direct Observation of a Metastable Solid Phase of Mg/Al/CO₃-Layered Double Hydroxide by Means of High-Temperature in Situ Powder XRD and DTA/TG,” *Inorg. Chem.* 38 (1999) 406–407. doi:10.1021/ic980739y.
- [51] P. Bera, M. Rajamathi, M.S. Hegde, P.V. Kamath, Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 141–145. doi:10.1007/BF02706556.
- [52] J. Zhang, Y.F. Xu, G. Qian, Z.P. Xu, C. Chen, Q. Liu, Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite-like compounds through combined TG-DTA-MS analyses, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 10768–10774. doi:10.1021/jp103115q.
- [53] M. Herrero, F.M. Labajos, V. Rives, Size control and optimisation of intercalated layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 510–518. doi:10.1016/j.clay.2008.06.011.
- [54] P. Benito, F.M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 148–158. doi:10.1016/j.micromeso.2006.03.038.
- [55] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. bin Hussein, Thermal, optical and dielectric properties of

- Zn-Al layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 56 (2012) 68–76. doi:10.1016/j.clay.2011.11.024.
- [56] S.K. Yun, T.J. Pinnavaia, Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides, *Chem. Mater.* 7 (1995) 348–354. doi:10.1021/cm00050a017.
- [57] C.I. Ezech, M. Tomatis, X. Yang, J. He, C. Sun, Ultrasonic and hydrothermal mediated synthesis routes for functionalized Mg-Al LDH: Comparison study on surface morphology, basic site strength, cyclic sorption efficiency and effectiveness, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 341–352. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.07.013.
- [58] S. Kannan, R.V. Jasra, Microwave assisted rapid crystallization of Mg-M(III) hydrotalcite where M(III)=Al, Fe or Cr, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2311–2314. doi:10.1039/b004219f.
- [59] X. Sun, S.K. Dey, Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 2. Formation mechanisms of LDH, *J. Colloid Interface Sci.* 458 (2015) 160–168. doi:10.1016/j.jcis.2015.06.025.
- [60] F. Kovanda, D. Koloušek, Z. Cílová, V. Hulínský, Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions, *Appl. Clay Sci.* 28 (2005) 101–109. doi:10.1016/j.clay.2004.01.009.
- [61] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [62] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Springer, The Netherlands, 2010.
- [63] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. doi:10.1021/ja01145a126.
- [64] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [65] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723–1732. doi:10.1021/ja01864a025.
- [66] A basic guide to particle characterization, Malvern Instruments Ltd. (2015) 1–24.
- [67] A Guidebook To Particle Size Analysis, Horiba Sci. (2019) 1–32.
- [68] F. Kooli, C. Depège, A. Ennaqadi, A. De Roy, J.P. Besse, Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 92–98. doi:10.1346/CCMN.1997.0450111.

- [69] W. Feng, J. Chen, C.-Y. Hou, Growth and characterization of ZnO needles, *Appl. Nanosci.* 4 (2014) 15–18. doi:10.1007/s13204-012-0174-9.
- [70] B. Wiyantoko, P. Kurniawati, T.E. Purbaningias, I. Fatimah, Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios, *Procedia Chem.* 17 (2015) 21–26. doi:10.1016/j.proche.2015.12.115.
- [71] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Hussein, M.H. Flaifel, N.M. Al-Hada, Influence of Zn/Fe Molar Ratio on Optical and Magnetic Properties of ZnO and ZnFe₂O₄ Nanocrystal as Calcined Products of Layered Double Hydroxides, *J. Spectrosc.* 2014 (2014) 1–6. doi:10.1155/2014/732163.
- [72] C.X. Jia, S.P. Li, H. Zhong, Effect of metal ion concentration on the property of methotrexate/layered double hydroxide compounds, *J. Dispers. Sci. Technol.* 32 (2011) 604–608. doi:10.1080/01932691003757405.
- [73] V.P. Nguyen, K.T.T. Nguyen, L.T. Ton, D.T. Nguyen, K.Q. Nguyen, M.T. Vu, H.N. Tran, Dual-Electronic Nanomaterial (Synthetic Clay) for Effective Removal of Toxic Cationic and Oxyanionic Metal Ions from Water, *J. Nanomater.* 2020 (2020) 1–11. doi:10.1155/2020/1783749.
- [74] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Bin Hussein, A. Zakaria, Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties, *J. Solid State Chem.* 191 (2012) 271–278. doi:10.1016/j.jssc.2012.03.013.
- [75] C. Ruby, M. Abdelmoula, R. Aissa, G. Medjahdi, M. Brunelli, M. François, Aluminium substitution in iron(II-III)-layered double hydroxides: Formation and cationic order, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2285–2291. doi:10.1016/j.jssc.2008.05.027.
- [76] G.W. Brindley, S. Kikkawa, A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates, *Am. Mineral.* 64 (1979) 836–843.
- [77] A. Jiménez, A. Misol, Á. Morato, V. Rives, M.A. Vicente, A. Gil, Synthesis of pollucite and analcime zeolites by recovering aluminum from a saline slag, *J. Clean. Prod.* 297 (2021) 126667. doi:10.1016/j.jclepro.2021.126667.
- [78] G.Q. Wan, D.X. Li, C.F. Li, J. Xu, W.G. Hou, From Zn-Al layered double hydroxide to ZnO nanostructure: Gradually etching by sodium hydroxide, *Chinese Chem. Lett.* 23 (2012) 1415–1418. doi:10.1016/j.ccllet.2012.10.020.
- [79] H. Yan, M. Wei, J. Ma, X. Duan, Density functional theory study on the influence of cation ratio on the host layer structure of Zn/Al double hydroxides, *Particuology.* 8 (2010) 212–220. doi:10.1016/j.partic.2010.03.004.

- [80] C.C. Yang, S.Y. Chen, S.Y. Cheng, Synthesis and physical characteristics of ZnAl₂O₄ nanocrystalline and ZnAl₂O₄/Eu core-shell structure via hydrothermal route, *Powder Technol.* 148 (2004) 3–6. doi:10.1016/j.powtec.2004.09.011.
- [81] S.W. Balogun, O.O. James, Y.K. Sanusi, O.H. Olayinka, Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using bashful (*Mimosa pudica*), leaf extract: a precursor for organic electronics applications, *SN Appl. Sci.* 2 (2020) 1–8. doi:10.1007/s42452-020-2127-3.
- [82] A. Koodziejczak-Radzimska, E. Markiewicz, T. Jesionowski, Structural characterisation of ZnO particles obtained by the emulsion precipitation method, *J. Nanomater.* (2012) 656353. doi:10.1155/2012/656353.
- [83] K. Dutta, S. Das, A. Pramanik, Concomitant synthesis of highly crystalline Zn-Al layered double hydroxide and ZnO: Phase interconversion and enhanced photocatalytic activity, *J. Colloid Interface Sci.* 366 (2012) 28–36. doi:10.1016/j.jcis.2011.09.081.
- [84] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. doi:10.4150/kpmi.2006.13.5.371.
- [85] A. Bor, B. Jargalsaikhan, K. Uranchimeg, J. Lee, H. Choi, Particle morphology control of metal powder with various experimental conditions using ball milling, *Powder Technol.* 394 (2021) 181–190. doi:10.1016/j.powtec.2021.08.053.
- [86] S. Khorasani, H. Abdizadeh, S. Heshmati-Manesh, Evaluation of structure and morphology of aluminum powder particles milled at different conditions, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 599–603. doi:10.1016/j.apt.2013.09.011.
- [87] C. Burmeister, L. Titscher, S. Breitung-Faes, A. Kwade, Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 191–201. doi:10.1016/j.apt.2017.11.001.
- [88] J. Qu, L. Sha, C. Wu, Q. Zhang, Applications of mechanochemically prepared layered double hydroxides as adsorbents and catalysts: A mini-review, *Nanomaterials.* 9 (2019) 80. doi:10.3390/nano9010080.
- [89] L. Tammaro, V. Vittoria, V. Bugatti, Dispersion of modified layered double hydroxides in Poly(ethylene terephthalate) by High Energy Ball Milling for food packaging applications, *Eur. Polym. J.* 52 (2014) 172–180. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.01.001.
- [90] P. Kuziora, M. Wszyńska, M. Polanski, J. Bystrzycki, Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 9883–9887. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.009.

- [91] S.H. Lee, D.S. Kang, S.M. Lee, J.S. Roh, X-ray diffraction analysis of the effect of ball milling time on crystallinity of milled polyacrylonitrile-based carbon fiber, *Carbon Lett.* 26 (2018) 11–17. doi:10.5714/CL.2018.26.011.
- [92] S. Khorasani, H. Abdizadeh, S. Heshmati-Manesh, Evaluation of structure and morphology of aluminum powder particles milled at different conditions, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 599–603. doi:10.1016/j.appt.2013.09.011.
- [93] J. Qu, X. He, M. Chen, P. Huang, Q. Zhang, X. Liu, A facile mechanochemical approach to synthesize Zn-Al layered double hydroxide, *J. Solid State Chem.* 250 (2017) 1–5. doi:10.1016/j.jssc.2017.03.013.
- [94] F. Dellisanti, G. Valdrè, M. Mondonico, Changes of the main physical and technological properties of talc due to mechanical strain, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 398–404. doi:10.1016/j.clay.2008.04.002.
- [95] T.C. Alex, R. Kumar, S.K. Roy, S.P. Mehrotra, Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite, *Powder Technol.* 208 (2011) 128–136. doi:10.1016/j.powtec.2010.12.010.
- [96] M. Toozandehjani, K. Matori, F. Ostovan, S. Abdul Aziz, M. Mamat, Effect of Milling Time on the Microstructure, Physical and Mechanical Properties of Al-Al₂O₃ Nanocomposite Synthesized by Ball Milling and Powder Metallurgy, *Materials.* 10 (2017) 1232. doi:10.3390/ma10111232.



NANOCOMPOSITES POLÍMERO / LDH

IV. 1. INTRODUCCIÓN

IV. 2. NANOCOMPOSITES PP/Zn,Al-LDH

IV. 3. BIBLIOGRAFÍA

IV. 1. INTRODUCCIÓN

Como se ha expuesto en el capítulo de Introducción, los nanocomposites han demostrado ser materiales de gran interés en las últimas décadas, y en especial los nanocomposites de matriz polimérica [1,2]. Esto se debe a sus interesantes propiedades, lo que permite su aplicación en diversos sectores de la industria. Un descubrimiento clave en el interés en estos materiales fue la obtención por parte de Toyota de un nanocomposite de nylon-6 reforzado con montmorillonita [3–6]. Desde entonces se han publicado numerosos trabajos empleando diferentes materiales inorgánicos como nanorrelleno, donde los Hidróxidos Dobles Laminares (LDHs) han resultado ser materiales de gran interés [2,7].

La eficacia del refuerzo en los nanocomposites depende principalmente del grado de dispersión del nanorrelleno en la matriz. Dentro de los distintos tipos de rellenos, los materiales laminares presentan ciertas ventajas con respecto al resto, tales como un aumento en el grado de dispersión como consecuencia de su posibilidad de exfoliación [8,9]. La aplicación de silicatos laminares organomodificados como nanorrellenos modifica las propiedades mecánicas de la matriz polimérica. Liu y Wu [10] observaron un incremento en el módulo de Young desde 78 MPa para el polímero de poliamida-66 (PA66) hasta 98 MPa para el nanocomposite con un 5% en peso de montmorillonita. Además, el empleo de este tipo de nanorrellenos laminares mejora las propiedades de barrera del polímero, especialmente útil para sus aplicaciones como materiales resistentes al fuego. Messersmith y Giannelis [11] estudiaron la permeabilidad de líquidos y gases y observaron cómo la permeabilidad al agua en nanocomposites de policaprolactona (PCL) con montmorillonita se reduce drásticamente en comparación a la permeabilidad del polímero puro, disminuyendo a medida que aumenta el contenido de nanorrelleno. Entre los materiales laminares, los LDHs han despertado recientemente un gran interés debido a sus características y propiedades, ya comentadas en este trabajo [12–14]. Debido a su no toxicidad, su habitualmente elevada área superficial y a su notable capacidad de adsorción, los LDHs han atraído un considerable interés en aplicaciones como el tratamiento de agua. Así, la morfología de los nanocomposites polímero/LDH han demostrado una gran capacidad de adsorción en la remediación de agua para la eliminar tintes e iones de metales pesados en un intervalo de tiempo corto [15].

Como se ha visto en capítulos anteriores, la etapa de síntesis tiene una gran influencia sobre las propiedades finales de los LDHs. Así, la modificación del medio de precipitación o la

aplicación de tratamientos hidrotermales post-síntesis ejercen una gran influencia en la cristalinidad, en el tamaño de partícula y en las propiedades texturales [16].

Tras la completa caracterización de los sólidos sintetizados en este trabajo, se seleccionaron para estudiar su comportamiento y aplicación en materiales nanocomposites de matriz polimérica aquéllos que presentaban una mayor cristalinidad y homogeneidad en el tamaño de partícula. Igualmente, se consideró la reproducibilidad del método de síntesis como factor importante en la selección del hidróxido doble laminar. A la vista de los resultados comentados en el capítulo anterior de esta Memoria, el compuesto seleccionado fue el obtenido mediante la precipitación de sales de Zn y Al, con relación molar 2:1, en presencia de dimetilamina. Analizando también el efecto de los tratamientos hidrotermales post-síntesis, se seleccionaron las muestras tras la aplicación del tratamiento de molienda (muestras ZA2DMA). A efecto comparativo se usaron los compuestos análogos preparados en ausencia de aminas (muestras ZA2SA).

En la bibliografía se han descrito nanocomposites con una amplia variedad de matrices poliméricas [17–22], entre las que las poliolefinas y las poliamidas han resultado ser las de mayor aplicación en la industria. Entre estos polímeros destaca el polipropileno (PP) cuyas propiedades químicas, físicas y mecánicas le confieren un amplio rango de aplicación en campos como electrónica, construcción, mobiliario o transporte, entre otros [23]. Por ello, para la preparación de los nanocomposites, en este trabajo se seleccionó el polipropileno como matriz polimérica, empleando como nanorrellenos los LDHs anteriormente citados.

El polímero y el nanorrelleno se mezclaron mediante suspensión en xileno y, por el método de mezclado en fundido, se inyectaron en moldes con forma de “hueso de perro” utilizando una miniinyectora de laboratorio, tal y como se ha descrito en el *Capítulo II. Materiales y Métodos*. Los nanocomposites se caracterizaron estudiando su estabilidad térmica y sus propiedades mecánicas.

IV. 2. NANOCOMPOSITES PP/Zn,Al-LDH

En este apartado se describirán y comentarán los resultados obtenidos de la caracterización de los nanocomposites obtenidos utilizando polipropileno (PP) como matriz polimérica y los distintos LDHs de Zn y Al. Los nanocomposites preparados se denominan añadiendo a la abreviatura del polímero el nombre del LDH utilizado como nanorrelleno, seguido del valor de la carga, tal y como se muestra en la **Tabla IV.1**.

Tabla IV.1. Designación de las muestras de nanocomposites de polipropileno (PP) utilizando como nanorrellenos distintos LDHs de Zn y Al en relación molar 2:1 después de la molienda.

Medio de precipitación	Tratamiento hidrotermal	Tiempo de tratamiento	Carga de nanorrelleno	Nanocomposite	
Sin Aminas	Sin tratamiento	-	1 %	PP/ZA2SASTHM-1%	
			3 %	PP/ZA2SASTHM-3%	
			5 %	PP/ZA2SASTHM-5%	
	Microondas	60 min		1 %	PP/ZA2SAMW60M-1%
				3 %	PP/ZA2SAMW60M-3%
				5 %	PP/ZA2SAMW60M-5%
		300 min		1 %	PP/ZA2SAMW300M-1%
				3 %	PP/ZA2SAMW300M-3%
				5 %	PP/ZA2SAMW300M-5%
	Convencional	1 día		1 %	PP/ZA2SAHT1M-1%
				3 %	PP/ZA2SAHT1M-3%
		7 días		1 %	PP/ZA2SAHT7M-1%
3 %				PP/ZA2SAHT7M-3%	
		5 %	PP/ZA2SAHT7M-5%		
DMA	Sin tratamiento	-	1 %	PP/ZA2DMASTHM-1%	
			3 %	PP/ZA2DMASTHM-3%	
			5 %	PP/ZA2DMASTHM-5%	
	Microondas	60 min		1 %	PP/ZA2DMAMW60M-1%
				3 %	PP/ZA2DMAMW60M-3%
				5 %	PP/ZA2DMAMW60M-5%
		300 min		1 %	PP/ZA2DMAMW300M-1%
				3 %	PP/ZA2DMAMW300M-3%
				5 %	PP/ZA2DMAMW300M-5%
	Convencional	1 día		1 %	PP/ZA2DMAHT1M-1%
				3 %	PP/ZA2DMAHT1M-3%
		7 días		1 %	PP/ZA2DMAHT7M-1%
3 %				PP/ZA2DMAHT7M-3%	
		5 %	PP/ZA2DMAHT7M-5%		

IV.2.1. Análisis térmicos TG y DTA

En la *Figura IV.1* se incluyen las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (DTA) registrados en atmósfera de oxígeno. Según las curvas TG, en todos los casos el proceso de descomposición tiene lugar entre 200 y 500 °C, con curvas similares a las reportadas por Ramis et al. [24] y Jeske et al. [25], distinguiéndose dos etapas de descomposición. La primera etapa tiene lugar entre 200 y 350 °C, donde tiene lugar la descomposición oxidativa del polímero, produciéndose hidrocarburos oxigenados, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, CO, CO₂ y H₂O, tal y como se describe en la bibliografía a partir de los análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) de los gases producidos [26]. La segunda etapa tiene lugar en el intervalo de 350 a 500 °C. Esta segunda etapa estaría asociada a la degradación de compuestos que se habrían formado durante la primera etapa y que presentan una mayor estabilidad térmica, siendo necesario alcanzar temperaturas más altas para que tenga lugar su degradación oxidativa [24].

En cuanto a las curvas de DTA de los nanocomposites, se puede observar un primer pico de carácter endotérmico asociado al proceso de fusión del nanocomposite a un valor próximo a 170 °C y que varía ligeramente su posición en función de la carga de nanorrelleno, como se comentará más adelante. A temperaturas superiores a 200 °C se puede observar una sucesión de distintos procesos de carácter exotérmico, atribuibles al proceso de descomposición por combustión de la matriz polimérica. Estos procesos exotérmicos presentan diferentes perfiles condicionados por la carga de nanorrelleno. De forma general, con una carga de un 1% de nanorrelleno el proceso es más exotérmico que cuando se emplea una carga del 5%. Este comportamiento se puede atribuir a la influencia en la difusión de oxígeno a través del polímero, ya que las reacciones exotérmicas ocurren en menor medida con una concentración baja de oxígeno [27].

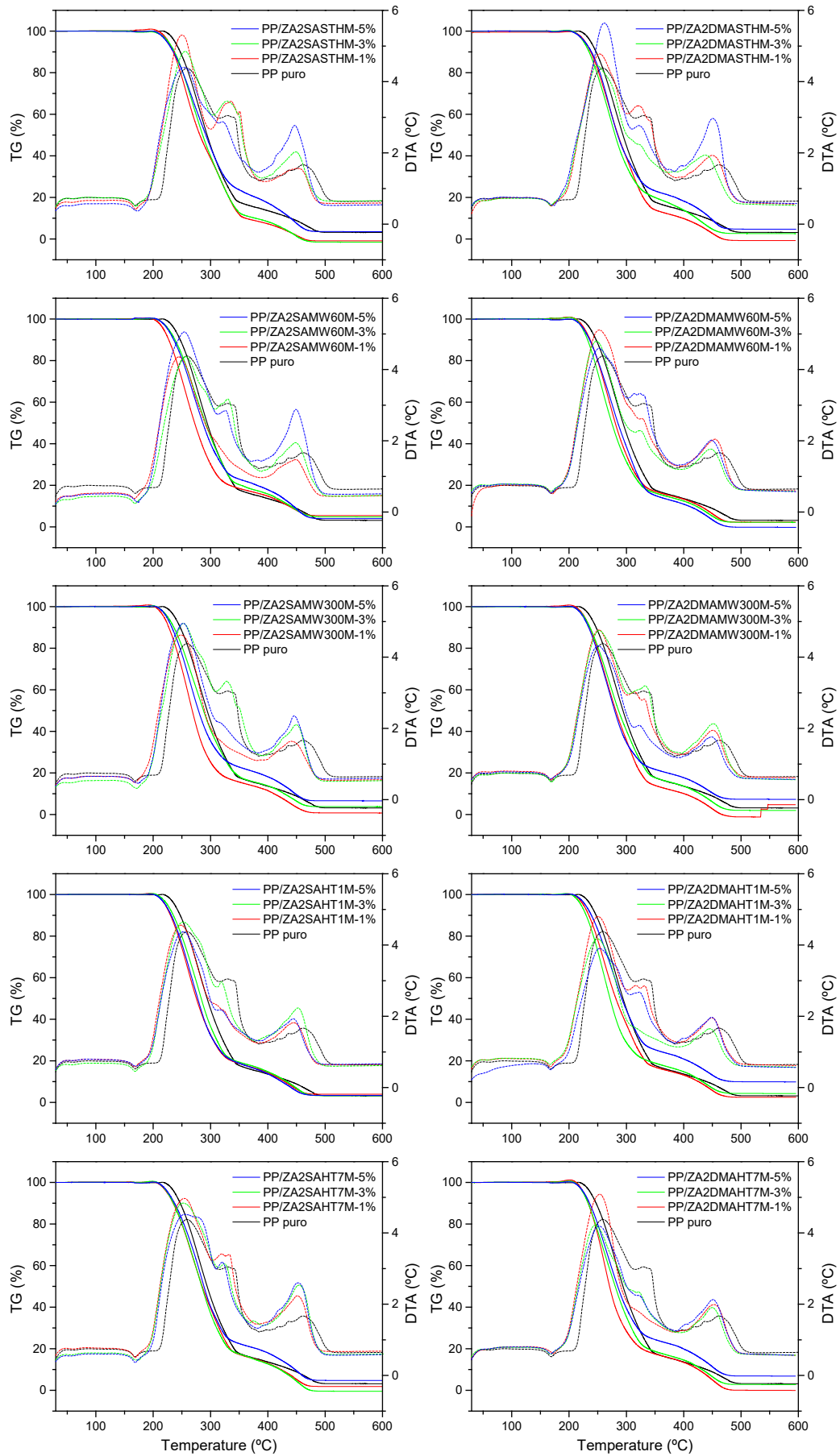


Figura IV.1. Curvas de TG y DTA de los nanocomposites de polipropileno en atmósfera de oxígeno.

En la *Figura IV.2* se incluyen las curvas TG y DTA de los análisis registrados en atmósfera de nitrógeno. Las curvas TG indican que el proceso de descomposición comienza a temperaturas más altas que en una atmósfera oxidante. La pérdida de peso mayoritaria retrasa su inicio en más de 100 °C, ocurriendo en una única etapa. El proceso ocurre entre 325 y 480 °C, donde tiene lugar la pirólisis del polipropileno, produciéndose hidrocarburos alifáticos, tanto saturados como insaturados, tal y como se recoge en la bibliografía a partir del análisis de GC-MS de los gases producidos [26].

Estos resultados indican un comportamiento muy sensible a la atmósfera de trabajo, aunque la mayoría de los trabajos existentes en la bibliografía realizan estos estudios en atmósfera de nitrógeno. La razón del uso de una atmósfera inerte se debe a que se ha propuesto que la degradación térmica de la capa superficial de un polímero en presencia de una fuente de calor ocurre en un ambiente no oxidante, de forma que la formación de los productos de descomposición desplazarían el oxígeno de la superficie del polímero y, por tanto, la descomposición continuaría en ausencia de oxígeno [28,29].

Las curvas de DTA, registradas en atmósfera de nitrógeno, presentan un pico endotérmico, que no lleva asociada ninguna pérdida de masa en la curva de TG, y que se registra a temperaturas próximas a 170 °C, que se asigna al proceso de fusión del material polimérico. A temperaturas más altas, entre 360 y 500 °C, se registra otro proceso bastante amplio (donde el mínimo de más intensidad está próximo a 450 °C) y de carácter endotérmico, asociado al proceso de descomposición.

Un aspecto importante para la evaluación de las propiedades térmicas de estos materiales es la determinación de la temperatura a la que tiene lugar el inicio de la pérdida de masa, denominada *temperatura onset* (T_{onset}) [30]. El valor de T_{onset} se ha determinado a partir de las curvas TG en ambas atmósferas de análisis. Otro parámetro importante en la evaluación del comportamiento de térmico es la temperatura de máxima velocidad de pérdida de masa (T_{max}), determinada a partir del valor máximo del pico generado a partir de la primera derivada de la curva TG [27]. Los valores calculados para estas temperaturas se incluyen en la **Tabla IV.2**, junto a los valores de la temperatura de fusión (T_f) determinada a partir de las curvas de DTA registradas en atmósfera de nitrógeno.

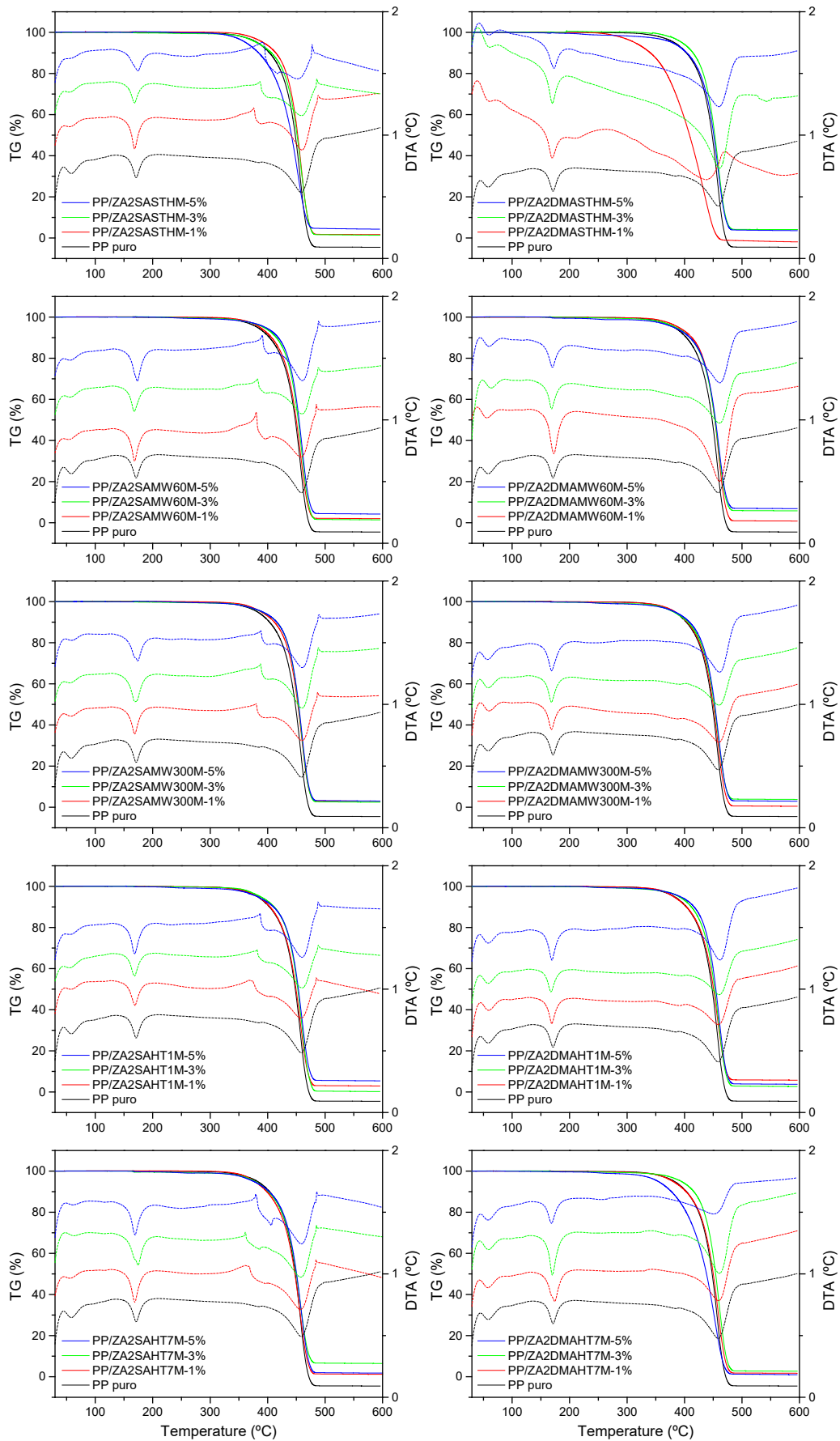


Figura IV.2. Curvas de TG y DTA de los nanocomposites de polipropileno en atmósfera de nitrógeno.

Tabla IV.2. Valores de temperatura de fusión, temperatura onset y temperatura donde la velocidad de descomposición es máxima, tanto en atmósfera de oxígeno como de nitrógeno, de los nanocomposites estudiados. Todos los valores en °C.

Muestra	T _f /N ₂	T _{onset} /O ₂	T _{onset} /N ₂	T _{max} /O ₂	T _{max} /N ₂
PP puro	171	220	325	279	457
PP/ZA2SASTHM-1%	169	210	343	258	458
PP/ZA2SASTHM-3%	169	201	333	266	458
PP/ZA2SASTHM-5%	174	205	321	267	452
PP/ZA2SAMW60M-1%	169	202	333	258	457
PP/ZA2SAMW60M-3%	168	208	312	267	459
PP/ZA2SAMW60M-5%	173	209	306	269	460
PP/ZA2SAMW300M-1%	169	202	336	262	459
PP/ZA2SAMW300M-3%	169	207	326	266	459
PP/ZA2SAMW300M-5%	174	207	321	263	460
PP/ZA2SAHT1M-1%	169	205	335	260	457
PP/ZA2SAHT1M-3%	168	208	344	280	459
PP/ZA2SAHT1M-5%	168	204	320	266	459
PP/ZA2SAHT7M-1%	169	207	337	266	456
PP/ZA2SAHT7M-3%	175	208	324	279	457
PP/ZA2SAHT7M-5%	169	209	324	284	458
PP/ZA2DMASTHM-1%	170	211	261	266	433
PP/ZA2DMASTHM-3%	170	209	361	273	459
PP/ZA2DMASTHM-5%	173	207	319	270	458
PP/ZA2DMAMW60M-1%	173	212	341	270	459
PP/ZA2DMAMW60M-3%	169	211	324	256	459
PP/ZA2DMAMW60M-5%	170	208	320	276	460
PP/ZA2DMAMW300M-1%	168	211	334	262	458
PP/ZA2DMAMW300M-3%	168	210	330	271	458
PP/ZA2DMAMW300M-5%	169	209	310	271	459
PP/ZA2DMAHT1M-1%	169	209	340	261	458
PP/ZA2DMAHT1M-3%	168	206	312	262	459
PP/ZA2DMAHT1M-5%	169	209	327	281	460
PP/ZA2DMAHT7M-1%	174	213	335	263	459
PP/ZA2DMAHT7M-3%	170	210	334	257	460
PP/ZA2DMAHT7M-5%	169	209	298	265	453

En la *Figura IV.3* se han representado los valores de T_f de los nanocomposites en función de la carga y frente el tipo de tratamiento post-síntesis del nanorrelleno. De forma general, se puede observar cómo, independientemente de la serie de sólidos empleados como nanorrellenos, los nanocomposites presentan valores de temperatura de fusión menores que el polímero puro. Esta reducción en la temperatura de fusión de los nanocomposites se podría atribuir a la modificación de la cristalinidad del polímero inducida por la incorporación del nanorrelleno. Este efecto es similar al observado por diversos autores cuando se emplean otro tipo de nanorrellenos inorgánicos, como bentonita o sílica [31–33]. Además, la presencia del nanorrelleno da lugar a una diferente cristalización del polímero, dando lugar a cristales “defectuosos”, lo que provoca una disminución en la entalpía necesaria para fundir la matriz polimérica [34,35].

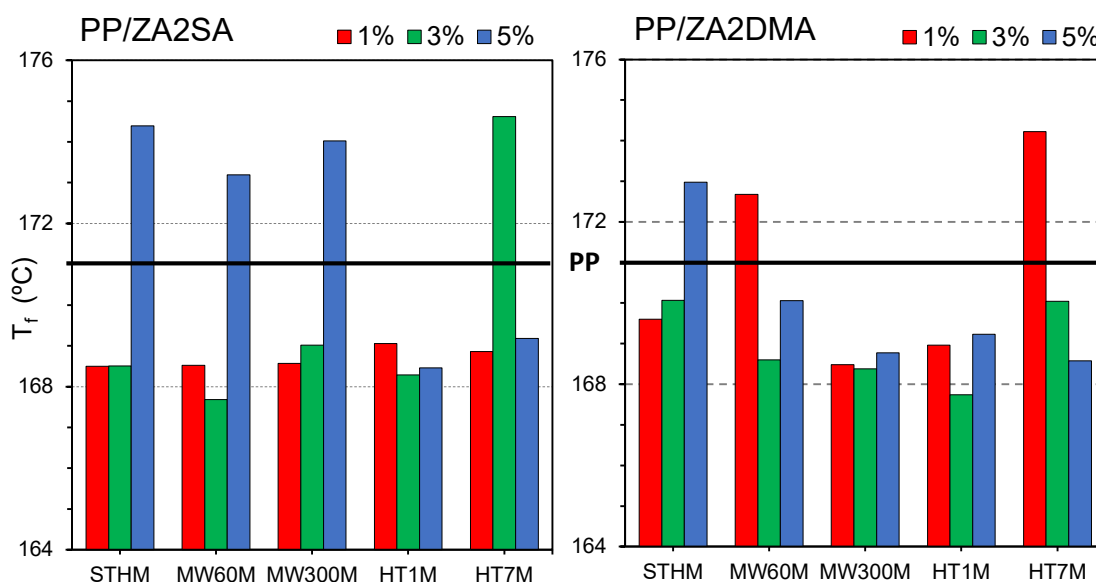


Figura IV.3. Temperatura de fusión de los nanocomposites de polipropileno en atmósfera de N_2 .

Con cargas del 1 y 3%, los nanocomposites PP/ZA2SA presentan valores de T_f similares, con independencia del tratamiento hidrotérmico aplicado en la preparación de la muestra empleada como nanorrelleno; sin embargo, no ocurre lo mismo cuando se emplean los nanorrellenos preparados en presencia de DMA. Cuando se aplica un tratamiento hidrotérmico MW en los sólidos preparados en presencia de DMA, los nanocomposites PP/ZA2DMA funden a una temperatura menor a medida que aumenta el tiempo de tratamiento MW durante la preparación del nanorrelleno, a excepción del nanocomposite PP/ZA2DMAMW60M-1%, que presenta un valor de T_f superior al del polímero puro. Este mismo comportamiento se aprecia cuando se utiliza como nanorrelleno el sólido preparado en presencia de DMA con tratamiento HT durante un día; sin embargo, cuando el tratamiento HT del nanorrelleno se extiende a siete días, se observa cómo el

nanocomposite presenta, con cargas del 1 y 3%, valores de T_f superiores o parecidos al del polímero puro.

Atendiendo a la carga del nanorrelleno, cuando ésta se aumenta a 5% en los nanocomposites PP/ZA2SA preparados con las muestras sin tratamiento hidrotermal o con un tratamiento MW, tiene lugar un aumento significativo de la temperatura de fusión, con valores superiores a los del polímero puro. Para los nanocomposites PP/ZA2DMA este mismo comportamiento sólo se observa cuando se emplean los nanorrellenos sin tratamiento hidrotermal (STHM). Cuando se emplean las muestras con tratamiento hidrotermal MW también se observa un aumento en la temperatura de fusión, pero en menor medida que en los nanocomposites PP/ZA2SA, no superándose la temperatura de fusión del polímero puro, y presentando un menor aumento a medida que el nanorrelleno es sometido a un mayor tiempo de tratamiento MW. Este comportamiento de la temperatura de fusión con un 5% de carga de nanorrelleno no se observa para ambas series de nanocomposites cuando se emplean las muestras que habían sido sometidas a un tratamiento hidrotermal HT. Cabe destacar el caso de los nanocomposites PP/ZA2DMAHT7: el de 1% de carga presenta una T_f superior al del polímero puro, y a medida que aumenta la carga de nanorrelleno los valores de T_f disminuyen, siendo menores que el del polipropileno puro.

En la *Figura IV.4* se representan los valores de T_{onset} de los distintos nanocomposites, tanto en atmósfera de oxígeno (*Figura IV.4a*) como en atmósfera de nitrógeno (*Figura IV.4b*). Como se comentó anteriormente, la temperatura de pérdida de masa inicial es sensible a la atmósfera de trabajo. En presencia de una atmósfera oxidante, todos los nanocomposites presentan valores de T_{onset} inferiores a la del polímero puro, mientras que, en atmósfera inerte, los nanocomposites presentan valores superiores o iguales al de polímero puro, con algunas excepciones.

En atmósfera oxidante (*Figura IV.4a*) se registran valores de T_{onset} para los nanocomposites aproximadamente 10 °C menores que para el polímero puro, siendo los nanocomposites de la serie PP/ZA2SA los que presentan, de forma general, menores valores de T_{onset} frente a la serie PP/ZA2DMA. Liang et al. [36] determinaron que la presencia de una fase inorgánica en la matriz polimérica mejora la transferencia de calor entre las cadenas; este comportamiento, unido al carácter exotérmico de la descomposición del polímero en una atmósfera oxidante, favorece la descomposición del polímero a una menor temperatura y explica los menores

valores de T_{onset} . Es decir, los nanorrellenos actuarían como “puntos calientes” en el seno de la matriz polimérica, favoreciendo su descomposición.

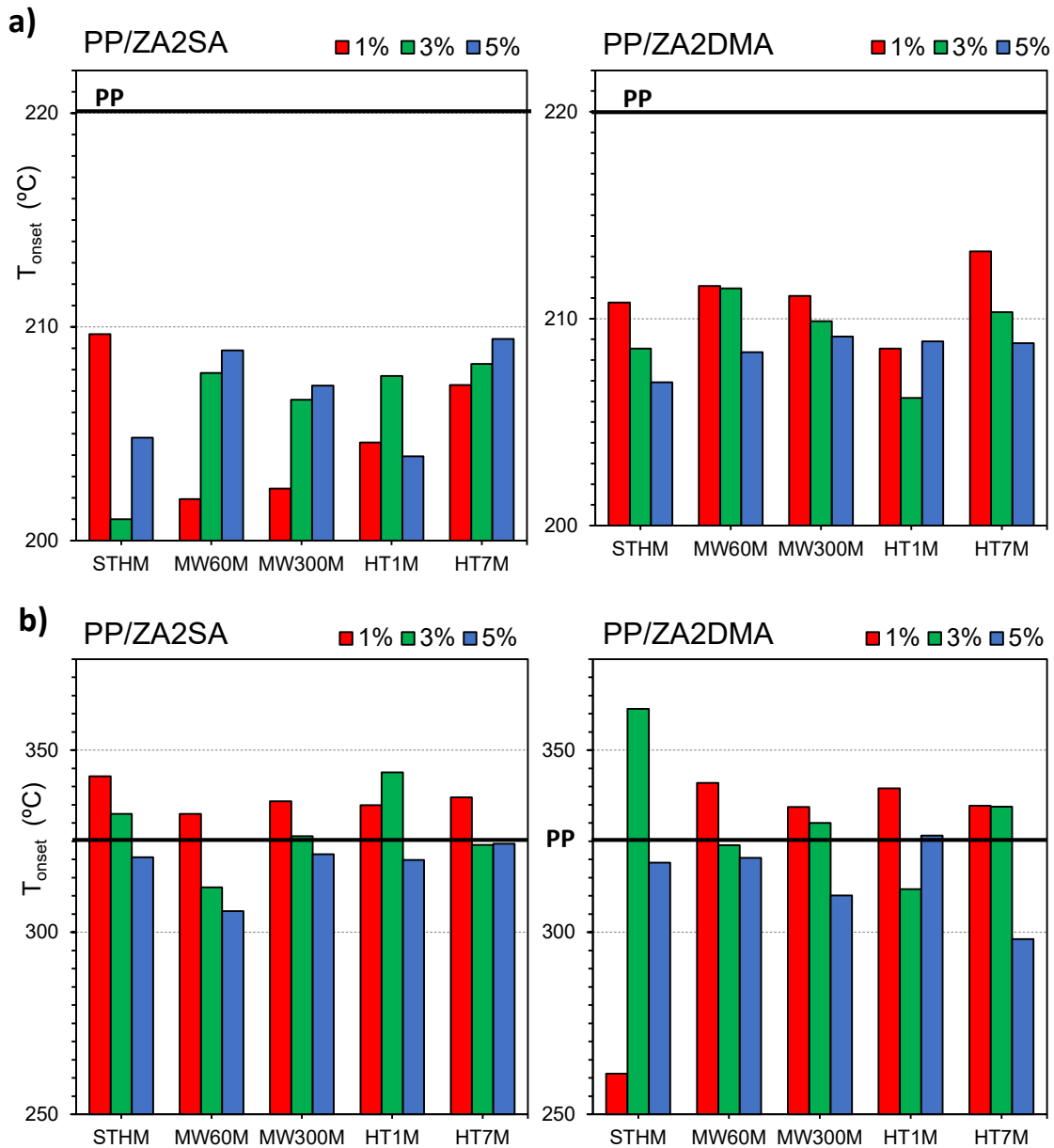


Figura IV.4. Temperatura onset de los nanocomposites de polipropileno en: a) atmósfera de O_2 , b) atmósfera de N_2 .

Para los nanocomposites PP/ZA2DMA, con rellenos sometidos a un tratamiento hidrotérmico MW con un 1% de carga, se registra un valor de T_{onset} similar al del nanocomposite preparado con la muestra sin tratamiento, STHM. Sin embargo, cuando se emplean cargas de nanorrelleno del 3 y 5%, la T_{onset} de los nanocomposites es mayor que la registrada para aquél preparado con el nanorrelleno STHM. Se observa un comportamiento similar para la serie de nanocomposites PP/ZA2SA, con la excepción de que al emplear un 1% de carga de nanorrelleno de las muestras con tratamiento hidrotérmico MW, la T_{onset} es inferior (en torno a 9 °C) que la

registrada cuando se emplea el sólido STHM. Cuando se emplean como nanorrelleno las muestras que habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal HT, los valores de T_{onset} para ambas series de nanocomposites disminuyen cuando se emplea la muestra con un día de tratamiento con respecto al valor registrado cuando se emplea la muestra sin tratamiento, STHM. A medida que el tiempo de tratamiento hidrotermal HT aumenta, también lo hace el valor de T_{onset} . Este comportamiento de la T_{onset} de los nanocomposites con respecto a emplear como nanorrellenos las muestras de sólidos que habían sido sometidos a un tratamiento hidrotermal, tanto MW como HT, se podría atribuir a una mayor homogeneidad y dispersión del sólido en la matriz polimérica, y en especial de aquellos sólidos que habían sido preparados en presencia de DMA.

Atendiendo a la carga de nanorrelleno, para los nanocomposites PP/ZA2DMA se puede observar cómo a medida que aumenta la carga de nanorrelleno, el valor de T_{onset} disminuye, con excepción del nanocomposite PP/ZA2DMAHT1-5%. Este comportamiento se podría explicar por la presencia de un mayor número de “puntos calientes”, de forma que a medida que aumenta la carga de nanorrelleno, aumenta el número de “puntos calientes” en el nanocomposite [36]. El mismo efecto no se observa para los nanocomposites PP/ZA2SA. En esta serie, sólo cuando se emplea como nanorrelleno la muestra STHM tiene lugar una disminución en la T_{onset} a medida que aumenta la carga de nanorrelleno. Para los nanocomposites en los que se utilizan las muestras con un algún tratamiento, tanto MW como HT, la T_{onset} aumenta a medida que aumenta la carga de nanorrelleno. Este diferente comportamiento se podría deber a la formación de agregados del nanorrelleno, lo que conduciría a una menor dispersión y a una menor actividad como “puntos calientes”. Esta aglomeración del nanorrelleno actuaría de forma similar a lo observado por Wang et al. [37], con un menor efecto sobre la estabilidad térmica de los nanocomposites de PP utilizando diferentes cargas de LDHs de Mg-Al-DDS.

Tal y como se adelantó anteriormente, el comportamiento de la T_{onset} cambia cuando el análisis de las propiedades térmicas se lleva a cabo en una atmósfera no oxidante (*Figura IV.4b*), registrándose valores de T_{onset} superiores o similares a los del polímero puro en ambas series de nanocomposites. Esta mayor estabilidad térmica del PP en una atmósfera inerte puede deberse a la restricción en el movimiento de las cadenas poliméricas debido a la presencia del nanorrelleno de LDH, lo que causaría un incremento en la energía requerida para la degradación de la matriz polimérica [21,38].

Para los nanocomposites PP/ZA2SA, cuando se emplean como nanorrellenos las muestras que habían sido sometidas a un tratamiento hidrotermal MW durante 60 min (MW60), se

puede observar cómo la descomposición se inicia a una temperatura menor que cuando se emplea la muestra STHM. Sin embargo, cuando se emplea la muestra con mayor tiempo de tratamiento MW, dicha descomposición ocurre a una temperatura similar o ligeramente inferior que cuando se emplea la muestra STHM. Por el contrario, en la serie de nanocomposites PP/ZA2DMA, el valor de T_{onset} disminuye cuando el sólido empleado como nanorrelleno había sido sometido a un mayor tiempo de tratamiento MW. Cabe destacar el valor obtenido para el nanocomposite PP/ZA2DMASTHM-1%, para el que la descomposición térmica tiene lugar a una temperatura muy inferior (aproximadamente 60 °C) a la registrada para el polipropileno, e incluso a la registrada para el resto de nanocomposites de la serie, lo cual podría deberse a un comportamiento errático puntual debido a una mala dispersión del nanorrelleno. Cuando se emplean como nanorrellenos las muestras que habían sido sometidas a tratamiento hidrotermal HT, para ambas series de nanocomposites el valor de T_{onset} disminuye con respecto a utilizar la muestra STHM. Dicha disminución es más significativa en el caso de la serie PP/ZA2DMA, para los cuales la temperatura de descomposición disminuye conforme se emplean las muestras con mayor tiempo de tratamiento hidrotermal HT.

En atmósfera no oxidante resulta más llamativo el efecto de la carga de nanorrelleno sobre la temperatura de descomposición inicial, T_{onset} . De forma general, se observa que para ambas series de nanocomposites, a medida que aumenta la carga de nanorrelleno la temperatura de descomposición disminuye. Con cargas de nanorrelleno del 1 y 3% se registran valores de T_{onset} superiores o similares a la del polipropileno puro (a excepción del nanocomposite PP/ZA2DMASTHM-1%); sin embargo, cuando la carga aumenta al 5% la descomposición del nanocomposite comienza a una temperatura inferior. A diferencia de la serie PP/ZA2SA, para los nanocomposites de la serie PP/ZA2DMA con las muestras sometidas a mayor tiempo de tratamiento hidrotermal, tanto MW como HT, se observa cómo la disminución de T_{onset} cuando se emplea una carga del 5% es mucho más acusada.

Por último, en la *Figura IV.5* se representan los valores de T_{max} de los nanocomposites, tanto en atmósfera de oxígeno (*Figura IV.5a*) como en atmósfera de nitrógeno (*Figura IV.5b*). Al igual que ocurría con la temperatura de descomposición inicial, existe una evidente diferencia entre los valores de T_{max} en función de la atmósfera en la que se lleva a cabo el análisis térmico. Así, en presencia de una atmósfera oxidante se registran valores de T_{max} inferiores a los registrados para el polímero puro, mientras que en una atmósfera inerte los valores de T_{max} son similares o ligeramente superiores al del polipropileno.

En una atmósfera oxidante (Figura IV.5a), cuando se emplea una carga de nanorrelleno del 1%, los nanocomposites PP/ZA2DMA presentan valores de T_{max} superiores a los de la serie PP/ZA2SA. Cuando se utilizan cargas de 3 y 5% no se observa este comportamiento en todos los nanocomposites. La explicación a este comportamiento se debería a la mayor facilidad en la transferencia de calor entre las cadenas poliméricas como consecuencia de la incorporación de un nanorrelleno de carácter inorgánico [36], de forma que la descomposición de la matriz polimérica sería más rápida, registrándose valores de T_{max} inferiores a los de polímero puro, de forma similar a lo que ocurriría con los valores de T_{onset} .

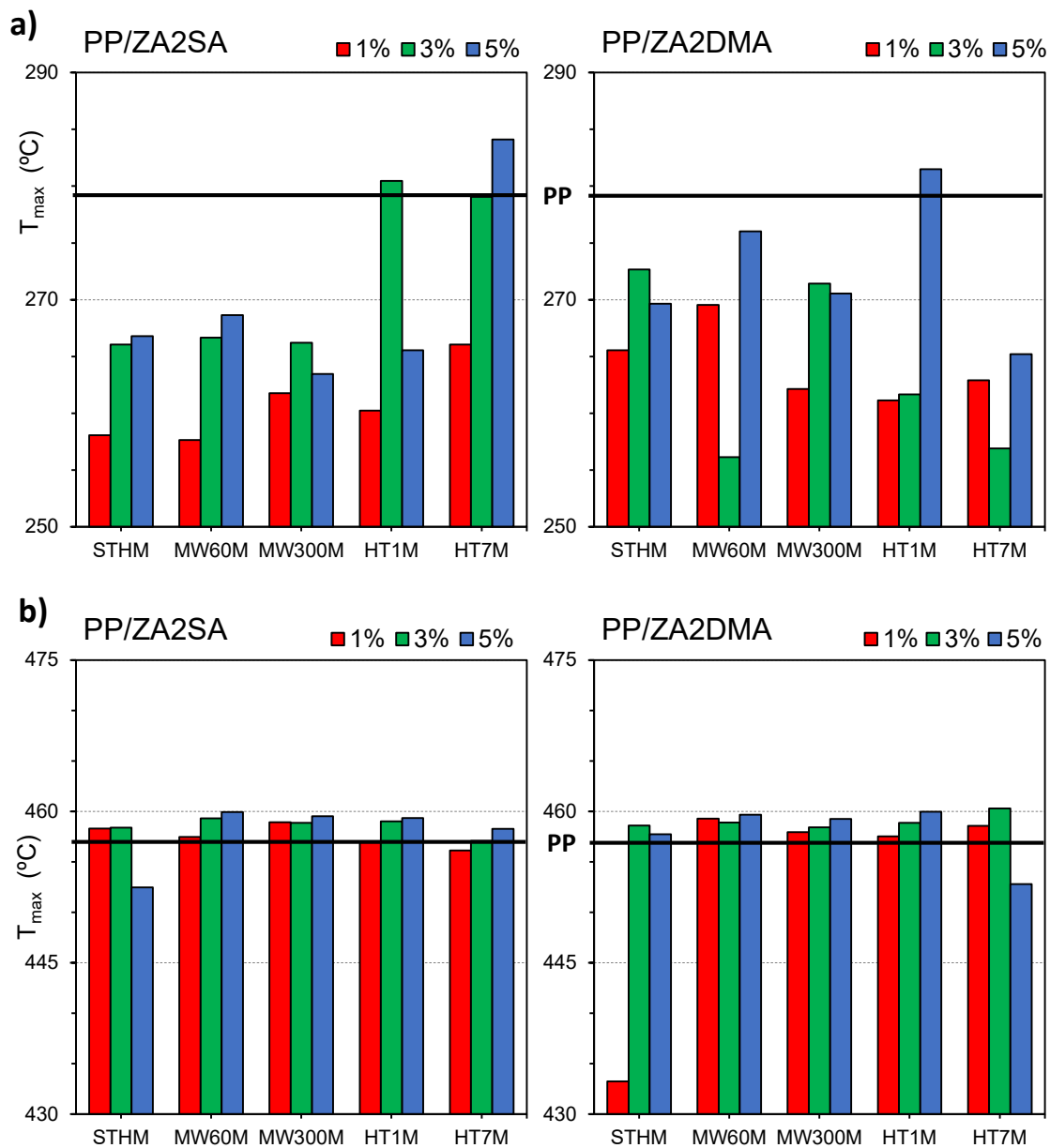


Figura IV.5. Temperatura de descomposición máxima de los nanocomposites de polipropileno en: a) atmósfera de O_2 , b) atmósfera de N_2 .

También se puede observar un comportamiento diferente de la temperatura de velocidad máxima de descomposición de los nanocomposites cuando se emplean como nanorrellenos los sólidos sometidos a algún tratamiento hidrotermal. Para la serie PP/ZA2SA, cuando se utiliza como nanorrelleno la muestra sometida a tratamiento hidrotermal MW durante 60 min, prácticamente no se observa una variación del valor de T_{max} con respecto al uso de la muestra STHM. Sin embargo, cuando se emplea la muestra con el mayor tiempo de tratamiento hidrotermal MW, el valor de T_{max} aumenta con respecto al del nanocomposite preparado con la muestra STHM, con cargas del 1%, mientras que con cargas superiores dicho valor disminuye. En el caso de los nanocomposites PP/ZA2DMA se puede apreciar un aumento de la T_{max} cuando se utiliza como nanorrelleno la muestra con tratamiento hidrotermal MW durante 60 min con respecto a utilizar la muestra STHM, con excepción del nanocomposite con un 3% de carga (PP/ZA2DMAMW60M-3%). Sin embargo, para los nanocomposites preparados con la muestra sometida al mayor tiempo de tratamiento hidrotermal MW tiene lugar una disminución de la T_{max} . Cuando se emplean las muestras con tratamiento hidrotermal HT, se puede observar que los valores de T_{max} aumentan en el caso de los nanocomposites PP/ZA2SA, siendo mayor cuando se utilizan las muestras que habían sido sometidos a un mayor tiempo de tratamiento hidrotermal HT. Es decir, para algunos de los nanocomposites, el valor de T_{max} alcanza el valor de temperatura registrado para el polímero puro (279 °C), e incluso lo supera. No se observa el mismo comportamiento en el caso de los nanocomposites PP/ZA2DMA que emplean como nanorrellenos las muestras con un tratamiento hidrotermal HT, para los cuales se registran valores de T_{max} inferiores a los obtenidos cuando el nanocomposite se prepara con la muestra STHM. Además, se registran valores de temperatura similares con independencia del tiempo de tratamiento hidrotermal al que haya sido sometido el sólido. Cabe destacar el nanocomposite PP/ZA2DMAHT1M-5%, el cual presenta un valor muy diferente del obtenido con bajas cargas del mismo nanorrelleno (al igual que ocurría con su valor de T_{onset} , presentando un valor diferente del esperado según el comportamiento de los nanocomposites con bajas cargas del mismo nanorrelleno), registrándose un valor errático de T_{max} , superior al del polímero puro.

Atendiendo al efecto de la carga de nanorrelleno en los nanocomposites PP/ZA2SA, a medida que aumenta la carga se observa cómo los valores de T_{max} aumentan, con excepción de los nanocomposites PP/ZA2SAMW300M y PP/ZA2SAHT1M, para los cuales con un 5% de carga en nanorrelleno el valor de T_{max} disminuye con respecto al empleo de un 3% de carga. Destaca el valor obtenido para el nanocomposite PP/ZA2SAHT1M-3%, similar al obtenido para el polímero puro y claramente superior al valor obtenido para los nanocomposites con 1 y 5% de carga. Un

comportamiento similar tiene lugar para la serie de nanocomposites PP/ZA2DMA, aunque con un 3% de carga en algunos de los nanocomposites se obtienen valores de T_{max} inferiores a los obtenidos con un 1% de carga.

Cuando el estudio de descomposición se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno (*Figura IV.5b*), se observa que los valores de T_{max} son similares o ligeramente superiores a los del polímero puro en ambas series de nanocomposites. Únicamente destaca el valor errático registrado para el nanocomposite PP/ZA2DMASTHM-1% (para el cual ya se registró un valor extraño de T_{onset}) que podría deberse a la incorrecta dispersión del nanorrelleno en dicha muestra. Naseem et al. [21] reportaron que la mayor estabilidad térmica de los nanocomposites de PP se debe al impedimento en la movilidad de las cadenas de polímero por su interacción con las láminas de LDH, de forma que la correcta dispersión del nanorrelleno juega un papel significativo en la estabilidad térmica del nanocomposite final.

La utilización de las muestras que habían sido sometidos a un tratamiento hidrotermal, tanto MW como HT, da lugar a una mayor homogeneidad y regularidad de los valores de T_{max} frente al empleo de la muestra STHM. Este hecho se puede observar para ambas series de nanocomposites, obteniéndose valores semejantes cuando se utilizan las muestras con un tratamiento hidrotermal MW y con un tratamiento hidrotermal HT.

Atendiendo al efecto de la carga de nanorrelleno sobre la T_{max} registrada en atmósfera no oxidante, se puede observar cómo a medida que aumenta la carga de nanorrelleno el valor de T_{max} lo hace ligeramente. Este hecho tiene lugar en ambas series de nanocomposites, a excepción de los nanocomposites PP/ZA2SASTHM-5% y PP/ZA2DMAHT7M-5%, para los cuales se registran valores de temperatura inferiores a cuando se emplea un 3% de carga de nanorrelleno, siendo incluso inferiores al valor obtenido para el polipropileno puro. El comportamiento de estos dos nanocomposites se podría deber a la formación puntual de agregados en la matriz polimérica, impidiendo una correcta dispersión del sólido en el seno de la matriz, de igual forma que lo reportado por Wang et al. [37].

De forma general, se puede concluir que el empleo de los nanorrellenos preparados en el capítulo anterior cambia las propiedades térmicas del polipropileno con la incorporación de este tipo nanorrellenos inorgánicos.

IV.2.2. Ensayos de tracción

Las probetas de nanocomposites se sometieron a ensayos mecánicos a tracción para determinar sus propiedades mecánicas. A partir de los ensayos a tracción se obtienen curvas de tensión – deformación como las incluidas en la *Figura IV.6*, donde se representa la elongación observada en la probeta a medida que se aplica una fuerza de tracción creciente. En las curvas de tensión – deformación se pueden diferenciar claramente dos zonas, debidas a la deformación elástica y a la deformación plástica. La primera parte de la curva, con una relación lineal entre la fuerza aplicada y la deformación producida en la probeta, se debe a la deformación elástica del material; en esta zona, al cesar la fuerza aplicada, la probeta podría recuperar su longitud inicial. Cuando se alcanza la fuerza máxima soportada por la probeta, la elongación es mayor, aun manteniéndose la carga de fuerza prácticamente constante; esta parte de la curva corresponde a la deformación plástica del material, donde, aunque desaparezca la fuerza aplicada, el material ya no podría recuperar su longitud inicial [39].

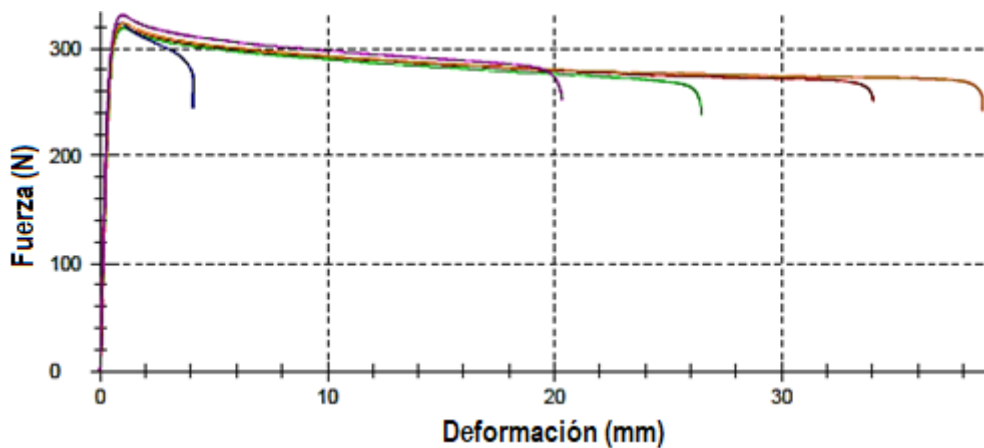


Figura IV.6. Curvas de tensión–deformación de algunas de las probetas de nanocomposite de polipropileno.

Al cristalizar, la mayoría de los polímeros lo hacen con la estructura de esferulita [40]. Las cadenas de polímero se pliegan formando laminillas, las cuales se ordenan con respecto a un centro formando la estructura de esferulita. Entre las laminillas hay zonas de material amorfo, de forma que están unidas entre ellas por cadenas poliméricas que atraviesan las regiones amorfas. Durante el proceso de deformación elástica tiene lugar la elongación de las cadenas poliméricas de la región amorfa en la dirección de la tensión aplicada sobre la probeta. Este proceso se encuentra representado en la Etapa 1 de la *Figura IV.7*. Si se continúa aplicando una tensión sobre la probeta, en la Etapa 2 se continuarían alargando las cadenas poliméricas de la región amorfa, y, además, tendrían lugar procesos de flexión y estiramiento de los enlaces covalentes de la

cadena polimérica dentro de las laminillas. Esto produciría un ligero y reversible ensanchamiento de las laminillas, *Figura IV.7c*. Si persiste la tensión aplicada sobre la probeta de material polimérico tendría lugar la transición desde la deformación elástica a plástica, tal y como se representa en la Etapa 3 de la *Figura IV.7*. Durante esta etapa, las cadenas adyacentes en las laminillas se deslizan unas sobre otras, dando lugar a una inclinación de las laminillas como resultado de la alineación de los pliegues de la cadena con el eje de tracción (*Figura IV.7d*). En una etapa posterior (Etapa 4) los segmentos del bloque cristalino se separan de las laminillas, permaneciendo unidos entre sí por cadenas de unión. Finalmente, tal y como se representa en la Etapa 5, los bloques y las cadenas de unión se orientan en la dirección de tracción (*Figura IV.7f*) [40].

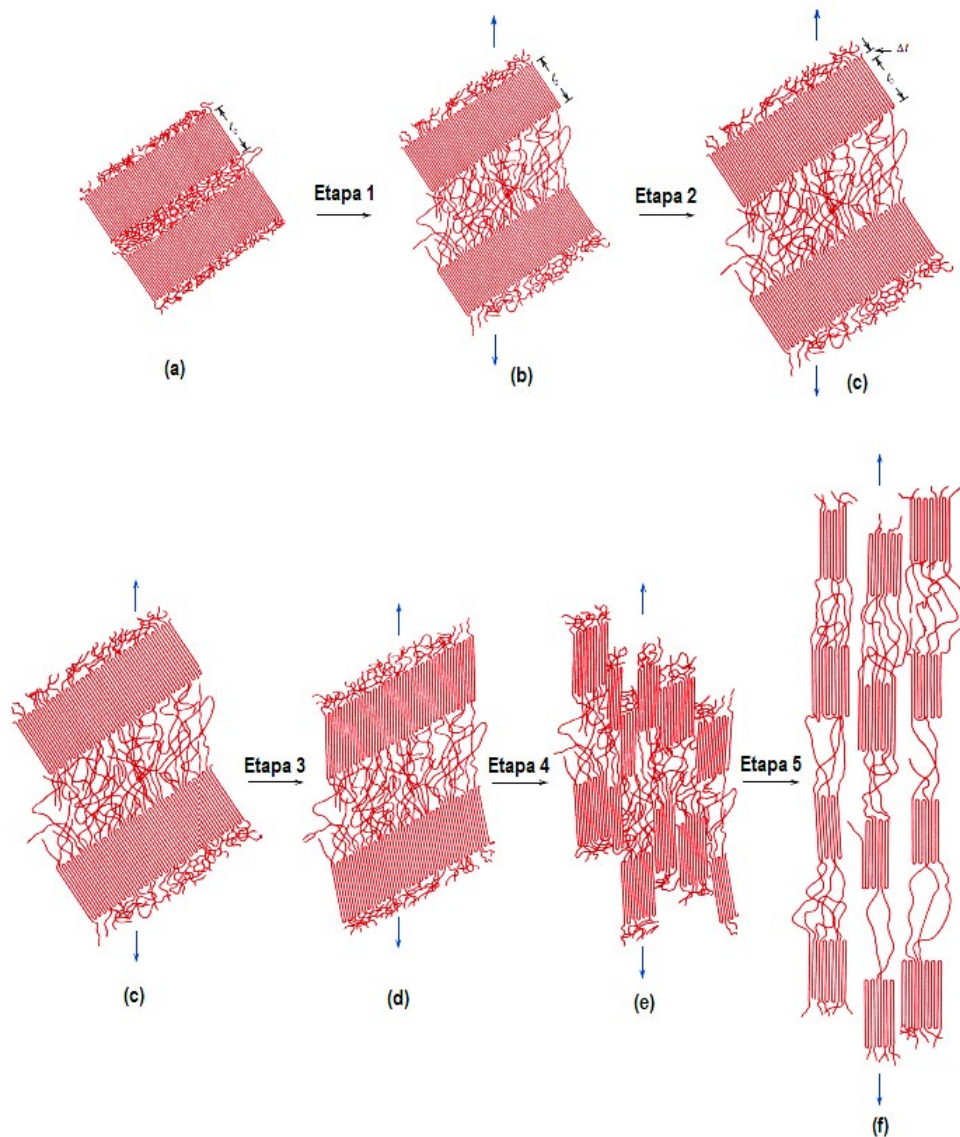


Figura IV.7. Etapas de la deformación de la matriz polimérica [40].

El módulo de Young (E) o módulo de elasticidad, es la pendiente inicial de la curva de tensión – deformación, donde la elongación es proporcional a la fuerza aplicada. Este módulo está estrechamente relacionado con la energía de enlace entre los átomos. Una pendiente muy acentuada indicaría que se requieren grandes fuerzas para aumentar la distancia interatómica en las cadenas de polímero y hacer que el material se deforme elásticamente [39]. En los nanocomposites, independientemente del tamaño de las partículas del nanorrelleno, un sistema bien disperso provoca una reducción en la movilidad y el grado de alineación de la cadena, ofreciendo así una mayor resistencia al movimiento de las cadenas poliméricas bajo tensión y aumentando el valor del módulo [41].

La resistencia a la tracción es el valor máximo de la tensión en la curva de tensión – deformación. Durante el proceso de tracción se produce una reducción local de importancia en la parte central de la sección recta de la probeta con forma de *hueso de perro* (*Figura II.1 del Capítulo II. Materiales y Métodos*); esta zona de reducción se denominada *zona o cuello de estricción*. Dado que el área de la sección transversal en ese punto se hace más pequeña, se requiere una fuerza menor para continuar con la deformación, reduciéndose el esfuerzo. Por tanto, la resistencia a la tracción es el valor de la tensión a la cual se inicia esta estricción, correspondiendo con la fuerza máxima soportada por unidad de área de sección transversal inicial [39].

A partir de las curvas de tensión – deformación de cada uno de los nanocomposites se puede caracterizar su comportamiento mecánico frente a la tracción, obteniéndose parámetros como el módulo de Young (E), la resistencia a la tracción (σ_{max}), la fuerza máxima soportada por la probeta de nanocomposite (F_{max}) y el porcentaje de deformación con la fuerza máxima [40,41]. En la **Tabla IV.3** se incluyen los valores de dichos parámetros para cada nanocomposite, donde cada valor es la media resultante del estudio de 5 probetas del nanocomposite.

Tabla IV.3. Valores de módulo de Young, resistencia a la tracción y fuerza máxima soportada, junto al porcentaje de deformación observado para los nanocomposites de polipropileno.

Muestra	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	F_{max} (N)	Def. F_{max} (%)
PP puro	627	14.8	234	5.5
PP/ZA2SASTHM-1%	847	17.4	281	5.1
PP/ZA2SASTHM-3%	857	17.8	287	5.5
PP/ZA2SASTHM-5%	879	18.7	287	7.3
PP/ZA2SAMW60M-1%	930	18.8	295	5.4
PP/ZA2SAMW60M-3%	905	18.8	291	6.1
PP/ZA2SAMW60M-5%	959	18.6	296	4.8
PP/ZA2SAMW300M-1%	881	18.8	300	5.7
PP/ZA2SAMW300M-3%	924	18.5	294	4.8
PP/ZA2SAMW300M-5%	956	18.5	291	5.5
PP/ZA2SAHT1M-1%	882	18.1	289	5.0
PP/ZA2SAHT1M-3%	946	18.8	299	5.2
PP/ZA2SAHT1M-5%	911	17.4	275	4.6
PP/ZA2SAHT7M-1%	917	18.4	290	5.1
PP/ZA2SAHT7M-3%	909	18.0	286	4.7
PP/ZA2SAHT7M-5%	892	17.4	274	5.4
PP/ZA2DMASTHM-1%	1050	20.7	329	5.1
PP/ZA2DMASTHM-3%	977	19.6	313	5.3
PP/ZA2DMASTHM-5%	1030	20.0	315	6.6
PP/ZA2DMAMW60M-1%	1010	20.3	317	5.1
PP/ZA2DMAMW60M-3%	995	20.1	314	5.0
PP/ZA2DMAMW60M-5%	1000	19.3	307	5.0
PP/ZA2DMAMW300M-1%	1010	20.4	325	4.8
PP/ZA2DMAMW300M-3%	997	19.1	304	5.1
PP/ZA2DMAMW300M-5%	939	18.5	298	5.3
PP/ZA2DMAHT1M-1%	984	19.8	309	4.6
PP/ZA2DMAHT1M-3%	930	18.6	306	4.8
PP/ZA2DMAHT1M-5%	986	18.9	301	4.6
PP/ZA2DMAHT7M-1%	964	19.2	302	4.6
PP/ZA2DMAHT7M-3%	1030	20.3	323	5.2
PP/ZA2DMAHT7M-5%	878	18.1	289	5.0

En la *Figura IV.8* se representan los valores del módulo de Young de cada uno de los nanocomposites estudiados en este trabajo. Para ambas series, los nanocomposites presentan una notablemente mayor resistencia a la deformación elástica que el polipropileno puro. Esto se debe a que, como se comentó anteriormente, el nanorrelleno reduce la movilidad y el grado de alineación de las cadenas, aumentando el valor del módulo de elasticidad. No obstante, se puede observar cómo los nanocomposites de la serie PP/ZA2DMA presentan, generalmente, valores mayores del módulo de elasticidad frente a los nanocomposites PP/ZA2SA. Este comportamiento podría deberse a una mejor dispersión y una mayor interacción de las láminas del relleno ZA2DMA con las laminillas formadas por las cadenas poliméricas y que conforma la estructura de esferulita de la matriz polimérica. Es decir, las láminas de LDH interaccionarían con las laminillas de cadena polimérica haciendo de unión entre ellas (*Figura IV.7*). Esta mejor interacción de las muestras ZA2DMA frente a las muestras de la serie ZA2SA sería consecuencia del mayor tamaño medio de cristal (*Figura III.50*) y la homogeneidad en el tamaño de partículas (*Figura III.53*) de las muestras ZA2DMA.

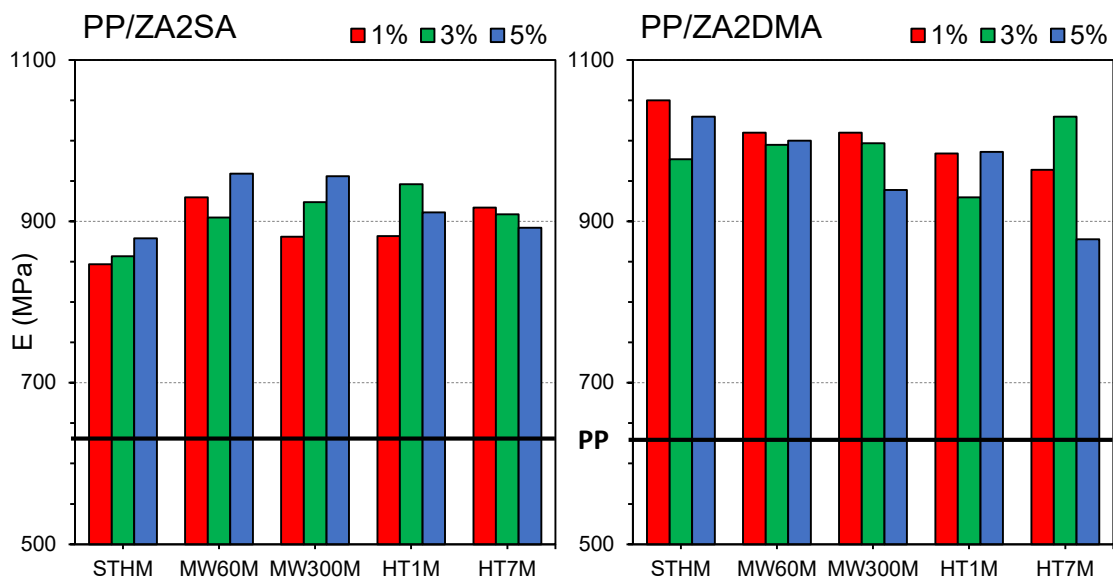


Figura IV.8. Representación del módulo de Young de cada uno de los nanocomposites de polipropileno.

En la *Figura IV.8* se puede apreciar un comportamiento diferente en la resistencia a la elasticidad cuando se emplean como nanorrellenos las muestras sometidas a algún tipo de tratamiento hidrotermal. Así, para la serie PP/ZA2SA se puede apreciar cómo el valor del módulo de Young aumenta cuando se utilizan las muestras sometidas a un tratamiento hidrotermal MW, con respecto a utilizar la muestra STHM. El mismo comportamiento se observa cuando se utilizan las muestras que habían sido sometidas a un tratamiento hidrotermal HT. Sin embargo, para la

serie PP/ZA2DMA no se observa el mismo comportamiento. Para esta serie, los nanocomposites preparados con la muestra STH presentan los mayores valores de resistencia a la elasticidad, de forma que, cuando se utilizan las muestras que habían sido sometidas a un tratamiento hidrotermal MW, el módulo de Young disminuye ligeramente. Para el caso de los nanocomposites preparados con las muestras que habían sido sometidas a un tratamiento hidrotermal HT se observa el mismo comportamiento con respecto a su elasticidad, con una mayor disminución en el valor del módulo de Young frente a los nanocomposites preparados con las muestras sometidas a un tratamiento MW. Este diferente comportamiento de los nanocomposites preparados con los nanorrellenos sometidos a un tratamiento HT se debe a su mayor facilidad de disgregación en partículas de menor tamaño que las muestras sometidas a un tratamiento MW, como se observó tras la aplicación de un tratamiento suave por ultrasonidos (**Tabla III.25**); ya que la aplicación de un tratamiento de molienda tendría un efecto similar a la aplicación de un tratamiento de ultrasonidos en la disgregación de los aglomerados de partículas (*Figura III.52*).

Atendiendo a la carga de nanorrelleno, para los nanocomposites preparados con la serie de muestras ZA2SA se puede observar cómo, de forma general, el módulo de Young aumenta a medida que aumenta el contenido de nanorrelleno. Este comportamiento está en consonancia con el encontrado por Chaudhary et al. [42], quienes observaron una relación lineal entre el módulo elástico y la concentración de nanorrelleno para distintos nanocomposites de EVA (polímero de Ethylene-Vinyl Acetate). Así, una mayor concentración de nanorrelleno reduce la movilidad y el grado de alineación de las cadenas poliméricas, aumentando el módulo de elasticidad. Este mismo comportamiento no se observa en los nanocomposites que emplean como nanorrellenos la serie de muestras ZA2DMA, para las cuales, generalmente, se registran valores similares del módulo de Young con independencia del aumento de carga en nanorrelleno. Así, para el nanocomposite preparado con la muestra STH como nanorrelleno se registran valores similares del módulo de elasticidad cuando se emplean un 1% y un 5% de carga, aunque con un 3% tiene lugar una ligera disminución del valor del módulo. Se observa un comportamiento similar cuando se emplean como nanorrellenos las muestras con un corto periodo de tratamiento hidrotermal, tanto MW como HT. Para los nanocomposites preparados con los nanorrellenos que habían sido sometidos al mayor periodo de tiempo de tratamiento hidrotermal, se puede observar una ligera disminución en el módulo de elasticidad a medida que aumenta la carga de nanorrelleno. Este comportamiento, en el que se obtienen valores de resistencia a la elasticidad similares a medida que aumenta la carga en nanorrelleno, podría deberse a una mayor homogeneidad en la dispersión de la serie de muestras ZA2DMA en el seno de la matriz polimérica, con una mayor interacción incluso con bajas

cargas de nanorrelleno, de forma similar a lo encontrado por Du et al. [43] en la preparación de nanocomposites de PPC (polímero de poly(propylene carbonate)).

En la *Figura IV.9* se representan los valores de resistencia a la tracción de los nanocomposites. Los nanocomposites PP/ZA2DMA presentan una mayor resistencia a la tracción que los de la serie PP/ZA2SA, requiriéndose en ambas series una fuerza entre un 20 y un 40% superior que en el polímero puro para dar lugar a una zona de estiramiento. Este comportamiento se debe a la interacción del nanorrelleno con las fibras poliméricas, de forma que las láminas de nanorrelleno interactuarían con las laminillas de polímero (*Figura IV.7c*), dificultando la separación entre ellas y, por tanto, ejerciendo una mayor resistencia durante la Etapa 3 de la *Figura IV.7*.

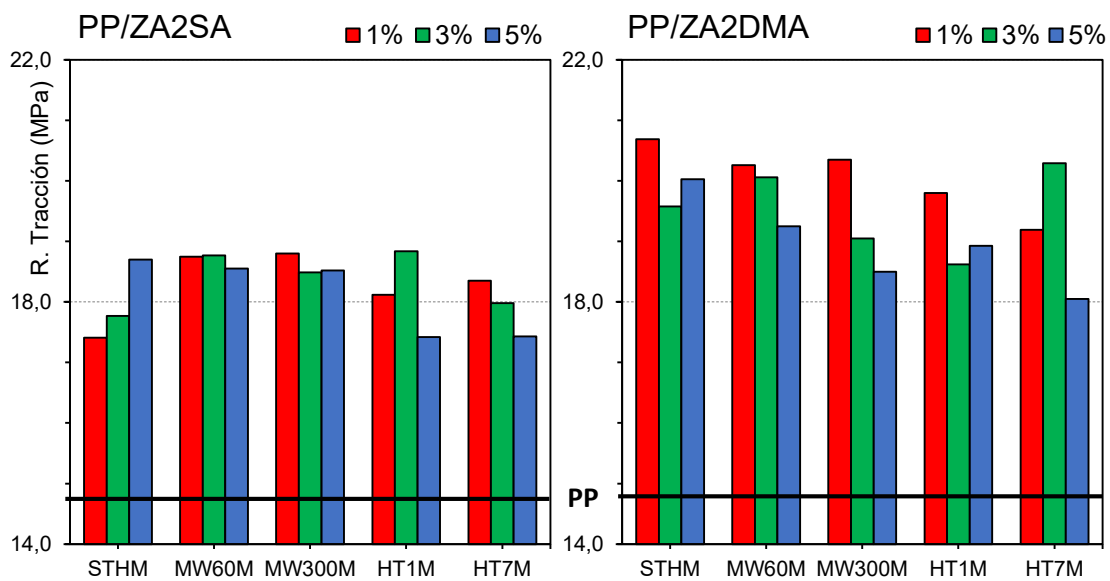


Figura IV.9. Representación de la resistencia a la tracción de cada uno de los nanocomposites de polipropileno.

En la *Figura IV.9* se puede apreciar un comportamiento diferente de la resistencia a la tracción en los nanocomposites cuando se emplean los sólidos con algún tratamiento hidrotérmal (MW o HT) frente a utilizar el sólido STHM. Cuando se emplean las muestras que habían sido sometidas a un tratamiento hidrotérmal MW, para la serie PP/ZA2SA se observa un aumento de la resistencia a la tracción, presentando valores similares con independencia del tiempo de tratamiento MW. En el caso de los nanocomposites preparados con las muestras sometidas a un tratamiento hidrotérmal HT, el aumento de la resistencia a la tracción es menor al que se observaba cuando se empleaban las muestras con un tratamiento MW. Pero cuando se incorpora un 5% de carga se obtiene un valor de resistencia a la tracción inferior al determinado cuando se utiliza la muestra STHM como nanorrelleno con la misma carga. En los nanocomposites de la serie PP/ZA2DMA no se observa el mismo aumento en la resistencia a la tracción, sino todo lo contrario;

así, el mayor valor de resistencia lo presentan los nanocomposites preparados con la muestra STHM. El comportamiento para esta serie de nanocomposites es semejante al comentado para el módulo de la elasticidad. Cuando se emplean las muestras con un tratamiento hidrotermal MW tiene lugar una disminución en el valor de la resistencia a la tracción, aunque cuando se emplea sólo un 1% de carga esta disminución es igual, independientemente del tiempo de tratamiento MW del nanorrelleno. Los nanocomposites preparados con las muestras que habían sido sometidas a un tratamiento hidrotermal HT presentan una mayor disminución en la resistencia, con excepción del nanocomposite PP/ZA2DMAHT7M-3%, que presenta un valor de resistencia superior al obtenido para el nanocomposite con un 1% de carga.

Atendiendo a la carga de nanorrelleno, para la mayoría de los nanocomposites estudiados se puede observar un decrecimiento de la resistencia a la tracción con el aumento en la concentración del nanorrelleno. Este comportamiento se podría deber a que con un 1% de carga de nanorrelleno es posible la correcta dispersión del sólido en el material polimérico, mientras que, a medida que aumenta la carga de nanorrelleno se favorece el re-apilamiento y agregación del nanorrelleno laminar, reduciendo su interacción con las cadenas poliméricas. Este comportamiento ha sido observado por otros investigadores, de forma que la resistencia a la tracción del nanocomposite es inversamente proporcional al tamaño del nanorrelleno [38,44–46]. Así, en la serie PP/ZA2DMA, el nanocomposite preparado con la muestra STHM, con un tamaño medio de cristal de 50 Å tras la molienda (**Tabla III.23**), presenta el mayor valor de resistencia a la tracción; sin embargo, cuando se emplea como nanorrelleno la muestra ZA2DMAMW300M, con un tamaño medio de cristal de 159 Å (**Tabla III.23**), el nanocomposite final presenta una menor resistencia a la tracción. Esto mismo ocurre cuando se emplea la muestra con tratamiento hidrotermal HT como nanorrelleno, como la muestra ZA2DMAHT7M con un tamaño medio de cristal de 214 Å (**Tabla III.23**), observándose una menor resistencia en el nanocomposite final frente al preparado con la muestra STHM. Por tanto, el tamaño del nanorrelleno tiene un efecto visible en la resistencia a la tracción; sin embargo, parece que apenas influye en el módulo de elasticidad.

Como ya se ha indicado, no en todos los nanocomposites se observa este comportamiento de la resistencia a la tracción con respecto a la carga de nanorrelleno. Así, en la *Figura IV.9* se puede observar cómo los nanocomposites PP/ZA2SA preparados a partir de la muestra STHM presentan un aumento en su resistencia a medida que aumenta la concentración de nanorrelleno. En el caso de los nanocomposites preparados a partir de las muestras con un tratamiento MW de esta misma serie, apenas se observa una variación en la resistencia a la tracción a medida que

aumenta la carga de nanorrelleno. Tal y como se comentó en el capítulo anterior, estas muestras, tras la molienda, presentan un tamaño medio de cristal pequeño en agregados de partículas de pequeño tamaño (*Figura III.50 y Figura III.53*). Las características de estos sólidos, junto a una correcta dispersión en la matriz polimérica, justificarían la mínima variación en los valores de resistencia a la tracción a medida que aumenta la carga del nanorrelleno. Los nanocomposites preparados a partir de las muestras con tratamiento HT presentan un comportamiento diferente, donde a medida que aumenta la concentración de nanorrelleno, el valor de la resistencia a la tracción disminuye ligeramente. Esta menor resistencia se debería a una menor interacción del nanorrelleno con las fibras de polímero, ya que estos sólidos pueden formar agregados de partículas mayores que los sólidos con tratamiento MW. Así, la formación de agregados reduciría la interacción con las fibras disminuyendo la resistencia a la tracción.

A diferencia de los nanocomposites PP/ZA2SA, en la serie de nanocomposites PP/ZA2DMA se puede apreciar cómo en todos los casos la resistencia a la tracción es menor cuando se aumenta la concentración de nanorrelleno en la matriz polimérica. Esta reducción de la rigidez de las probetas de nanocomposite es menor para aquéllos preparados a partir de la muestra STHM, la cual, a pesar de presentar agregados de partículas de mayor tamaño frente al resto de muestras de la serie ZA2DMA, también presenta un menor tamaño medio de cristal que el resto de muestras de la serie (**Tabla III.23**). Ambas propiedades justificarían la pequeña variación en la resistencia a la tracción para estos nanocomposites. En el caso de los nanocomposites preparados a partir de las muestras con tratamiento MW o tratamiento HT, se puede observar una variación semejante en la resistencia a la tracción. Los sólidos empleados como nanorrellenos en estos nanocomposites presentan tamaños medios de cristal similares (*Figura III.50*), que pueden formar agregados de mayor tamaño que los sólidos de la serie ZA2SA (*Figura III.53*). Esta agregación estaría favorecida con el aumento en la concentración de nanorrelleno, lo que reduciría su interacción con las fibras del polímero, reduciendo su rigidez.

En la **Tabla IV.3**, junto a los valores de la resistencia a la tracción de cada uno de los nanocomposites, también se incluyen los valores correspondientes a la fuerza máxima soportada por la probeta y el porcentaje de deformación con dicha fuerza. Así, mientras que el polipropileno puro experimenta una elongación con la máxima fuerza soportada del 5.5%, con una desviación de 0.9%, la elongación experimentada por las probetas de los nanocomposites estudiados se encuentra entre 4.5 y 5.5%, con un valor de la desviación próximo a 1%. Por lo que se puede apreciar, de forma general, una reducción en la elongación experimentada por las probetas de nanocomposites cuando se alcanza la máxima fuerza soportada. Sólo cuando se emplean altas

cargas de las muestras con STHM se consiguen valores de porcentaje de elongación superiores al del polipropileno puro. No obstante, cuando se emplean las muestras sometidas a tratamiento hidrotermal, se puede observar cómo el porcentaje de la elongación presenta valores próximos al 4.5%, sobre todo cuando se emplean las de la serie ZA2DMA.

IV.2.3. Ensayos de microdureza

Los métodos de microindentación se utilizan para estudiar la relación entre las propiedades mecánicas y la estructura del material. La determinación de la microdureza de los materiales constituye un método sencillo y rápido en el que se necesitan pequeñas cantidades del material. Además, el parámetro de microdureza da una idea general de las propiedades mecánicas del material. Por ello, el estudio de la microdureza se ha establecido como una técnica de investigación adecuada en el campo de la Ciencia de Materiales Poliméricos. El valor de microdureza de un material depende fuertemente de la estructura supramolecular y del comportamiento mecánico del polímero, por lo que constituye un vínculo entre la estructura y las propiedades mecánicas de los polímeros [47,48].

La determinación de microdureza Vickers es un método para determinar la dureza de un material que utiliza un indentador de diamante, con forma de pirámide de base cuadrada con las caras opuestas formando un ángulo de 136° , que genera una huella en la superficie del material aplicando una carga determinada durante un tiempo fijo (*Figura II.2 del Capítulo II. Materiales y Métodos*). El valor de la microdureza Vickers se obtiene del cociente entre la carga aplicada y la superficie de la marca impresa, calculada a partir de las diagonales de la hendidura [49–52]. En la **Tabla IV.4** se incluyen los valores de microdureza Vickers para cada uno de los nanocomposites de polipropileno estudiados en este trabajo. Los valores recogidos son los valores medios calculados a partir de 5 medidas de indentación.

Para una interpretación más sencilla de los datos, en la *Figura IV.10* se representan los valores de microdureza. Como se puede apreciar, al igual que con los valores del módulo de elasticidad y la resistencia a la tracción anteriormente comentados, los nanocomposites PP/ZA2DMA presentan valores de microdureza Vickers superiores a los de la serie PP/ZA2SA. Además, en ambas series, los valores de microdureza Vickers son mayores que la del polipropileno puro. Es decir, los nanocomposites preparados tienen una mayor resistencia a la deformación superficial, presentan una mayor resistencia al desgaste de su superficie.

Tabla IV.4. Valores de microdureza Vickers de los nanocomposites de polipropileno.

Muestra	HV 0.5/20	Muestra	HV 0.5/20
PP puro	2.63	PP puro	2.63
PP/ZA2SASTHM-1%	4.19	PP/ZA2DMASTHM-1%	5.09
PP/ZA2SASTHM-3%	4.05	PP/ZA2DMASTHM-3%	4.62
PP/ZA2SASTHM-5%	3.94	PP/ZA2DMASTHM-5%	4.72
PP/ZA2SAMW60M-1%	4.15	PP/ZA2DMAMW60M-1%	4.37
PP/ZA2SAMW60M-3%	4.31	PP/ZA2DMAMW60M-3%	4.82
PP/ZA2SAMW60M-5%	4.28	PP/ZA2DMAMW60M-5%	4.47
PP/ZA2SAMW300M-1%	4.08	PP/ZA2DMAMW300M-1%	4.80
PP/ZA2SAMW300M-3%	4.36	PP/ZA2DMAMW300M-3%	4.72
PP/ZA2SAMW300M-5%	4.25	PP/ZA2DMAMW300M-5%	4.56
PP/ZA2SAHT1M-1%	4.03	PP/ZA2DMAHT1M-1%	4.32
PP/ZA2SAHT1M-3%	4.11	PP/ZA2DMAHT1M-3%	4.64
PP/ZA2SAHT1M-5%	4.12	PP/ZA2DMAHT1M-5%	4.40
PP/ZA2SAHT7M-1%	4.23	PP/ZA2DMAHT7M-1%	4.54
PP/ZA2SAHT7M-3%	4.17	PP/ZA2DMAHT7M-3%	4.66
PP/ZA2SAHT7M-5%	3.97	PP/ZA2DMAHT7M-5%	4.35

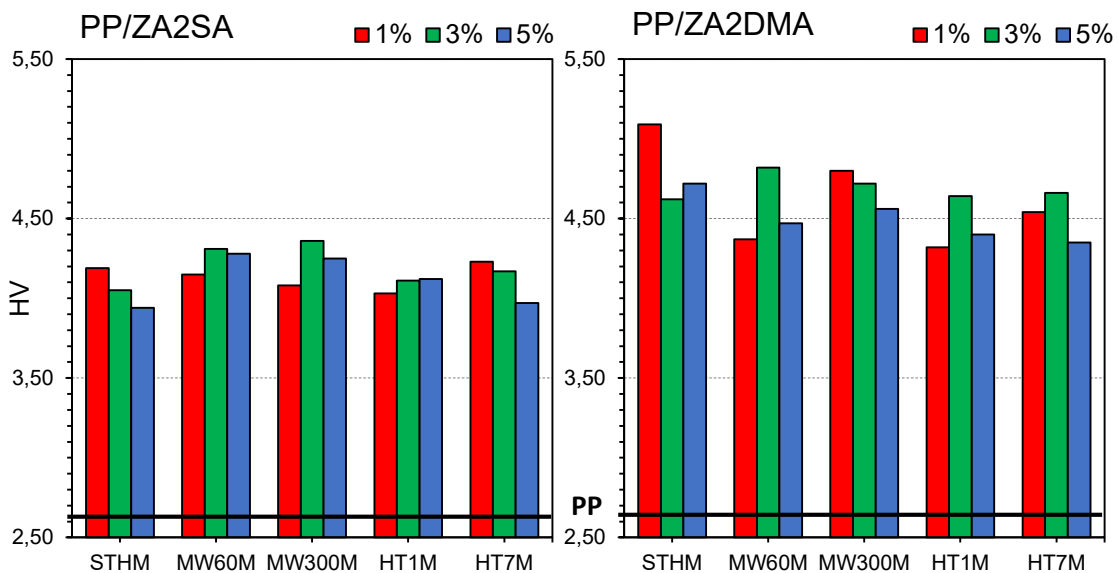


Figura IV.10. Representación del valor de microdureza Vickers de cada uno de los nanocomposites de polipropileno.

También se puede apreciar un comportamiento diferente de la microdureza Vickers cuando se emplean nanorrellenos sometidos a algún tratamiento hidrotermal, ya sea MW o HT, frente a utilizar STHM. En los nanocomposites PP/ZA2SA se puede apreciar cómo el valor de microdureza Vickers es similar o aumenta ligeramente cuando se emplean los sólidos que habían sido sometidos a tratamiento MW, sin apenas diferencias con respecto a haber empleado distintos periodos de tratamiento. Cuando se utilizan los sólidos que habían sido sometidos a tratamiento hidrotermal HT, con un corto periodo de tratamiento se puede observar una disminución de la microdureza Vickers, al contrario de lo que ocurre cuando se emplea el que había sido sometido a tratamiento hidrotermal HT durante siete días. Los nanocomposites PP/ZA2DMA presentan un comportamiento similar al observado para la resistencia a la elasticidad y la resistencia a la tracción; los nanocomposites preparados con el nanorrelleno STHM presentan los mayores valores de microdureza Vickers frente al empleo de los sólidos que habían sido sometidos a algún tratamiento hidrotermal. Así, cuando se utilizan los sometidos a un tratamiento hidrotermal MW, el valor de microdureza Vickers disminuye con respecto al obtenido cuando se emplea STHM, siendo esta disminución menor cuando se utiliza el sólido sometido a un mayor tiempo de tratamiento MW. El mismo comportamiento se puede observar cuando se utilizan los sólidos con un tratamiento hidrotermal HT. No obstante, los nanocomposites con un 3% de carga de esta serie presentan en todos los casos valores de microdureza Vickers similares, lo que podría indicar que con ese valor de carga en nanorrelleno se obtienen una dispersión idónea que mejora la resistencia al desgaste de la superficie.

Atendiendo a la carga de nanorrelleno, en los nanocomposites de ambas series preparados con el nanorrelleno STHM, a medida que aumenta la carga la microdureza Vickers disminuye. Cuando se emplea una concentración pequeña de nanorrelleno, se consigue una mayor dispersión del nanorrelleno en la matriz polimérica, obteniéndose una mayor interacción del sólido laminar con las fibras del polímero, dificultando la deformación plástica frente a la aplicación de un esfuerzo puntual. Sin embargo, cuando se aumenta la carga de nanorrelleno, éste tiende a la formación de agregados, con una menor dispersión, lo que reduciría la interacción del nanorrelleno con las fibras de polímero, permitiendo la deformación plástica puntual en la superficie. El mismo comportamiento de la microdureza Vickers lo presentan los nanocomposites de la serie PP/ZA2DMA preparados con los sólidos sometidos al mayor periodo de tiempo de tratamiento hidrotermal, tanto MW como HT. Asimismo, este comportamiento también se observa para los nanocomposites PP/ZA2SAHT7M.

Los nanocomposites PP/ZA2SA preparados con los LDHs sometidos a un tratamiento hidrotermal MW y el preparado con un corto periodo de tratamiento hidrotermal HT no presentan el mismo comportamiento a medida que aumenta la carga de nanorrelleno. Así, en estas probetas el valor de microdureza Vickers se mantiene o aumenta ligeramente con el aumento en la carga de nanorrelleno. Este diferente comportamiento se podría deber a que los sólidos utilizados como nanorrellenos presentan distribuciones de partículas bastante homogéneas con tamaños medios de cristal pequeños (*Figura III.50 y Figura III.53*), lo que favorecería la dispersión y aumentaría la interacción del nanorrelleno con la matriz polimérica, dificultando la deformación plástica puntual. Semejante justificación se podría aplicar a los nanocomposites de la serie PP/ZA2DMA preparados con los sólidos sometidos a un corto periodo de tiempo de tratamiento hidrotermal, ya sea MW o HT, a pesar de que presentan tamaños de cristal ligeramente mayores a los de los nanorrellenos de los nanocomposites de la serie PP/ZA2SA. Estas muestras de LDHs preparadas en presencia de DMA y sometidas a tratamiento hidrotermal MW presentan un tamaño medio de cristal en torno a 160 Å después de la aplicación de la molienda; unos los cristales de la muestra análoga con un 1 día de tratamiento hidrotermal HT presentan tamaños similares (**Tabla III.23**). Los tamaños de cristal de estas muestras, junto con la homogeneidad que presentan en su distribución de tamaño de partículas (**Tabla III.25**), fácilmente desagregables (como se observó con la aplicación de un tratamiento corto de ultrasonidos), permitirían una mayor dispersión del nanorrelleno, mejorando su interacción con la matriz polimérica y dificultando la deformación plástica puntual a medida que se aumenta la carga de nanorrelleno.

IV. 3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Mishra, J. Militky, Nanocomposites, in: *Nanotechnol. Text.*, Elsevier, Amsterdam, 2019: pp. 263–310. doi:10.1016/B978-0-08-102609-0.00006-7.
- [2] V. Rives, F.M. Labajos, M. Herrero, Layered Double Hydroxides as Nanofillers of Composites and Nanocomposite Materials Based on Polyethylene, in: P.M. Visakh, M.J.M. Morlanes (Eds.), *Polyethylene-Based Blends, Compos. Nanocomposites*, Wiley, Beverly, MA, 2015: pp. 163–200.
- [3] A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (1995) 119–123. doi:10.1002/app.1995.070550113.
- [4] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1185–1189. doi:10.1557/JMR.1993.1185.
- [5] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 31 (1993) 983–986. doi:10.1002/pola.1993.080310418.
- [6] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Nylon 6-Clay Hybrid, in: D. Schaefer, J. Mark (Eds.), *Polym. Based Mol. Compos.*, MRS Symposium Proceedings, Boston, 1989: pp. 45–50. doi:10.1557/PROC-171-45.
- [7] B. Nagendra, C.V.S. Rosely, A. Leuteritz, U. Reuter, E.B. Gowd, Polypropylene/Layered Double Hydroxide Nanocomposites: Influence of LDH Intralayer Metal Constituents on the Properties of Polypropylene, *ACS Omega.* 2 (2017) 20–31. doi:10.1021/acsomega.6b00485.
- [8] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 1119–1198. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008.
- [9] Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. (Max) Lu, D.R. Paul, Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 1574–1592. doi:10.1166/jnn.2005.411.
- [10] X. Liu, Q. Wu, Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation, *Macromol. Mater. Eng.* 287 (2002) 180–186. doi:10.1002/1439-2054(20020301)287:3<180::AID-MAME180>3.0.CO;2-T.
- [11] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 33 (1995) 1047–1057.

- doi:10.1002/pola.1995.080330707.
- [12] M.D.M. Herrero Rodríguez, *Nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos con Hidróxidos Dobles Laminares*, Universidad de Salamanca, 2008.
- [13] M.J. Mochane, S.I. Magagula, J.S. Sefadi, E.R. Sadiku, T.C. Mokhena, Morphology, Thermal Stability, and Flammability Properties of Polymer-Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: A Review, *Crystals*. 10 (2020) 612–638. doi:10.3390/cryst10070612.
- [14] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001.
- [15] M. Mohapi, J.S. Sefadi, M.J. Mochane, S.I. Magagula, K. Lebelo, Effect of LDHs and other clays on polymer composite in adsorptive removal of contaminants: A review, *Crystals*. 10 (2020) 1–39. doi:10.3390/cryst10110957.
- [16] M. V. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J. Solid State Chem.* 269 (2019) 494–506. doi:10.1016/j.jssc.2018.10.018.
- [17] K. Zhu, Y. Gao, X. Tan, C. Chen, Polyaniline-Modified Mg/Al Layered Double Hydroxide Composites and Their Application in Efficient Removal of Cr(VI), *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 4361–4369. doi:10.1021/acssuschemeng.6b00922.
- [18] F.R. Costa, B.K. Satapathy, U. Wagenknecht, R. Weidisch, G. Heinrich, Morphology and fracture behaviour of polyethylene/Mg–Al layered double hydroxide (LDH) nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 2140–2152. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.04.005.
- [19] B. Kutlu, J. Meinel, A. Leuteritz, H. Brüinig, G. Heinrich, Melt-spinning of LDH/HDPE nanocomposites, *Polymer*. 54 (2013) 5712–5718. doi:10.1016/j.polymer.2013.08.015.
- [20] R. Botan, I.F. Pinheiro, F. V. Ferreira, L.M.F. Lona, Correlation between water absorption and mechanical properties of polyamide 6 filled with layered double hydroxides (LDH), *Mater. Res. Express*. 5 (2018) 065004. doi:10.1088/2053-1591/aac680.
- [21] S. Naseem, S.P. Lonkar, A. Leuteritz, F.J.W.J. Labuschagné, Different transition metal combinations of LDH systems and their organic modifications as UV protecting materials for polypropylene (PP), *RSC Adv.* 8 (2018) 29789–29796. doi:10.1039/c8ra05447a.
- [22] P.G. Morones, E.N. Cabrera Álvarez, I.S. Nieves, M.G. Neira Velázquez, E.H. Hernández, D.I. Sánchez Martínez, H.A.F. Florido, C.C. Gordillo, J.G. Rivera, J.F.H. Gámez, Graphite effect on the mechanical and fire-retardant performance of low-density polyethylene and ethylene-vinyl-acetate foam composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) e50892. doi:10.1002/app.50892.

- [23] Hisham A. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, *Am. J. Polym. Sci.* 6 (2016) 1–11. doi:10.5923/j.ajps.20160601.01.
- [24] X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Salla, J.M. Morancho, A. Vallés, L. Contat, A. Ribes, Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 483–491. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.021.
- [25] H. Jeske, A. Schirp, F. Cornelius, Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC), *Thermochim. Acta.* 543 (2012) 165–171. doi:10.1016/j.tca.2012.05.016.
- [26] V. Purohit, R.A. Orzel, Polypropylene: A Literature Review of the Thermal Decomposition Products and Toxicity, *J. Am. Coll. Toxicol.* 7 (1988) 221–242. doi:10.3109/10915818809014521.
- [27] L.B. Fitaroni, J.A. De Lima, S.A. Cruz, W.R. Waldman, Thermal stability of polypropylene-montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 111 (2015) 102–108. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.10.016.
- [28] J. Zhu, F.M. Uhl, A.B. Morgan, C.A. Wilkie, Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4649–4654. doi:10.1021/cm010451y.
- [29] F. Bertini, M. Canetti, G. Audisio, G. Costa, L. Falqui, Characterization and thermal degradation of polypropylene-montmorillonite nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 600–605. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.027.
- [30] O. Becker, R.J. Varley, G.P. Simon, Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 187–195. doi:10.1016/j.eurpolymj.2003.09.008.
- [31] N. Othman, H. Ismail, M. Mariatti, Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1761–1774. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.022.
- [32] M. Garica, G. van Vliet, S. Jain, B.A.G. Schrauwen, A. Sarkissov, W.E. van Zyl, B. Boukamp, Polypropylene/SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 6 (2019) 169–175.
- [33] C. Bendjaouahdou, S. Bensaad, The effects of organoclay on the morphology and balance properties of an immiscible polypropylene/natural rubber blend, *Energy Procedia.* 36 (2013) 574–590. doi:10.1016/j.egypro.2013.07.066.
- [34] S.L. Teng, N.A. Abdul Rahim, D.N. Uy Lan, Rheological and thermal behavior of

- polypropylene-kaolin composites, *Malaysian J. Anal. Sci.* 18 (2014) 360–367.
- [35] B. Wunderlich, The melting of defect polymer crystals, *Polymer*. 5 (1964) 611–624. doi:10.1016/0032-3861(64)90211-3.
- [36] J.Z. Liang, F.H. Li, Heat transfer in polymer composites filled with inorganic hollow microspheres: A theoretical model, *Polym. Test.* 26 (2007) 1025–1030. doi:10.1016/j.polymertesting.2007.07.002.
- [37] Q. Wang, X. Zhang, C.J. Wang, J. Zhu, Z. Guo, D. O'Hare, Polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19113. doi:10.1039/c2jm33493c.
- [38] H. Sutar, B. Mishra, P. Senapati, R. Murmu, D. Sahu, Mechanical, thermal, and morphological properties of graphene nanoplatelet-reinforced polypropylene nanocomposites: Effects of nanofiller thickness, *J. Compos. Sci.* 5 (2021) 1–18. doi:10.3390/jcs5010024.
- [39] D.R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Paraninfo Thomson Learning, Madrid, 2001.
- [40] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: An introduction*, 8th ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2010.
- [41] S.N. Bhattacharya, R.K. Gupta, M.R. Kamal, *Polymeric Nanocomposites*, Hanser, Munich, 2007. doi:10.3139/9783446418523.fm.
- [42] D.S. Chaudhary, R. Prasad, R.K. Gupta, S.N. Bhattacharya, Morphological Influence on Mechanical Characterization of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer – Clay Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 45 (2005) 889–897. doi:10.1002/pen.20349.
- [43] L. Du, B. Qu, Y. Meng, Q. Zhu, Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 913–918. doi:10.1016/j.compscitech.2005.08.012.
- [44] S.Y. Fu, X.Q. Feng, B. Lauke, Y.W. Mai, Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites, *Compos. Part B Eng.* 39 (2008) 933–961. doi:10.1016/j.compositesb.2008.01.002.
- [45] D.S. Craveiro, M.A.R. Loja, An assessment of thick nanocomposite plates' behavior under the influence of carbon nanotubes agglomeration, *J. Compos. Sci.* 5 (2021) 1–32. doi:10.3390/jcs5020041.
- [46] M.S. Kim, J. Yan, K.M. Kang, K.H. Joo, Y.J. Kang, S.H. Ahn, Soundproofing ability and mechanical properties of polypropylene/exfoliated graphite nanoplatelet/carbon nanotube

- (PP/xGnP/CNT) composite, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 14 (2013) 1087–1092. doi:10.1007/s12541-013-0146-3.
- [47] G. Zamfirova, V. Gaydarov, R. Benavente, M.L. Cerrada, J.M. Pereña, Microhardness Investigation of Different Types of Polypropylene and Its Blends with Ethylene-Octene Copolymers, 20th Congr. Chem. Technol. Maced. (2008) PPM-14-E.
- [48] G. Zamfirova, A. Dimitrova, Some methodological contributions to the Vickers microhardness technique, *Polym. Test.* 19 (2000) 533–542. doi:10.1016/S0142-9418(99)00023-9.
- [49] W.F. Gale, T.C. Totemeir, *Smithells Metals Reference Book*, 8th ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, The Netherlands, 2004. doi:10.1055/s-0035-1561328.
- [50] V. Lorenzo, J.M. Pereña, J.G. Fatou, Vickers microhardness related to mechanical properties of polypropylene, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (1989) 1455–1457. doi:10.1007/BF00720222.
- [51] F.J. Baltá Calleja, S. Fakirov, *Microhardness of Polymers*, Cambridge University Press, New York, 2000. doi:10.1017/cbo9780511565021.
- [52] M.A. Meyers, K.K. Chawla, *Mechanical behavior of materials*, 2nd ed., Cambridge University Press, New York, 2009.



LDHs EN LA REACCIÓN DE METANACIÓN DE CO₂

V. 1. INTRODUCCIÓN

V. 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

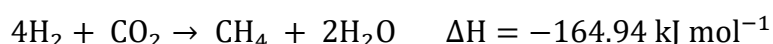
V. 3. TEST CATALÍTICO

V. 4. BIBLIOGRAFÍA

V. 1. INTRODUCCIÓN

Los Hidróxidos Dobles Laminares han demostrado ser de gran interés en el campo de la Catálisis Heterogénea, pudiendo actuar como catalizadores, como precursores de catalizadores o como soportes de la fase activa [1–10]. Esto se debe a sus propiedades físico-químicas y su amplia versatilidad composicional [6,7,11–14]. Aparte de este comportamiento que podríamos denominar “convencional” dentro de la Catálisis Heterogénea, actualmente existe un interés creciente en la autodegradación de los materiales de matriz polimérica, debido a la contaminación que suponen por el amplio periodo de tiempo que conlleva su degradación [15]. De ahí, que actualmente muchos estudios se centren en el carácter catalítico del relleno en la degradación de la matriz polimérica [16–18].

Como se ha indicado en el *Capítulo I.Introducción*, el interés por proteger los recursos y el medio ambiente, junto con la creciente demanda energética, ha hecho que se desarrollen metodologías para transformar los gases de efecto invernadero en productos de valor añadido. En este concepto se basa la denominada **Química C1**, que utiliza compuestos que contienen un átomo de carbono, como CO, CO₂, CH₄ y CH₃OH, para producir compuestos con valor añadido o combustibles [19–21]. Dentro de este grupo, el metano juega un papel importante, habiéndose desarrollado diferentes metodologías para su producción como gas de síntesis, además de las metodologías que lo emplean como reactivo para su transformación en productos de interés añadido. Entre las metodologías de gas de síntesis, la reacción de Sabatier de hidrogenación de CO₂ a CH₄ constituye un proceso importante en la tecnología “power to gas” (PtG), además de constituir un almacenamiento de energía renovable [22].



Esta reacción de hidrogenación es muy exotérmica, está termodinámicamente favorecida a baja temperatura y alta presión y la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura [23]. El éxito de este proceso depende de una combinación de la actividad del catalizador y la selectividad a baja temperatura, además de la gestión del calor [24]. En este ámbito, los catalizadores derivados de compuestos tipo hidrotalcita de NiAl, preparados por coprecipitación y su posterior calcinación, han demostrado ser más activos y estables que los catalizadores impregnados comerciales, ya que presentan una alta dispersión y estabilidad de las partículas de Ni⁰, incluso con altas cargas de Ni [25–27]. Además, el uso de precursores de compuestos tipo hidrotalcita promovidos por cationes de elementos de tierras raras, como La o Ce, cambia la

interacción del catalizador en función del método de preparación y la carga del elemento de las tierras raras [19,28,29]. En este contexto, Ho et al. [30] han estudiado el efecto del La en un catalizador de Ni-La₂O₃-Al₂O₃ preparado por coprecipitación y posterior calcinación y reducción a 600 °C de un compuesto tipo hidrotalcita de NiLaAl-HT (Ni/La/Al = 70/5/25 en relación molar); además, han comparado su comportamiento catalítico con el de catalizadores conteniendo Y y Ce, preparados de igual forma y manteniendo la misma relación molar. Así, pudieron observar que tanto el tamaño de cristal de NiO_x, como las propiedades básicas y la actividad catalítica, se ven modificados por la incorporación de elementos de tierras raras. El catalizador con La presenta una mayor actividad catalítica a baja temperatura y alta velocidad espacial; además, presenta una alta producción de CH₄ y una alta estabilidad. Estudios mediante DRIFTS *in situ* y la caracterización de los catalizadores después de su uso, confirmaron que la mejora en el rendimiento está relacionada con la activación del CO₂ a través de una combinación de mecanismos disociativos y asociativos sobre las nanopartículas de Ni y los sitios básicos de la matriz de La₂O₃-Al₂O₃.

La velocidad de precipitación y la formación de aglomerados influye en el tamaño de cristal del metal y en el rendimiento catalítico. En la bibliografía se encuentran estudios del efecto que tiene el agente de precipitación en catalizadores de Ni-Fe-Al₂O₃ aplicados en la reacción de metanación. Hwang et al. [19,31] emplearon como agentes precipitantes NaOH, NH_{3aq}, Na₂CO₃ y (NH₄)₂CO₃, demostrando que la velocidad de precipitación es diferente en función del compuesto empleado, y donde los medios de precipitación basados en Na⁺ conducen a una velocidad de precipitación mayor que los basados en NH₄⁺. El tamaño de cristal varía en el sentido: NiFeAl-NaOH > NiFeAl-NH_{3aq} > NiFeAl-Na₂CO₃ > NiFeAl-(NH₄)₂CO₃. En cuanto al rendimiento catalítico, aumenta en el sentido: NiFeAl-NaOH < NiFeAl-NH_{3aq} < NiFeAl-Na₂CO₃ < NiFeAl-(NH₄)₂CO₃.

En este Capítulo se exponen los resultados obtenidos durante la estancia de investigación del autor en el Departamento de Química Industrial "Tosso Montanari" de la Universidad de Bolonia. Durante esta estancia se ha aplicado la metodología de síntesis descrita en capítulos anteriores, utilizando como agente de precipitación dimetilamina (DMA) [32] para preparar catalizadores de Ni-Al₂O₃, Ni-La₂O₃-Al₂O₃ y Ni-Ce₂O₃-Al₂O₃ que posteriormente han sido aplicados en la reacción de metanación. Se trata de estudiar el efecto del agente precipitante sobre el rendimiento catalítico de los catalizadores frente a los ya estudiados por Ho et al. [30], quien empleaba NaOH como agente precipitante. El objetivo es lograr una mayor dispersión de los óxidos de Al, La y Ce y la formación de nanopartículas de Ni⁰ altamente dispersas y estables, que permitan una mejor interacción del catalizador con los reactivos en la metanación de CO₂. Así, se

estudiaron los catalizadores sintetizados en la producción de CH₄, atendiendo tanto a la conversión como a la selectividad frente a la formación de productos secundarios.

V. 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En este apartado se comentarán los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores de Ni-Al₂O₃, Ni-La₂O₃-Al₂O₃ y Ni-Ce₂O₃-Al₂O₃ cuya preparación se ha descrito en el *Apartado II.2.5. del Capítulo II* de esta Memoria.

V.2.1. Análisis químico elemental

Los resultados del análisis químico elemental para las muestras preparadas en los diferentes medios de precipitación y con los distintos post-tratamientos hidrotermales, se incluyen en la **Tabla V.1**. En esta tabla también se incluyen los valores calculados para la relación molar M²⁺/M³⁺, donde, para las muestras que incorporan elementos de tierras raras, el porcentaje molar de M³⁺ es la suma del porcentaje molar de Al³⁺ y el porcentaje molar de Ce³⁺ o La³⁺, según corresponda. A partir del análisis elemental de los cationes que componen el catalizador, se han calculado las fracciones molares de cada uno de ellos para determinar la fórmula química de cada uno de los LDHs precursores, asumiendo la fórmula química general [Ni_{1-y-x}X_yAl_x(OH)₂](CO₃)_{x/2} · n(H₂O), donde X es Ce o La. El contenido en agua se ha calculado a partir de las curvas TG (**Tabla V.4**).

Tabla V.1. Resultados del análisis químico elemental y fórmulas químicas de los LDHs precursores de catalizadores. (X = Ce o La)

Muestra	Ni ^a	X ^a	Al ^a	M(II)/M(III) ^b	Fórmula
NiAl-DMA	37.74	-	8.38	2.07	[Ni _{0.68} Al _{0.32} (OH) ₂](CO ₃) _{0.16} · 0.99 H ₂ O
NiCeAl-DMA	36.69	3.66	6.67	2.29	[Ni _{0.70} Ce _{0.03} Al _{0.27} (OH) ₂](CO ₃) _{0.15} · 1.04 H ₂ O
NiLaAl-DMA	35.02	5.79	6.29	2.17	[Ni _{0.68} La _{0.05} Al _{0.27} (OH) ₂](CO ₃) _{0.16} · 1.05 H ₂ O

^a Porcentaje en masa

^b Relación molar

A partir de los valores recogidos en la tabla anterior, se puede observar cómo la relación molar M²⁺/M³⁺ obtenida (teóricamente debería ser 2.33) es menor con respecto a la cantidad empleada en la mezcla de reacción. Solamente la muestra que contiene Ce presenta un valor muy

próximo a dicha relación molar, con una pequeña desviación (<2%). La menor relación se encuentra para la muestra NiAl-DMA. Esta desviación con respecto a la relación molar teórica se debe probablemente a una precipitación incompleta del Ni, del cual podría quedar una mínima parte en la disolución del medio de precipitación y eliminarse en el proceso de lavado.

Cabe destacar cómo para la muestra NiCeAl-DMA se encuentra un contenido en Ce menor al empleado en la mezcla de reacción, lo que podría tener la misma explicación que en el caso del Ni. Sin embargo, la relación molar deseada se mantiene por la incorporación de una mayor cantidad de Al en la estructura. En el caso de la muestra NiLaAl-DMA, se puede observar la precipitación completa del La empleado en la mezcla de reacción.

En el cálculo de las fórmulas químicas, el contenido en anión carbonato se ha calculado a partir de la relación molar $M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})$ y teniendo en cuenta que se trata un anión divalente. Se asume asimismo que el carbonato es el único anión interlamina neutralizando el exceso de carga positiva de las láminas, dados los resultados de espectroscopía FT-IR que se comentarán posteriormente.

Por otra parte, se puede observar cómo las muestras que incorporan Ce o La en su composición presentan una cantidad de agua ligeramente mayor con respecto a la muestra NiAl-DMA.

V.2.2. Difracción de rayos X en polvo (PXRD)

En la *Figura V.1* se incluyen los difractogramas de las muestras precursoras de los catalizadores que se utilizarán en la reacción de metanación. Como se ha indicado, las muestras fueron preparadas por el método de coprecipitación empleando DMA como agente precipitante. Las posiciones y las intensidades relativas de los picos de difracción registrados en los diagramas de PXRD revelan la estructura laminar de los sólidos preparados, característica de un ordenamiento del politipo 3R de los sólidos con estructura tipo hidrotalcita [33]. En todos los casos, el pico de difracción más intenso se registra a una posición próxima a 11.6° (2θ), y se atribuye a la difracción por los planos (003) de la estructura cristalina, que corresponde con un espaciado de 7.65 Å. Este espaciado coincide con el valor encontrado por Miyata et al. [34] para compuestos con estructura tipo hidrotalcita con anión carbonato ocupando el espacio interlamina. El pico de difracción correspondiente a los planos de difracción (006) se registra a un valor próximo a 23.2° (2θ), con un espaciado de 3.82 Å. En cuanto al pico debido a los planos de difracción (009), cabría

esperar que se encontrase entre 35° y 40° (2θ), no siendo posible su identificación por el solapamiento con otros picos de difracción que aparecen en ese intervalo. Las reflexiones correspondientes a los planos de difracción (110) y (113) se registran a 61.2° (2θ) y 62.5° (2θ), con espaciados de 1.51 Å y 1.48 Å, respectivamente.

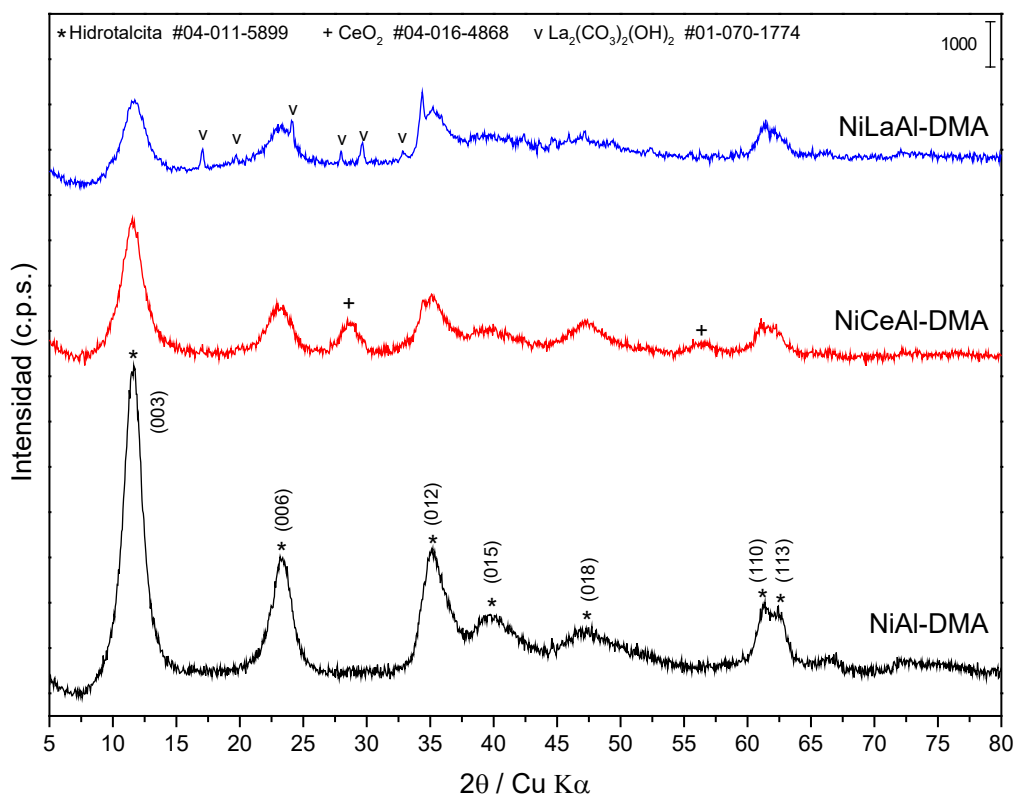


Figura V.1. Diagramas de PXRD de los LDHs precursores de los catalizadores.

Al igual que lo observado por Ho et al [30], la cristalinidad de la fase con estructura tipo hidrotalcita disminuye con la incorporación de elementos de tierras raras. Así, se puede observar cómo los picos de difracción (003) y (006) de las muestras NiCeAl-DMA y NiLaAl-DMA son menos intensos y más anchos que los picos registrados para la muestra NiAl-DMA. Además, los picos de difracción (110) y (113) presentan una menor resolución en las muestras que contienen cationes de estos elementos de las tierras raras, probablemente por un ensanchamiento de los mismos por una menor cristalinidad de estas muestras. Esto hecho se puede explicar también por un menor ordenamiento tanto en la dirección de apilamiento de las láminas como a un menor ordenamiento en el interior de las láminas. Debido al gran tamaño del catión La³⁺ (radio iónico en coordinación octaédrica: 117.2 pm [35]) en comparación con los de Ni²⁺ (83 pm) y Al³⁺ (67.5 pm), es muy probable que la inclusión del mismo en las láminas tipo brucita sólo pueda darse hasta un determinado, pequeño, valor, pues una mayor inclusión desestabilizaría la estructura, por lo que el La³⁺ no incluido en las láminas se segrega en la muestra de NiLaAl-DMA a La₂(CO₃)(OH)₂ [36].

Un hecho similar ocurre en la muestra de NiCeAl-DMA, donde debido al gran tamaño del ion el Ce^{3+} (115 pm) se segrega para formar la fase cubica de CeO_2 después de oxidarse para formar Ce^{4+} (101 pm) [37]. Este fenómeno se ha observado anteriormente en compuestos similares con Y^{3+} (104 pm) [38]. El mayor tamaño de estos iones con respecto a los otros sin duda aumenta la distorsión de la estructura, dando lugar al ensanchamiento de algunos de los picos de difracción.

A partir de los diagramas de difracción de rayos X se pueden determinar los parámetros de red c y a que describen la celda unidad del compuesto con estructura tipo hidrotalcita [33,39,40], cuyos valores se incluyen en la **Tabla V.2**. El cálculo de los parámetros de red de estos compuestos se ha realizado de la misma forma que en el caso de los compuestos con estructura tipo hidrotalcita descritos en el *Capítulo III* de esta Memoria. De igual forma, a partir del valor de FWHM del pico de difracción (003) de la fase tipo hidrotalcita, es posible calcular mediante la ecuación de Scherrer [41,42] el tamaño medio de cristal (D) en la dirección de apilamiento de las láminas (**Tabla V.2**). Las diferencias encontradas en los parámetros de red de las muestras que contienen Ce^{3+} y La^{3+} con respecto a la muestra NiAl-DMA son inferiores al 1% en todos los casos, por lo que puede aceptarse que se encuentran dentro del error experimental. En cuanto al tamaño medio de cristal, se puede observar que para las muestras que contienen Ce^{3+} y La^{3+} , el tamaño medio de cristal disminuye, de forma similar a como lo hace su cristalinidad.

Tabla V.2. Parámetros de red c y a y tamaño medio de cristal D de los LDHs precursores de los catalizadores.

Muestra	c (Å)	a (Å)	D (nm)
NiAl-DMA	22.96	3.028	4.7
NiCeAl-DMA	23.03	3.037	3.9
NiLaAl-DMA	22.73	3.019	3.7

Los difractogramas de PXRD de las muestras calcinadas a 600 °C se incluyen en la *Figura V.2*. En el de la muestra de NiAl-DMA-C600 se puede observar la formación de la fase bunsenita (tipo periclase) del NiO, determinada por comparación de las posiciones y las intensidades relativas de los picos de difracción con la base de datos JCPDS [43]. La ausencia de picos de difracción asociados a la fase Al_2O_3 se debería a la formación de una fase amorfa del Al_2O_3 , de igual forma a lo observado por otros autores para estas temperaturas de calcinación [44,45]; sin embargo, según lo descrito por estos autores, cuando la calcinación se lleva a cabo a temperaturas mayores es posible observar la formación del óxido mixto correspondiente, dando idea de que el Al^{3+} se encuentra disuelto en la fase de NiO [44]. En las muestras que contienen Ce^{3+} o La^{3+} , junto

a la fase de NiO se puede observar la formación de los óxidos de dichos elementos, CeO₂ y La₂O₃, respectivamente. Para todas las muestras el pico de difracción más intenso de la fase de NiO que se atribuye al plano (002) de la estructura cristalina, se registra a una posición próxima a 43.5° (2θ), con un espaciado de 2.09 Å. Al igual que ocurría con los LDHs precursores, la cristalinidad de la fase de NiO se ve reducida cuando se incorporan los cationes de elementos de tierras raras.

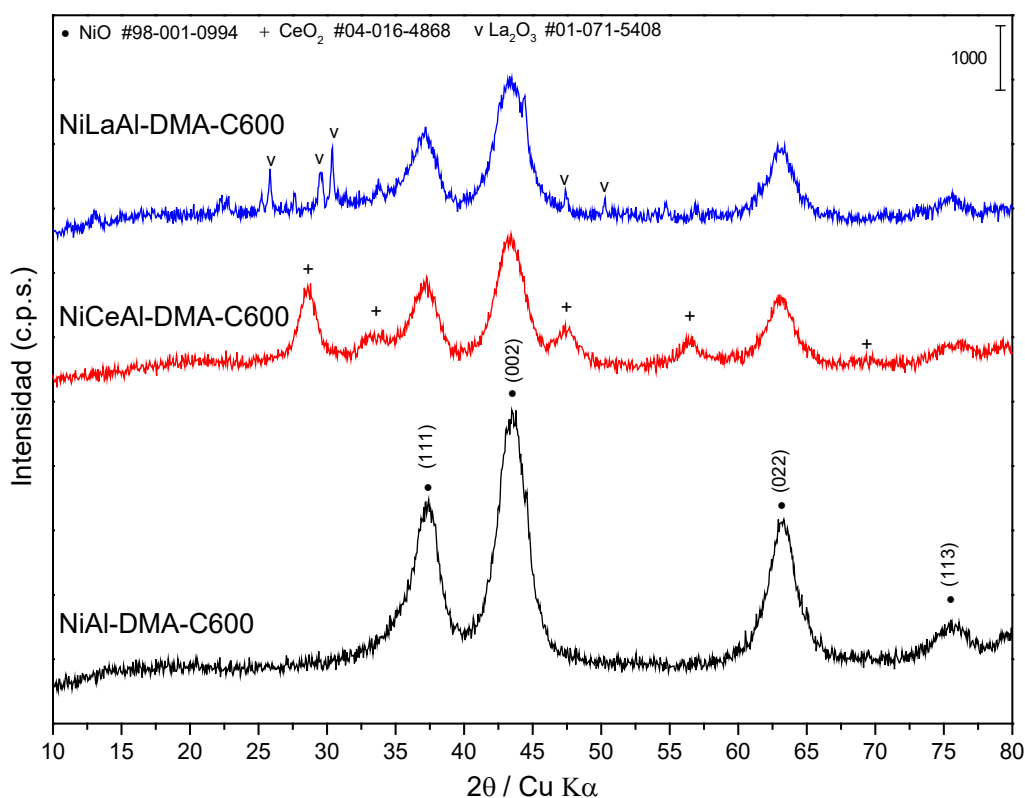


Figura V.2. Diagramas de PXRD de los LDHs calcinados a 600 °C.

En la **Tabla V.3** se incluyen los valores del parámetro de red a que describe la celda unidad de la fase de NiO, con estructura cúbica tipo NaCl, de cada una de las muestras precursoras de catalizadores. Para la muestra NiAl-DMA-C600 se puede observar un valor del parámetro de red a ligeramente menor al reportado en la bibliografía (4.177 Å) [46], disminución que podría deberse a la inserción de cationes Al³⁺ en la red cristalina del NiO, lo que, debido al menor radio iónico del catión Al³⁺ con respecto al catión Ni²⁺, produciría una disminución en las dimensiones de la celda unidad del óxido de níquel [46,47]. Una explicación similar se podría aplicar al valor obtenido para el parámetro de red a de la muestra NiLaAl-DMA-C600, en la cual podría tener lugar la inserción de cationes La³⁺ en la red cristalina del NiO produciendo un aumento en las dimensiones de la celda unidad debido al mayor tamaño del catión La³⁺ (117.2 pm). Para la muestra NiCeAl-DMA-C600 se encuentra un valor del parámetro de red a similar al encontrado en

la bibliografía para el NiO (4.177 Å) [46], por lo que *a priori* no se podría pensar en la inserción de cationes Ce³⁺ (115 pm) en la red cristalina del NiO.

A partir del valor de FWHM del pico de difracción correspondiente al plano (002), se ha calculado el tamaño medio de cristal (D) mediante la ecuación de Scherrer [41,42]; los valores calculados se incluyen en la **Tabla V.3**. Se observa que, para las tres muestras estudiadas, la fase de NiO presenta un tamaño de cristal próximo a 3.7 nm. En vista de estos tamaños de cristal, se puede afirmar que los catalizadores están formados por óxidos mixtos nanocristalinos de Ni y Al. El uso de DMA como agente de precipitación conduce a un tamaño de cristal de NiO menor al encontrado para los precursores de catalizadores preparados con NaOH como agente de precipitación [30], que no se ve modificado por la segregación de los óxidos de Ce y La, obteniéndose tamaños de cristal bastante parecidos en las tres muestras estudiadas.

Tabla V.3. Parámetro de red a y tamaño medio de cristal (D) de la fase NiO de los precursores de los catalizadores calcinados a 600 °C.

Muestra	a (Å)	D (nm)
NiAl-DMA-C600	4.168	3.7
NiCeAl-DMA-C600	4.178	3.8
NiLaAl-DMA-C600	4.186	3.6

La fase activa de Ni⁰ se obtiene a partir de la reducción *in situ* en el reactor donde se lleva a cabo la reacción de hidrogenación de CO₂, por lo que el estudio del catalizador reducido se realiza *ex situ* después de haber sido empleado en la reacción catalizada. En la *Figura V.3* se incluyen los difractogramas de PXRD de las muestras después de haber sido empleadas en la reacción de metanación. En todas ellas se puede identificar la fase de Ni metal, para la que el pico más intenso se registra a 44.4° (2 θ), que se atribuye al plano (111) de la estructura cristalina, con un espaciado de 2.04 Å. El pico de difracción que se atribuye al plano (002) del Ni metal se registra a 51.6° (2 θ), con un espaciado de 1.77 Å. Además, para las muestras con Ce y La, se puede observar la presencia de picos correspondientes a las fases cristalinas de los óxidos correspondientes. Una vez más, a partir de las intensidades relativas de los picos de difracción, se puede observar cómo la muestra NiAl-DMA-usado es más cristalina que las muestras que contienen Ce y La. No obstante, en todos los casos se obtienen picos de difracción poco intensos.

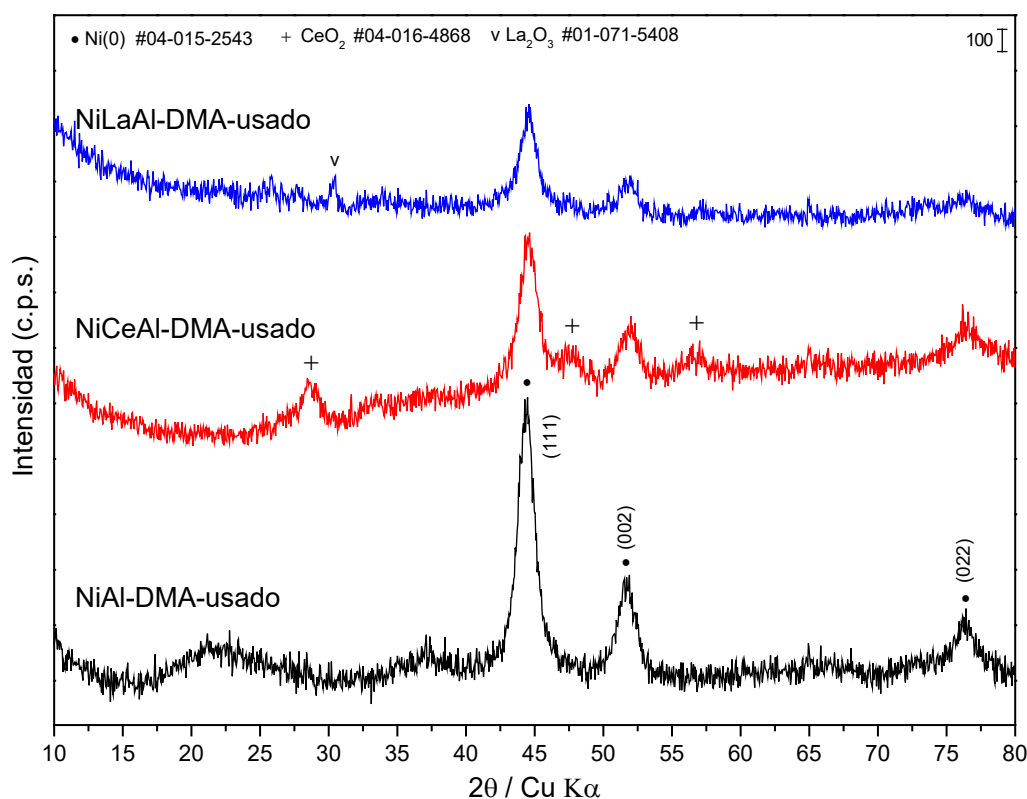


Figura V.3. Diagramas de PXR D de los catalizadores después de ser usados en la reacción de metanación.

Los valores de tamaño de cristal de la fase activa de Ni metal para cada una de las muestras se incluyen en la **Tabla V.4**. Debe señalarse que, mientras que para los LDH, al poseer estructura anisotrópica, el tamaño del cristal es dependiente de la dirección en que se mida (en el presente trabajo se ha elegido la dirección z, dado que es la dirección a lo largo de la cual el ordenamiento es mejor), tanto en el caso del NiO como del Ni, al poseer estructuras isotrópicas (cúbica centrada en las caras en ambos casos) el tamaño es independiente de la dirección cartesiana en que se mida. Se puede observar cómo el tamaño de cristal aumenta cuando el catalizador está promovido con cationes de Ce³⁺ y La³⁺, con un comportamiento inverso al que se observaba en los tamaños de cristal de los LDHs.

Tabla V.4. Parámetro de red a y tamaño medio de cristal (D) de la fase activa de Ni metal obtenida por la reducción los precursores de los catalizadores calcinados y después de su uso en la reacción de metanación.

Muestra	a (Å)	D (nm)
NiAl-DMA-usado	3.537	5.5
NiCeAl-DMA-usado	3.531	5.7
NiLaAl-DMA-usado	3.533	6.1

V.2.3. Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR de los LDHs precursores de catalizadores se incluyen en la Figura V.4. Estos espectros presentan las bandas características de los compuestos tipo hidrotalcita con carbonato como anión interlaminar. Se puede observar una banda ancha en torno a 3440 cm^{-1} debida a los modos de vibración de *stretching* de los grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita y de las moléculas de agua presentes en el espacio interlaminar. La anchura de esta banda es causada por la diferente fortaleza de los enlaces O-H debido a la formación de los múltiples enlaces de hidrógeno entre los grupos OH entre sí y con las moléculas de H_2O . Además, se registra una banda a 1630 cm^{-1} debida al modo de vibración de *bending*, o de deformación angular, de las moléculas de agua del espacio interlaminar [48].

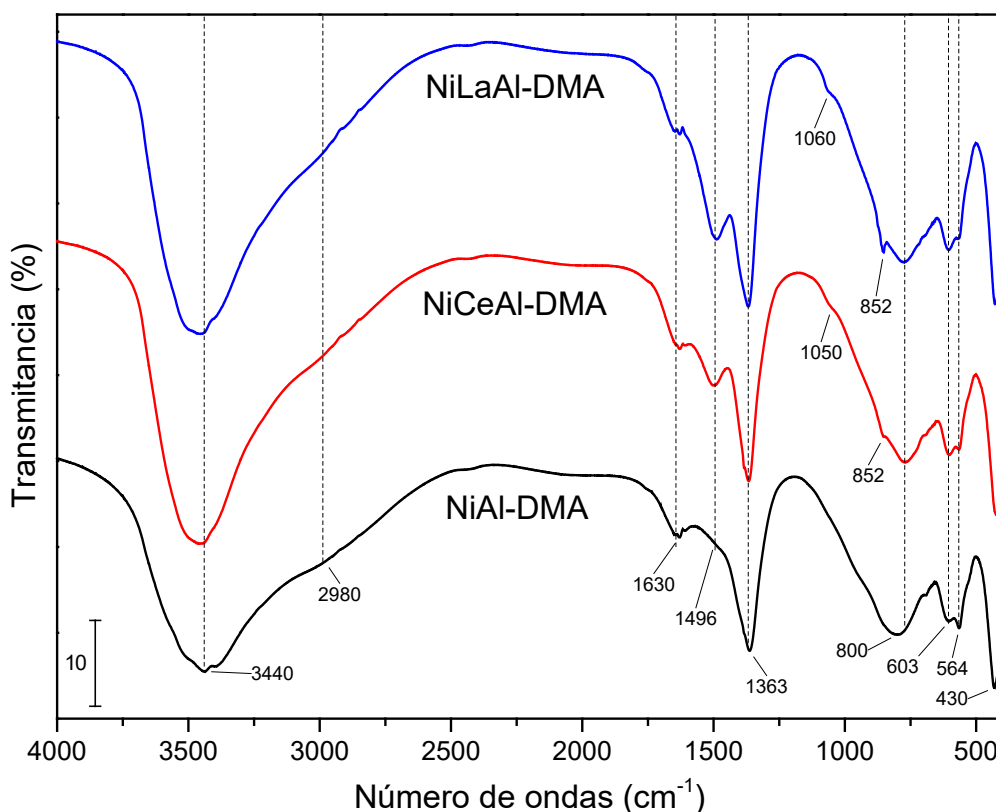


Figura V.4. Espectros FT-IR de los LDHs precursores de catalizadores.

En la banda ancha centrada a 3440 cm^{-1} se puede observar un hombro en torno a 2980 cm^{-1} que se debe a la interacción por enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y los aniones carbonato del espacio interlaminar [44,49–51], siendo este hombro más evidente en el espectro de la banda sin cationes lantánidos. También se pueden observar tres bandas debidas a modos de vibración del anión carbonato con simetría D_{3h} . Estas bandas se registran a números de ondas menores que para el anión libre [48], debido a las restricciones de movimiento por la

interacción del anión con los grupos hidroxilo de las láminas tipo brucita y las moléculas de agua interlaminares. Así, se registran las bandas a 1363 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ y 603 cm⁻¹ que se atribuyen a los modos de vibración de *stretching* antisimétrico $\nu_3(E')$, *bending* fuera del plano $\nu_2(A_2'')$ y *bending* angular $\nu_4(E')$, respectivamente [48]. Generalmente la banda asociada al modo $\nu_3(E')$ se registra como una banda ancha y asimétrica, que incluso puede escindirse en dos bandas. Este desdoblamiento se debe a la interacción de los aniones carbonato con las moléculas de agua que también ocupan el espacio interlaminar, lo que conlleva una pérdida en la libertad de movimiento y como resultado un decrecimiento en la simetría del anión carbonato, pasando de una simetría D_{3h} a una simetría C_{2v}, e incluso C_s [48,52,53]. Por ello, en los espectros de los LDHs precursores de catalizadores promovidos con Ce y La (*Figura V.4*) se puede observar la banda a 1496 cm⁻¹ a causa de dicho desdoblamiento. Esta disminución de la simetría conlleva también la activación del modo $\nu_1(A_1')$ originalmente prohibido para una simetría D_{3h}, pero permitido tanto para C_{2v} como para C_s, siendo este modo vibracional el responsable del hombro muy débil que se puede identificar en torno a 1050 cm⁻¹ en los espectros de las muestras que contienen los cationes de las tierras raras.

Por otra parte, en la región de bajo número de ondas (por debajo de 1000 cm⁻¹) se registran las bandas correspondientes a los modos de vibración de *stretching* de Metal-O y *bending* Metal-OH. Así, es posible observar las bandas a 564 cm⁻¹ y 430 cm⁻¹ debidas a los modos de vibración de Ni-OH y Al-OH, respectivamente [54]. En los espectros FT-IR de los LDHs promovidos con elementos de tierras raras, se puede observar una banda a 852 cm⁻¹ debida a los modos de vibración de *stretching* de los enlaces Ce-O y La-O [55,56].

A primera vista, no se observan en los espectros FT-IR de las muestras sintetizadas ninguna de las bandas características de la DMA, lo que indicaría un correcto lavado de los sólidos obtenidos.

V.2.4. Análisis térmicos TG y DTA

En la *Figura V.5* se incluyen las curvas termogravimétricas de los LDHs precursores de los catalizadores, junto con las curvas de DTA. Todas las muestras presentan un comportamiento similar. Por debajo de 230 °C tienen lugar de forma sucesiva y superpuesta las dos primeras etapas de descomposición (eliminación de agua adsorbida y de agua interlaminar), lo que dificulta su diferenciación, cuyos correspondientes efectos endotérmicos se identifican perfectamente en

las curvas de DTA, en las que el primer efecto aparece, a su vez, desdoblado. Entre 230 y 400 °C tienen lugar los dos últimos procesos de descomposición (deshidroxilación de las láminas y descarbonatación) del compuesto laminar. Al igual que en la etapa inicial, estos procesos ocurren prácticamente de forma simultánea, dificultando la diferenciación entre ambos. Como se puede observar en las curvas de DTA, dichos procesos se registran como un único pico endotérmico. Solo en la muestra que contiene La, se puede observar un tercer proceso de descomposición a temperaturas comprendidas entre 350 y 500 °C. Este proceso podría deberse a la descomposición de la fase de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, donde el anión carbonato estaría formando enlaces más fuertes, lo que dificultaría el proceso de descarbonatación, siendo necesaria una mayor temperatura para su descomposición. Al igual que los procesos de descomposición anteriores, esta tercera etapa corresponde a un proceso de carácter endotérmico.

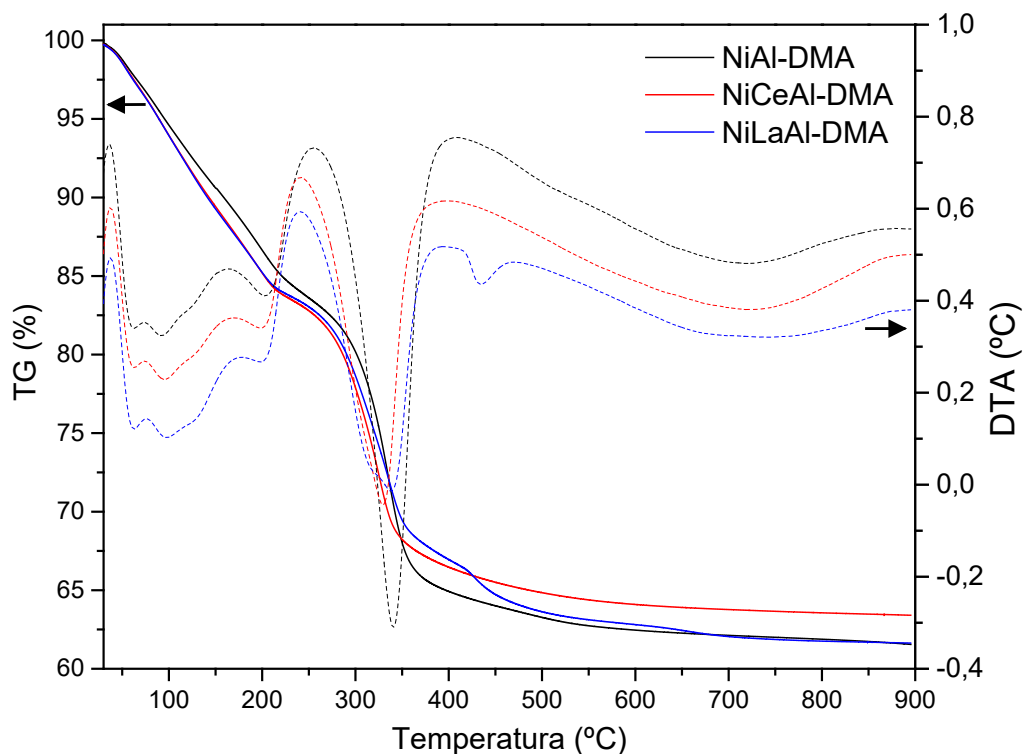


Figura V.5. Curvas de TG y DTA de los LDHs precursores de catalizadores.

A partir de las curvas TG, se puede calcular la pérdida de masa total y, por consiguiente, el residuo tras el proceso de descomposición (**Tabla V.5**), que es de 62-64% de la masa inicial de muestra. Como se puede observar, la muestra con Ce presenta una pérdida de masa ligeramente menor, de aproximadamente un 2% de diferencia con respecto a los otros precursores de catalizadores. Esta diferencia podría ser atribuible a la presencia de CeO_2 , que ha sido identificado por PXRD, segregado durante el proceso de coprecipitación. En la muestra con La también se observa por PXRD la segregación de una fase de $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, *Figura V.1*; sin embargo, no se

observa una menor pérdida de masa debido al proceso de descomposición de esta segunda fase, con evolución de CO₂, vapor de agua y el La₂O₃. En la **Tabla V.5** también se incluyen el número de moléculas de agua por fórmula química (n), calculado a partir de la primera etapa de descomposición de los LDHs, y utilizadas para la completa determinación de la fórmula química. Como se puede observar, el contenido en agua es prácticamente el mismo en las tres muestras.

Tabla V.5. Pérdida de masa total y cálculo de las moléculas de agua por fórmula química de los LDHs precursores de los catalizadores.

Muestra	Pérdida de masa (%)	Moléculas de H ₂ O por fórmula química (n)
NiAl-DMA	38.5	0.99
NiCeAl-DMA	36.6	1.04
NiLaAl-DMA	38.4	1.05

V.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

La temperatura de reducción de la fase activa de níquel se determinó por ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) en atmósfera de H₂. En la *Figura V.6* se incluyen las curvas de consumo de H₂ en el proceso de reducción de las muestras estudiadas, a medida que aumenta la temperatura. La calcinación de los LDHs precursores a 600 °C genera la fase de NiO, identificada por PXRD, que posteriormente se reduce en el intervalo de 450 a 850 °C, con un perfil de reducción amplio y asimétrico, probablemente debido a la presencia de Al³⁺ [57]. Además, el perfil del pico de reducción depende de la morfología de las partículas, de forma que un pico ancho y asimétrico suele deberse a una distribución las partículas de NiO muy amplia, con partículas grandes y pequeñas. El tamaño de las partículas afecta a la temperatura de reducción, especialmente por la facilidad o no de evolución del vapor de agua formado [58]. La temperatura de reducción depende de los parámetros (masa de sólido a reducir, velocidad de calentamiento, concentración de H₂ en el gas reductor) del experimento de H₂-TPR, así como de la temperatura de calcinación y del proceso de síntesis de los LDHs precursores [30,59,60]. Para la muestra NiAl-DMA-C600, el máximo consumo de H₂ se encuentra a una temperatura de 775 °C, temperatura a la cual el proceso de reducción es mayor. Cuando se emplea DMA como agente precipitante, este proceso ocurre a una temperatura superior que cuando el catalizador se obtiene por el método clásico, empleando NaOH como agente precipitante, para el cual el máximo consumo de H₂ se

encuentra a 748 °C [30]. La presencia de los óxidos de Ce y La en el óxido mixto favorece la reducibilidad de las especies de Ni, de forma que el proceso tiene lugar a temperaturas ligeramente inferiores, a 761 °C en presencia de CeO₂ y a 750 °C en presencia de La₂O₃. Según Iida y Shimada [61], la reducción con hidrógeno del óxido metálico está impulsada por la introducción de otro óxido con una entalpía de formación mayor que la del óxido en cuestión, y estaría retrasada por la introducción de un óxido con una entalpía de formación menor. De esta forma se podría explicar la disminución en la temperatura de reducción del NiO, cuya entalpía de formación a 25 °C (298.15 K) es -239.7 KJ/mol [62], cuando se lleva a cabo en presencia de CeO₂ y La₂O₃ con valores de entalpía de formación mayores, -1090.4 KJ/mol y -1791.6 KJ/mol, respectivamente [63].

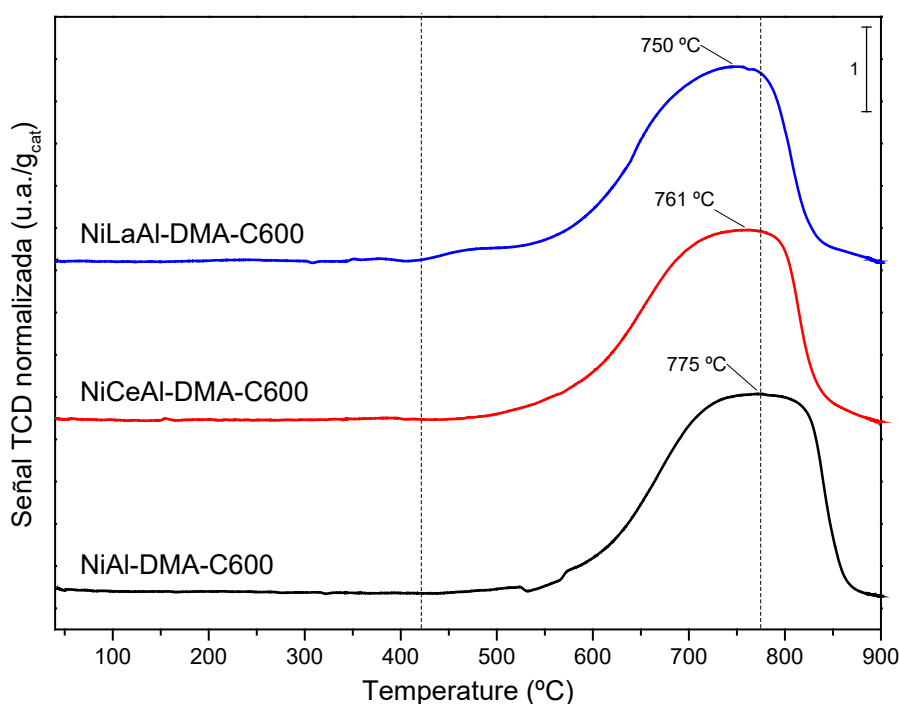


Figura V.6. Curvas de H₂-TPR de los catalizadores.

Según datos de la bibliografía, cuando se aumenta excesivamente la temperatura de reducción tiene lugar la desactivación del catalizador, de forma que cuando la reducción se realiza a 650 °C, la actividad catalítica se ve reducida debido a la sinterización de las partículas de Ni⁰ [59,64–67]. Por ello, en este trabajo el proceso de reducción del catalizador *in situ* en el reactor se llevó a cabo a 600 °C en una corriente de H₂/N₂ en proporción 1:1 (v/v). Aunque a esta temperatura la reducción apenas está comenzando, el proceso de reducción en el reactor se mantiene durante 2 h, permitiendo la completa reducción del catalizador tal y como se puede observar a partir de los difractogramas de PXRD (Figura V.3) del catalizador después de su utilización en la reacción de metanación.

V.2.6. Área superficial y porosidad

Las propiedades texturales de los catalizadores han sido estudiadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C (77.15 K). Las correspondientes isotermas se incluyen en la *Figura V.7*, donde se puede observar cómo la isoterma registrada para la muestra NiAl-DMA-C600 es claramente diferente de las isotermas registradas para las muestras que contienen Ce y La. La isoterma de la muestra NiAl-DMA-C600 corresponde al tipo IV según la clasificación de la IUPAC [68,69]. Las isotermas de tipo IV son típicas de materiales mesoporosos, donde el rasgo más característico es el bucle de histéresis, que está asociado a la condensación en los poros. A altos valores de P/P_0 se alcanza un límite de adsorción, dando lugar a una meseta en la isoterma, lo que indica un llenado completo de los poros. La parte inicial de la isoterma tipo IV se puede atribuir a la adsorción monocapa-multicapa [70]. El bucle de histéresis que se observa en el proceso de desorción corresponde al tipo H1 según la clasificación de la IUPAC [68,70], generalmente asociado con materiales porosos con poros de tipo cilíndrico bien definidos o con aglomerados compactos de esferas uniformes. En el caso de las muestras de los precursores de catalizadores que contienen Ce y La las isotermas corresponden al tipo II según la clasificación de la IUPAC [68,69], característico de la adsorción en materiales no porosos o mesoporosos, donde puede ocurrir la adsorción sin restricciones monocapa-multicapa. Además, las isotermas de ambas muestras presentan un ciclo de histéresis, que corresponde al tipo H3 según la clasificación de la IUPAC [68,70], cuya presencia indica que la adsorción tiene lugar en poros con forma de hendidura formados por partículas en forma de láminas.

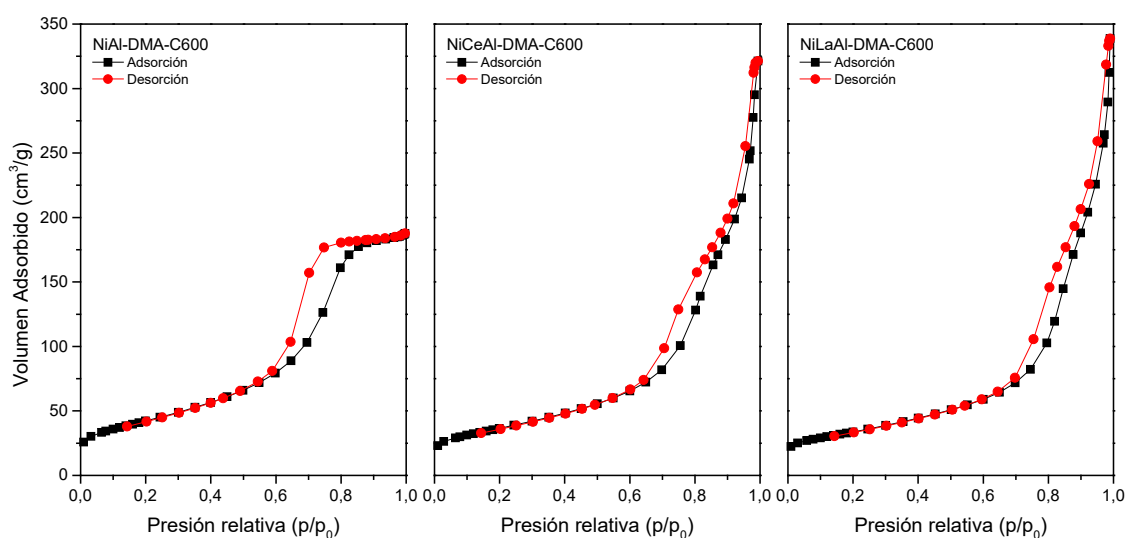


Figura V.7. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores.

A partir de las curvas de distribución del tamaño de poro determinadas por el método BJH (Figura V.8) se puede confirmar la presencia de poros de pequeño tamaño, con tamaños inferiores a 15 nm. El catalizador NiAl-DMA-C600 presenta una distribución de volumen de poros homogénea con un diámetro medio de 5.6 nm, mientras que los catalizadores promovidos con Ce y La presentan distribuciones más amplias, con diámetro medio de poro de 11.3 y 13.1 nm, respectivamente. Así, mientras que la muestra NiAl-DMA-C600 presenta una distribución estrecha y simétrica, para las muestras NiCeAl-DMA-C600 y NiLaAl-DMA-C600 el diámetro medio no se corresponde con aquél que tiene un mayor volumen de poros, debido a la amplitud y asimetría de la distribución de tamaño de poros. Para la muestra NiCeAl-DMA-C600 el mayor volumen de poros se encuentra para aquellos con un diámetro de 7.3 nm. En el caso de la muestra NiLaAl-DMA-C600 no se aprecia un valor máximo de pico único, encontrándose dos valores de tamaño de poro como los que presentan un volumen de poros mayoritario; por tanto, el mayor volumen de poros se encuentra entre 7.3 y 9.1 nm de diámetro de poro.

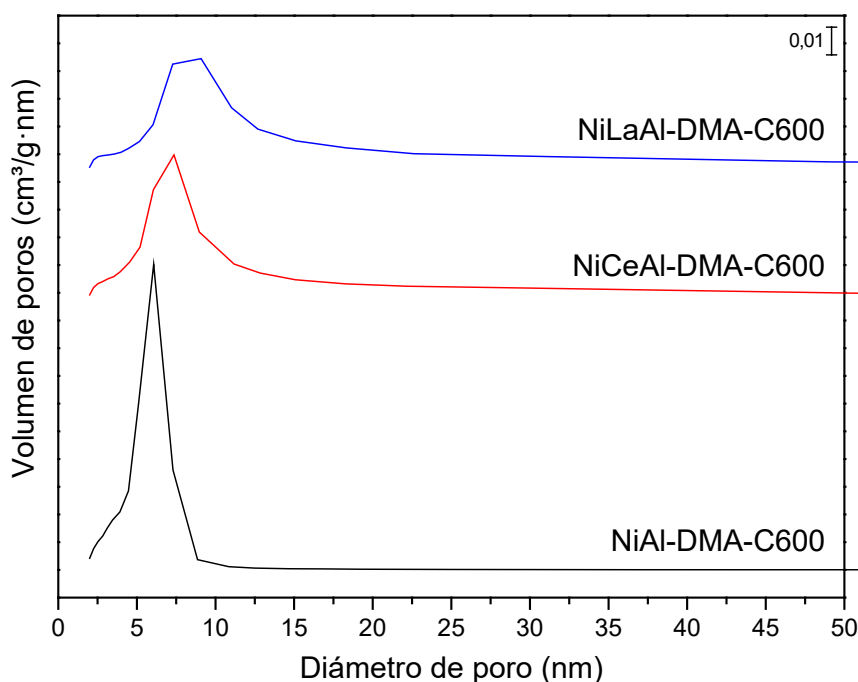


Figura V.8. Distribución BJH del tamaño de poro.

En la **Tabla V.6** se incluyen los valores de SSA, calculados por el método BET (S_{BET}) [70,71], junto con el volumen de poros (V_P) y el diámetro medio de poro, este último calculado por el método BJH [70,72]. Se puede observar cómo los catalizadores que incorporan los óxidos de Ce y La presentan menores valores de área superficial BET frente al catalizador de NiAl. A diferencia de lo reportado por Ho et al. [30] para catalizadores preparados utilizando NaOH como

agente precipitante, cuando se emplea DMA como agente precipitante el área superficial disminuye al incorporar elementos de tierras raras. Esta diferencia en las áreas superficiales se explica por la formación de diferentes tipos de poros en la muestra a causa de la segregación de CeO₂ y La₂O₃. Tal y como se puede observar en la **Tabla V.6**, el volumen de poros y el diámetro medio de poro aumentan cuando se incorpora Ce en el catalizador, y más todavía cuando se incorpora La.

Tabla V.6. Área superficial específica BET, volumen de poros y diámetro medio de poro BJH de los catalizadores.

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poros (mm ³ /g)	Diámetro medio de poro por desorción BJH (nm)
NiAl-DMA-C600	152	289	5.6
NiCeAl-DMA-C600	131	456	11.3
NiLaAl-DMA-C600	120	483	13.1

V. 3. TEST CATALÍTICO

Una vez sintetizados y caracterizados los catalizadores, se han aplicado en la reacción de hidrogenación de CO₂ de Sabatier. En la *Figura V.9* se incluyen las curvas de conversión de CO₂ junto con las curvas de selectividad a CH₄ y CO para cada uno de los catalizadores estudiados en este trabajo. Se pueden observar pequeñas diferencias entre las curvas catalíticas de los distintos catalizadores, sobre todo a temperaturas superiores a 300 °C. La conversión máxima (y la temperatura del horno para alcanzarla) se considera que depende del catalizador; el catalizador NiAl-DMA-C600 es el más activo, seguido por los catalizadores NiCeAl-DMA-C600 y NiLaAl-DMA-C600, excepto a una temperatura de 275 °C. A partir de 275 °C los catalizadores NiAl-DMA-C600 y NiCeAl-DMA-C600 tienen conversiones prácticamente idénticas, siendo ligeramente superiores (en torno a 2 - 4%) a la que presenta el catalizador NiLaAl-DMA-C600.

A diferencia de lo observado por Ho et al. [30] con catalizadores preparados utilizando NaOH como agente precipitante, cuando se emplea DMA como agente precipitante en la síntesis del catalizador de NiAl se consigue una mayor actividad catalítica. Así, cuando la reacción de metanación se lleva a cabo a 275 °C se consigue una conversión de CO₂ del 60% con una selectividad en la formación de CH₄ del 95%. Este hecho se puede deber a la formación de cristales de Ni⁰ menores que los obtenidos por el método clásico, en el cual se obtenían cristales

con un tamaño medio de 6.3 nm [30], mientras que cuando se emplea DMA como agente precipitante en los precursores de los catalizadores, se obtiene un tamaño medio de 5.5 nm para los cristales de Ni⁰, **Tabla V.4**.

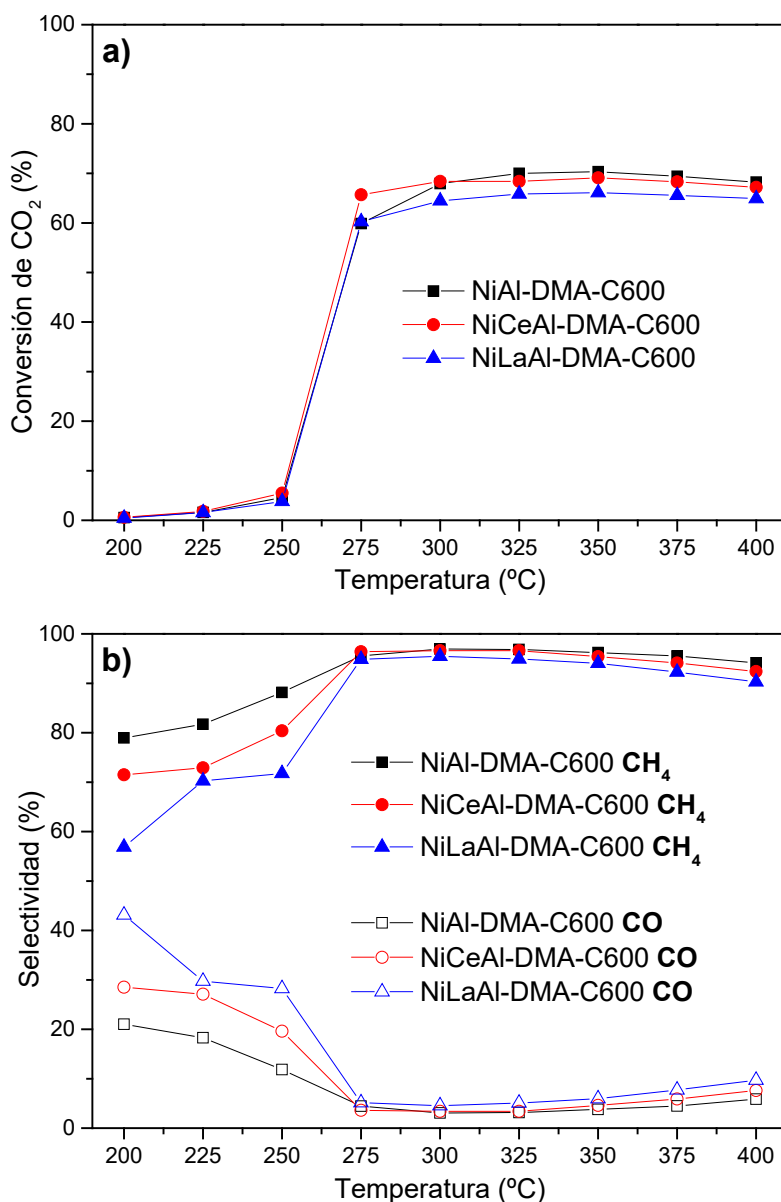


Figura V.9. Curvas de a) conversión de CO₂ y b) selectividad a CH₄ y CO de los catalizadores estudiados en una corriente de 240 mL min⁻¹, CO₂/H₂/N₂ = 1/4/1 v/v, 30 mg de catalizador diluidos en 470 mg de cuarzo, 480 L g⁻¹ h⁻¹.

Por otro lado, la incorporación de elementos de tierras raras cuando se emplea DMA como agente precipitante no mejora la actividad del catalizador a temperaturas inferiores a 300 °C. Como se observó por PXRD, la incorporación de Ce y La en el catalizador, empleando DMA como agente precipitante, no conduce a la formación de cristales de Ni⁰ de menor tamaño, sino todo lo contrario. Así, para las muestras preparadas con Ce y La se obtienen tamaños medios de cristal de 5.7 nm y 6.1 nm, respectivamente, mientras que cuando se preparan estos catalizadores empleando

NaOH como agente precipitante se obtienen tamaños de cristal de 6.0 nm y 4.6 nm. Este comportamiento en el tamaño cristalino podría explicar que el catalizador NiAl-DMA-C600 sea el más activo.

El comportamiento catalítico de las muestras con Ce y La es similar al del catalizador sin elementos de tierras raras, de forma que, cuando se realiza la reacción a 250 °C, tan sólo se consigue un 5 % de conversión de CO₂. A 275 °C el catalizador que contiene Ce presenta un porcentaje de conversión de CO₂ ligeramente mayor al del catalizador de NiAl, con un 66 % de conversión. El catalizador con La presenta una conversión similar a la del catalizador de NiAl.

Por otra parte, como se puede observar en la *Figura V.9b*, los catalizadores promovidos con Ce y La presentan menos selectividad en la producción de CH₄ que el catalizador NiAl-DMA-C600. Cuando la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas, la selectividad es aún menor. Únicamente cuando la reacción se realiza a 275 °C, el catalizador con Ce tiene una selectividad ligeramente mayor que el catalizador NiAl-DMA-C600.

Esta diferencia de comportamiento con respecto al encontrado por Ho et al. [30] podría estar ligada a una menor dispersión de las partículas de Ni y, por consiguiente, su menor interacción con la superficie de los óxidos de Ce y La, lo que reduce el efecto sinérgico de estos elementos en la actividad catalítica.

En la *Figura V.13* se muestran los perfiles de temperatura de cada uno de los catalizadores estudiados a las distintas temperaturas de reacción. Se puede observar cómo hasta 250 °C, donde las conversiones son en torno al 5 %, el perfil de temperatura permanece prácticamente isoterma, aunque pueden producirse pérdidas de calor debidas a la radiación y/o la convección. A partir de 250 °C, la temperatura aumenta a lo largo de todos los lechos catalíticos y alcanza el máximo en la última parte del lecho catalítico debido a la alta velocidad espacial aplicada [73–75]. Estos gradientes de temperatura, además de estar relacionados con el tipo de catalizador, ya que la temperatura aumenta con una mayor actividad, también están relacionados con la temperatura pre-establecida (*Figura V.11a*). Así, cuando en el horno se establece una temperatura superior a 300 °C, el incremento de la temperatura disminuye, en un porcentaje no atribuible a la pequeña disminución en la conversión de CO₂. Este comportamiento en el incremento de la temperatura probablemente estaría justificado debido a la contribución de la reacción endotérmica de cambio inverso agua-gas, RWGS (Reverse Water-Gas Shift) [76].

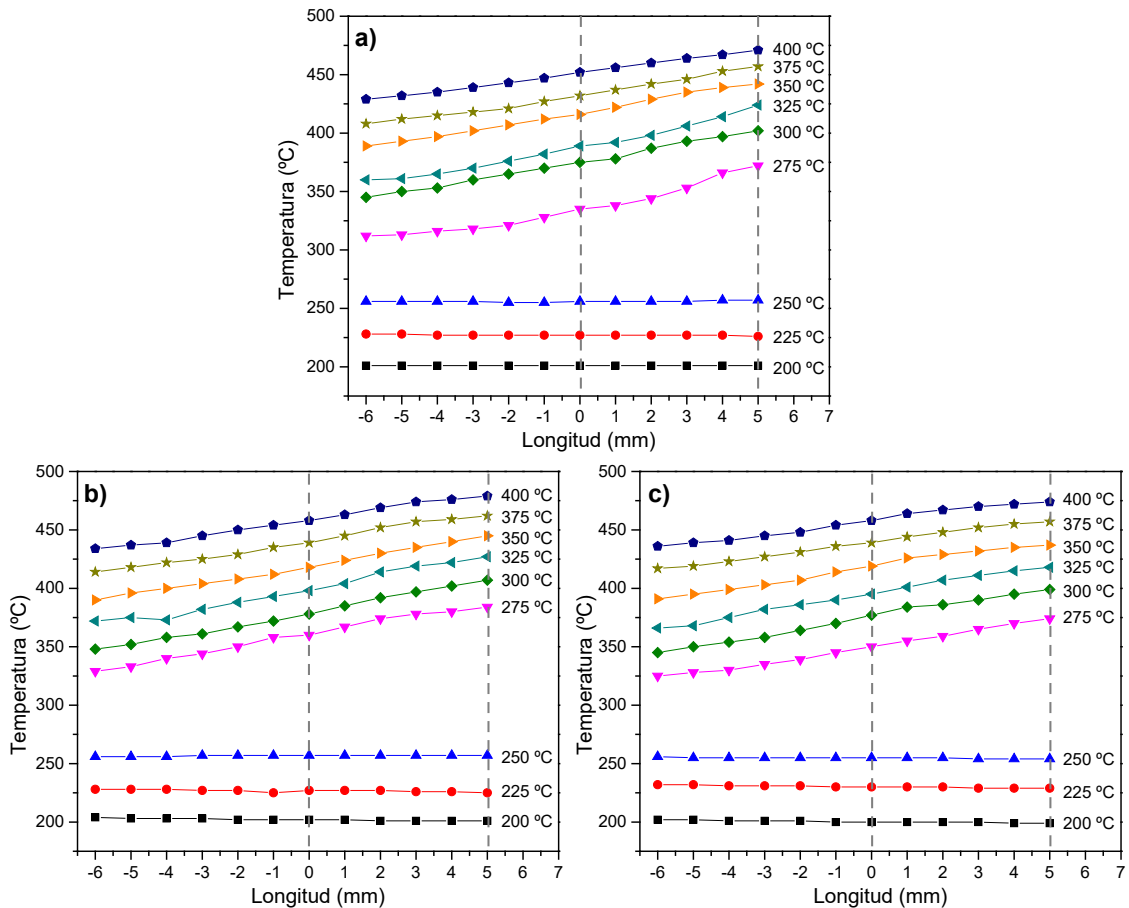


Figura V.10. Perfiles de temperatura de los catalizadores durante la reacción de metanación de CO_2 : a) NiAl-DMA-C600, b) NiCeAl-DMA-C600, c) NiLaAl-DMA-C600. Corriente de 240 mL min^{-1} , $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/4/1 \text{ v/v}$, 30 mg de catalizador diluidos en 470 mg de cuarzo, $480 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Destacar que el lecho catalítico comienza en la posición $x = 0$ y los valores al lado de cada curva corresponden a la temperatura del horno a la cual se realiza la reacción.

Existe una retroalimentación térmica positiva lejos del equilibrio termodinámico, por ejemplo, un aumento local en la temperatura tiende a aumentar la velocidad de la reacción, que a su vez tiende a aumentar la temperatura local [77,78]. Por ello, se puede realizar una mejor comparación entre los catalizadores representando las conversiones de CO_2 en función de la temperatura del gas a la salida del reactor (Figura V.11b). A temperaturas de salida inferiores a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, el catalizador NiCeAl-DMA-C600 es el que presenta mayor actividad; sin embargo, cuando se superan los $400 \text{ }^\circ\text{C}$, el orden de actividad es NiAl-DMA-C600 > NiCeAl-DMA-C600 > NiLaAl-DMA-C600. Este comportamiento coincide con el encontrado en función de las temperaturas establecidas en el horno, por lo que se considera que el comportamiento no se debe a las temperaturas alcanzadas en el reactor.

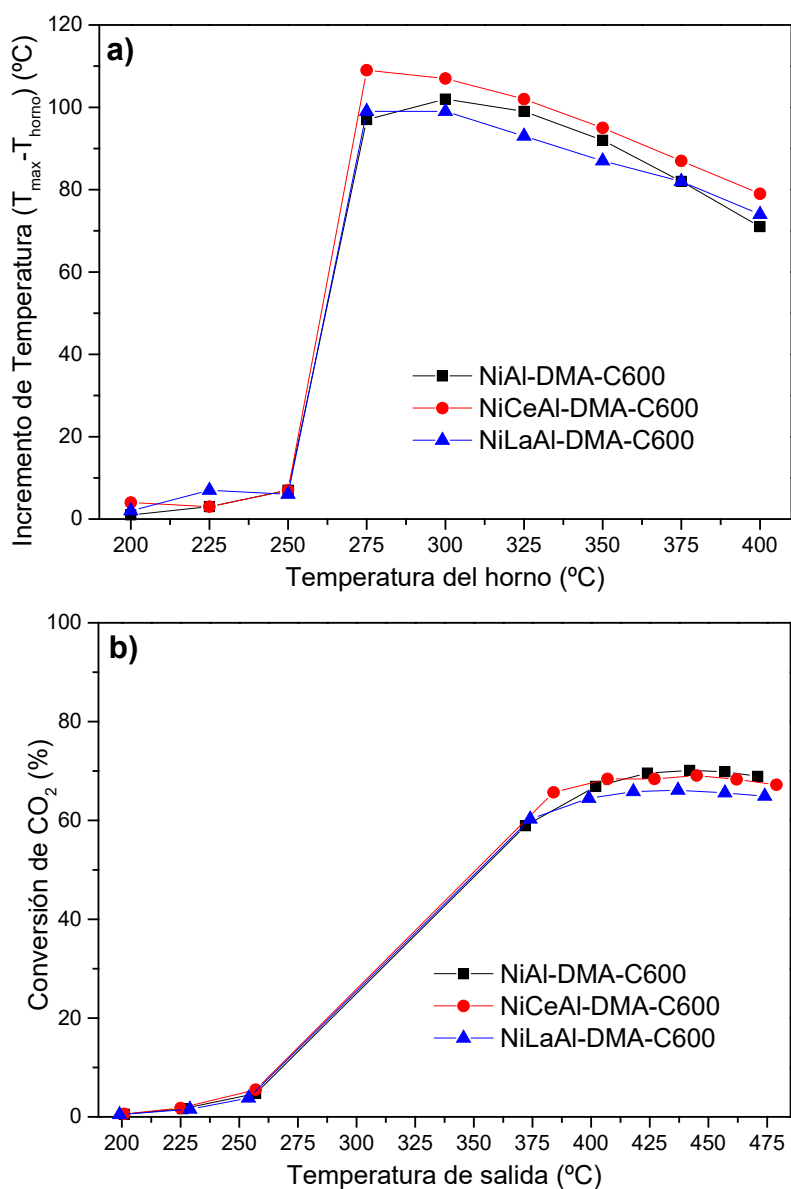


Figura V.11. a) Incremento de temperatura ($T_{max} - T_{horno}$) y b) conversión de CO₂ frente a la temperatura de salida. Corriente de 240 mL min⁻¹, CO₂/H₂/N₂ = 1/4/1 v/v, 30 mg de catalizador diluidos en 470 mg de cuarzo, 480 L g⁻¹ h⁻¹.

En vista de los resultados obtenidos, se podría concluir que el rendimiento en la reacción de metanación a bajas temperaturas mejora cuando los LDHs precursores de catalizadores de Ni-Al₂O₃ se sintetizan en presencia de DMA como agente precipitante.

V. 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Tichit, B. Coq, *Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials*, CATTECH. 7 (2003) 206–217. doi:10.1023/B:CATT.0000007166.65577.34.
- [2] J. Qu, L. Sha, C. Wu, Q. Zhang, Applications of mechanochemically prepared layered double hydroxides as adsorbents and catalysts: A mini-review, *Nanomaterials*. 9 (2019) 80. doi:10.3390/nano9010080.
- [3] S. Kannan, Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms, *Catal. Surv. from Asia*. 10 (2006) 117–137. doi:10.1007/s10563-006-9012-y.
- [4] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 139–150. doi:10.1016/j.clay.2011.02.007.
- [5] G. Fan, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7040–7066. doi:10.1039/C4CS00160E.
- [6] K. Takehira, Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application –, *Appl. Clay Sci.* 136 (2017) 112–141. doi:10.1016/j.clay.2016.11.012.
- [7] C. Li, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents, *Small*. 10 (2014) 4469–4486. doi:10.1002/sml.201401464.
- [8] F. Song, X. Hu, Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–9. doi:10.1038/ncomms5477.
- [9] C.S. Cordeiro, F.R. Da Silva, R. Marangoni, F. Wypych, L.P. Ramos, LDHs instability in esterification reactions and their conversion to catalytically active layered carboxylates, *Catal. Letters*. 142 (2012) 763–770. doi:10.1007/s10562-012-0819-z.
- [10] A.H. Padmasri, A. Venugopal, V. Durga Kumari, K.S. Rama Rao, P. Kanta Rao, Calcined Mg-Al, Mg-Cr and Zn-Al hydrotalcite catalysts for tert-butylation of phenol with iso-butanol - A comparative study, *J. Mol. Catal. A Chem.* 188 (2002) 255–265. doi:10.1016/S1381-1169(02)00356-4.
- [11] G. Martínez-Lozano, T. Kryshtab, M. Hesiquio-Garduño, A. Kryvko, Evaluación de la estructura y microestructura de óxidos de $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, obtenidos por co-precipitación, *Rev. Mex. Física*. 59 (2013) 186–190.
- [12] M. Yang, O. McDermott, J.C. Buffet, D. O'Hare, Synthesis and characterisation of layered

- double hydroxide dispersions in organic solvents, *RSC Adv.* 4 (2014) 51676–51682. doi:10.1039/c4ra08505a.
- [13] G. Arrabito, A. Bonasera, G. Prestopino, A. Orsini, A. Mattoccia, E. Martinelli, B. Pignataro, P.G. Medaglia, Layered double hydroxides: A toolbox for chemistry and biology, *Crystals.* 9 (2019) 361. doi:10.3390/cryst9070361.
- [14] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001.
- [15] J. Guillet, *Plastics and the environment*, in: G. Scott (Ed.), *Degrad. Polym.*, 2nd ed., Springer Netherlands, 2002: pp. 413–448.
- [16] B. Magagula, N. Nhlapo, W.W. Focke, Mn₂Al-LDH- and Co₂Al-LDH-stearate as photodegradants for LDPE film, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 947–954. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.007.
- [17] J.M. Wang, H. Wang, E.C. Chen, Y.J. Chen, T.M. Wu, Role of organically-modified zn-ti layered double hydroxides in poly(Butylene succinate-co-adipate) composites: Enhanced material properties and photodegradation protection, *Polymers.* 13 (2021) 1–12. doi:10.3390/polym13132181.
- [18] G. Gorrasi, G. Viscusi, G. Curcuruto, M. Cantarella, A. Di Mauro, P. Bernardo, G. Clarizia, A.A. Scamporrino, S. Carroccio, Eva films loaded with layered double hydroxide (LDH) modified with methacrylic anion: Effect of the nanohybrid filler on the photodegradation phenomena, *Polymers.* 13 (2021) 1–15. doi:10.3390/polym13152525.
- [19] P. Li, F. Yu, N. Altaf, M. Zhu, J. Li, B. Dai, Q. Wang, Two-Dimensional Layered Double Hydroxides for Reactions of Methanation and Methane Reforming in C1 Chemistry, *Materials.* 11 (2018) 221. doi:10.3390/ma11020221.
- [20] Y. Liu, D. Deng, X. Bao, *Catalysis for Selected C1 Chemistry*, *Chem.* 6 (2020) 2497–2514. doi:10.1016/j.chempr.2020.08.026.
- [21] P.A.U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A.C. Roger, Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy, *Catal. Today.* 215 (2013) 201–207. doi:10.1016/j.cattod.2013.02.019.
- [22] M. Thema, F. Bauer, M. Sterner, Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 112 (2019) 775–787. doi:10.1016/j.rser.2019.06.030.
- [23] K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 1161–

1170. doi:10.1016/j.ces.2006.11.020.
- [24] D. Sun, F.M. Khan, D.S.A. Simakov, Heat removal and catalyst deactivation in a Sabatier reactor for chemical fixation of CO₂: Simulation-based analysis, *Chem. Eng. J.* 329 (2017) 165–177. doi:10.1016/j.cej.2017.06.160.
- [25] L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang, Unique catalysis of Ni-Al hydrotalcite derived catalyst in CO₂ methanation: Cooperative effect between Ni nanoparticles and a basic support, *J. Energy Chem.* 23 (2014) 587–592. doi:10.1016/S2095-4956(14)60144-3.
- [26] X. Zhang, N. Wang, Y. Xu, Y. Yin, S. Shang, A novel Ni-Mg-Al-LDHs/ γ -Al₂O₃ Catalyst Prepared by in-situ synthesis method for CO₂ reforming of CH₄, *Catal. Commun.* 45 (2014) 11–15. doi:10.1016/j.catcom.2013.10.024.
- [27] Z. Li, L. Bian, Q. Zhu, W. Wang, Ni-based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds and its activity in the methanation of carbon monoxide, *Kinet. Catal.* 55 (2014) 217–223. doi:10.1134/S0023158414020049.
- [28] P.H. Ho, G. Sanghez De Luna, A. Poggi, M. Nota, E. Rodríguez-Castellón, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito, Ru–CeO₂ and Ni–CeO₂ Coated on Open-Cell Metallic Foams by Electrodeposition for the CO₂ Methanation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 6730–6741. doi:10.1021/acs.iecr.0c06024.
- [29] P.H. Ho, G. Sanghez De Luna, F. Ospitali, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito, Open-cell foams coated by Ni/X/Al hydrotalcite-Type derived catalysts (X = Ce, La, Y) for CO₂ methanation, *J. CO₂ Util.* 42 (2020) 101327. doi:10.1016/j.jcou.2020.101327.
- [30] P.H. Ho, G.S. de Luna, S. Angelucci, A. Canciani, W. Jones, D. Decarolis, F. Ospitali, E.R. Aguado, E. Rodríguez-Castellón, G. Fornasari, A. Vaccari, A.M. Beale, P. Benito, Understanding structure-activity relationships in highly active La promoted Ni catalysts for CO₂ methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 278 (2020) 119256. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119256.
- [31] S. Hwang, U.G. Hong, J. Lee, J.G. Seo, J.H. Baik, D.J. Koh, H. Lim, I.K. Song, Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni-Fe-Al₂O₃ catalysts prepared by a coprecipitation method: Effect of precipitation agent, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 2016–2021. doi:10.1016/j.jiec.2013.03.015.
- [32] A. Misol, F.M. Labajos, A. Morato, V. Rives, Synthesis of Zn,Al layered double hydroxides in the presence of amines, *Appl. Clay Sci.* 189 (2020) 105539. doi:10.1016/j.clay.2020.105539.
- [33] V.A. Drits, A.S. Bookin, Crystal Structure and X-Ray Identification of Layered Double

- Hydroxides, in: V. Rives (Ed.), Layer. Double Hydroxides Present Futur., NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001: pp. 41–100.
- [34] S. Miyata, Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305–311. doi:10.1346/CCMN.1983.0310409.
- [35] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*, 4th ed., HarperCollins College Publishers, New York, 1993.
- [36] D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, M.E. Gálvez, P. Da Costa, Novel Ni-La-hydrotalcite derived catalysts for CO₂ methanation, *Catal. Commun.* 83 (2016) 5–8. doi:10.1016/j.catcom.2016.04.021.
- [37] C.E. Daza, J. Gallego, J.A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina, CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides, *Catal. Today.* 133–135 (2008) 357–366. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.081.
- [38] J.M. Fernández, C. Barriga, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, New Hydrotalcite-like Compounds Containing Yttrium, *Chem. Mater.* 9 (1997) 312–318. doi:10.1021/cm9603720.
- [39] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., *Catal. Today.* 11 (1991) 173–301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [40] A.S. Bookin, V.A. Drits, Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. possible polytypes and their diffraction features, *Clays Clay Miner.* 41 (1993) 551–557. doi:10.1346/CCMN.1993.0410504.
- [41] J.G. Brown, *X-Rays and their applications*, Plenum/Ros, Plenum Publishing Corporation, New York, 1966.
- [42] R. Jenkins, J.L. de Vries, *Worked Examples in X-Ray Analysis*, 2nd ed., Springer, New York, NY, 1970. doi:10.1007/978-1-4899-2647-0.
- [43] JCPDS: JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A, 1977.
- [44] F.M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri, Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1546–1552. doi:10.1007/BF00542916.
- [45] X. Hu, P. Li, X. Zhang, B. Yu, C. Lv, N. Zeng, J. Luo, Z. Zhang, J. Song, Y. Liu, Ni-Based Catalyst Derived from NiAl Layered Double Hydroxide for Vapor Phase Catalytic Exchange between Hydrogen and Water, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1–15. doi:10.3390/nano9121688.
- [46] F. Kovanda, T. Rojka, P. Bezdička, K. Jiráťová, L. Obalová, K. Pacultová, Z. Bastl, T. Grygar, Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides

- and related mixed oxides, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 27–36. doi:10.1016/j.jssc.2008.09.014.
- [47] E. Meza-Fuentes, J. Rodriguez-Ruiz, M.D.C. Rangel, Characteristics of NiO present in solids obtained from hydrotalcites based on Ni/Al and Ni-Zn/Al, *DYNA.* 86 (2019) 58–65. doi:10.15446/dyna.v86n210.78559.
- [48] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 6th ed., John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2009. doi:10.1002/9780470405840.
- [49] J.T. Klopogge, D. Wharton, L. Hickey, R.L. Frost, Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite, *Am. Mineral.* 87 (2002) 623–629. doi:10.2138/am-2002-5-604.
- [50] J.T. Klopogge, R.L. Frost, Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 506–515. doi:10.1006/jssc.1999.8413.
- [51] F. Kooli, K. Kosuge, A. Tsunashima, Mg-Zn-Al- CO_3 and Zn-Cu-Al- CO_3 hydrotalcite-like compounds: Preparation and characterization, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 4591–4597. doi:10.1007/BF01153066.
- [52] M. Mališová, M. Horňáček, J. Mikulec, P. Hudec, V. Jorík, FTIR study of hydrotalcite, *Acta Chim. Slovaca.* 11 (2018) 147–156. doi:10.2478/acs-2018-0021.
- [53] P. Benito Martín, *Influencia de la radiación microondas en el proceso de síntesis de compuestos tipo hidrotalcita y óxidos relacionados*, Universidad de Salamanca, 2007.
- [54] H. Abdolmohammad-Zadeh, S. Kohansal, G.H. Sadeghi, Nickel-aluminum layered double hydroxide as a nanosorbent for selective solid-phase extraction and spectrofluorometric determination of salicylic acid in pharmaceutical and biological samples, *Talanta.* 84 (2011) 368–373. doi:10.1016/j.talanta.2011.01.026.
- [55] G. Jayakumar, A.A. Irudayaraj, A.D. Raj, Investigation on the synthesis and photocatalytic activity of activated carbon–cerium oxide (AC– CeO_2) nanocomposite, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 125 (2019) 1–9. doi:10.1007/s00339-019-3044-4.
- [56] P.R. Kumar, T.M. Maharajan, M. Chinnasamy, A.P. Prabu, J.A. Suthagar, K.S. Kumar, Hydroxyl radical scavenging activity of La_2O_3 nanoparticles, *Pharma Innov. J.* 8 (2019) 759–763.
- [57] M. Gabrovska, R. Edreva-Kardjieva, D. Crişan, P. Tzvetkov, M. Shopska, I. Shtereva, Ni-Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO_2 removal by methanation, *React.*

- Kinet. Mech. Catal. 105 (2012) 79–99. doi:10.1007/s11144-011-0378-0.
- [58] F. Yang, D. Liu, Y. Zhao, H. Wang, J. Han, Q. Ge, X. Zhu, Size Dependence of Vapor Phase Hydrodeoxygenation of m-Cresol on Ni/SiO₂ Catalysts, ACS Catal. 8 (2018) 1672–1682. doi:10.1021/acscatal.7b04097.
- [59] C. Lv, L. Xu, M. Chen, Y. Cui, X. Wen, Y. Li, C. Wu, B. Yang, Z. Miao, X. Hu, Q. Shou, Recent Progresses in Constructing the Highly Efficient Ni Based Catalysts With Advanced Low-Temperature Activity Toward CO₂ Methanation, Front. Chem. 8 (2020) 1–32. doi:10.3389/fchem.2020.00269.
- [60] C. Li, Y.W. Chen, Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method, Thermochim. Acta. 256 (1995) 457–465. doi:10.1016/0040-6031(94)02177-P.
- [61] Y. Iida, K. Shimada, Effect of Additives on the Hydrogen Reduction of Nickel Oxide, Bull. Chem. Soc. Jpn. 33 (1960) 8–11. doi:10.1246/bcsj.33.8.
- [62] D.G. Archer, Thermodynamic properties of interest to environmental processes and remediation. II. Previous thermodynamic property values for nickel and some of its compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data. 28 (1999) 1485–1507. doi:10.1063/1.556044.
- [63] R.J.M. Konings, O. Beneš, A. Kovács, D. Manara, D. Sedmidubský, L. Gorokhov, V.S. Iorish, V. Yungman, E. Shenyavskaya, E. Osina, The Thermodynamic Properties of the f - Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides, J. Phys. Chem. Ref. Data. 43 (2014) 013101. doi:10.1063/1.4825256.
- [64] X. Bai, S. Wang, T. Sun, S. Wang, The sintering of Ni/Al₂O₃ methanation catalyst for substitute natural gas production, React. Kinet. Mech. Catal. 112 (2014) 437–451. doi:10.1007/s11144-014-0700-8.
- [65] R.P. Ye, W. Gong, Z. Sun, Q. Sheng, X. Shi, T. Wang, Y. Yao, J.J. Razink, L. Lin, Z. Zhou, H. Adidharma, J. Tang, M. Fan, Y.G. Yao, Enhanced stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ methanation: Derived from nickel phyllosilicate with strong metal-support interactions, Energy. 188 (2019) 116059. doi:10.1016/j.energy.2019.116059.
- [66] K.O. Christensen, D. Chen, R. Lødeng, A. Holmen, Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming, Appl. Catal. A Gen. 314 (2006) 9–22. doi:10.1016/j.apcata.2006.07.028.
- [67] K. V. Manukyan, A.G. Avetisyan, C.E. Shuck, H.A. Chatilyan, S. Rouvimov, S.L. Kharatyan, A.S. Mukasyan, Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 16131–16138.

- doi:10.1021/acs.jpcc.5b04313.
- [68] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [69] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723–1732. doi:10.1021/ja01864a025.
- [70] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer, The Netherlands, 2010.
- [71] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [72] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. doi:10.1021/ja01145a126.
- [73] D. Türks, H. Mena, U. Armbruster, A. Martin, Methanation of CO₂ on Ni/Al₂O₃ in a Structured Fixed-Bed Reactor—A Scale-Up Study, *Catalysts*. 7 (2017) 152. doi:10.3390/catal7050152.
- [74] C. Janke, M.S. Duyar, M. Hoskins, R. Farrauto, Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane, *Appl. Catal. B Environ.* 152–153 (2014) 184–191. doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.016.
- [75] S. Matthischke, S. Roensch, R. Güttel, Start-up Time and Load Range for the Methanation of Carbon Dioxide in a Fixed-Bed Recycle Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 6391–6400. doi:10.1021/acs.iecr.8b00755.
- [76] M. González-Castaño, B. Dorneanu, H. Arellano-García, The reverse water gas shift reaction: A process systems engineering perspective, *React. Chem. Eng.* 6 (2021) 954–976. doi:10.1039/d0re00478b.
- [77] A. Fache, F. Marias, V. Guerré, S. Palmade, Optimization of fixed-bed methanation reactors: Safe and efficient operation under transient and steady-state conditions, *Chem. Eng. Sci.* 192 (2018) 1124–1137. doi:10.1016/j.ces.2018.08.044.
- [78] M. Biset-Peiró, R. Mey, J. Guilera, T. Andreu, Adiabatic plasma-catalytic reactor configuration: Energy efficiency enhancement by plasma and thermal synergies on CO₂ methanation, *Chem. Eng. J.* 393 (2020) 124786. doi:10.1016/j.cej.2020.124786.



CONCLUSIONS

In this work, LDHs composed by Zn^{2+} and Al^{3+} cations in 2:1 and 3:1 molar ratios in the layers and nitrate anion in the interlayer space have been successfully synthesised. The synthesis has been carried out using different simple amines as basic precipitating agents. Primary, secondary and tertiary amines have been used to study the effect of the degree of amine substitution. Also, amines with alkyl radicals of one carbon atom (methyl) and two carbon atoms (ethyl) have been used to study the effect of the chain length. In all cases, layered solids with a hydroxalcite-like structure have been obtained, with composition in agreement with the designed syntheses.

In order to improve the structural homogeneity of the initially obtained solids, they have been subjected to different thermal treatments in reactors, which allow working under autogenous pressure. To study the effect on the solids, two heat sources have been used, an oven (conventional hydrothermal treatment) and a microwave oven (microwave hydrothermal treatment). In all cases, the treatment for each source was carried out at the same temperature for all the samples, varying the time of treatment application.

From the characterisation studies to determine their structure, composition and properties, it can be concluded:

1. In all cases, layered solids with a hydroxalcite-like structure have been obtained, compatible with a $3R_1$ polytype, with a composition in agreement with the syntheses designed.
2. In general, the hydrothermal treatment improves the crystallinity of the samples, giving rise better ordered solids in the z-axis direction, with larger crystal sizes, as shown by the evolution of the peak due to the (003) plane in the X-ray diffractograms. Likewise, a higher order in the distribution of the layered $M(OH)_6$ octahedra seems to occur, which is detected by the resolution of the double peak recorded at high values of 2θ , due to (110) and (113) planes, in the diffractograms.
3. An increase in the Zn/Al molar ratio from 2:1 to 3:1 results in an easier segregation of ZnO as an undesired solid phase in the final product. This is more pronounced when the samples are subjected to conventional hydrothermal treatment.

4. The increased molar ratio requires less amount of interlayered anion to achieve neutrality, due to the lower relative positive charge density of the layers, allowing the nitrate anion to be lodged parallel to the brucite-like layers.
5. Depending on the treatment time and heat source, some peculiarities have been observed:
 - a) Long hydrothermal treatment times lead to the segregation of ZnO phases. This fact is more pronounced for samples with a higher molar ratio; thus, in samples with a 3:1 molar ratio it is observed in all cases (undoubtedly due to the higher relative amount of this metallic cation), whereas when the molar ratio is 2:1, it is only observed after subjecting the solids to long periods of HT hydrothermal treatment.
 - b) The use of conventional hydrothermal treatment produces solids with larger crystal sizes than when microwave radiation is used as a heat source.
 - c) The solids obtained after hydrothermal microwave treatment, despite having a lower crystallinity, have more homogeneous particle sizes with short treatment times.
 - d) The solids present particles aggregates, resulting in solids with a heterogeneous particle size distribution and not very high specific surface area, but with high porosity.
6. The use of disaggregation techniques, mechanical grinding and ultrasound treatment, allows the breaking up of particle aggregates, producing solids with smaller particles and a more homogeneous particle size distribution. The use of mechanical grinding for long periods of time and under aggressive conditions (high number of revolutions) can lead to a decrease in crystal size, as a consequence of the breakage of the initial crystals.
7. The combination of hydrothermal treatments and post-synthesis disaggregation techniques produces highly homogeneous solids, with high crystallinity and small particle size.
8. Regarding the influence of the type of amine used, degree of substitution and length of the alkyl radical chain, it has been observed that the best results are obtained when the degree of substitution is greater than one; more homogeneous solids are produced without significant segregation of zinc oxide. Depending on the chain length, the best results are obtained for samples prepared with dimethylamine (DMA), when the alkyl radical is one carbon atom. However, when the alkyl radical is composed of two carbon atoms, better

results are obtained when the synthesis is carried out in the presence of trimethylamine (TEA).

9. The synthesised solids, due to their small particle size and high crystal size, have been successfully dispersed in polypropylene.
10. PP/LDH nanocomposites have been prepared with concentrations of 1%, 3% and 5% by weight of LDH in PP. The plastics prepared show a high visual homogeneity, with high solid dispersion and without appearance variation of the polymer.
11. In oxygen atmosphere, the use of LDH as a nanofiller produces nanocomposites with lower melting temperature than the pure polymer. The incorporation of LDHs leads to nanocomposites with lower T_{onset} than pure PP, being this fact more pronounced in the nanocomposite prepared using the ZA2SA nanofiller. This behaviour is related to an improvement in heat transfer between the polymer chains.
12. In nitrogen atmosphere, the T_{max} values are slightly higher than those of the pure polymer. On the contrary, in oxidising atmosphere, the T_{max} values are lower in the nanocomposite.
13. The LDH crystalline degree has an influence on the mechanical properties of the nanocomposite material:
 - a) Compared to the pure polymer, the elasticity is lower after the incorporation of the nanofiller. This fact is clearly evident when using the inorganic solid with a highly regular structure obtained in the presence of DMA as precipitating agent.
 - b) PP/ZA2DMA nanocomposites have a higher tensile strength than those of the PP/ZA2SA series, requiring in both series a higher strength than in the pure polymer to give rise to a constriction zone.
 - c) Hardness studies indicate a higher resistance to localised plastic deformation when using solids synthesised with DMA as precipitant agent
14. The use of amines as precipitating agents was extended to the synthesis of LDHs with more than two metals in the brucite-like layers. Hydrotalcite-like solids were prepared with

Ni and Al as majority cations, and with the addition of La and Ce, in a 70/30 divalent/trivalent molar ratio. DMA was used as precipitating agent.

15. In all cases, solids with a hydrotalcite-like structure were obtained. The incorporation of La and Ce leads to layered solids with worse crystallinity.
16. From the LDHs above mentioned, mixed oxides of the metals present in the starting layered solid were obtained by calcination, in order to prepare Ni-Al₂O₃, Ni-La₂O₃-Al₂O₃ and Ni-Ce₂O₃-Al₂O₃ catalysts for their use in the CO₂ methanation reaction.
17. The use of DMA as a precipitating agent produces solids with higher Ni reduction temperature in the oxides obtained from the LDH precursor than those of the LDH-derived catalysts obtained using NaOH as precipitating agent.
18. The specific surface area of the samples obtained after calcination of LDHs precursors decreases with the incorporation of rare earth elements. However, the incorporation of these provides a greater volume of pores.
19. Performance in the CO₂ methanation reaction at low temperatures is substantially improved with Ni-Al₂O₃ catalysts synthesised using DMA as precipitant agent.

SUMMARY IN ENGLISH

1. INTRODUCTION

Nanocomposite materials have resulted of great interest during recent years, leading to a high development in this field of research, especially in the case of polymer nanocomposites. This broad development is due to the improved properties of the final materials, which can be applied with a wide range of functions in various industrial sectors.

A “nanocomposite” is defined as a material with two phases, where one of them is dispersed in the second one at a nanometric scale, improving its properties, or even with a synergetic effect between the properties of both. Nanocomposites with a polymeric matrix are obtained by dispersing organic or inorganic nanoparticles in a thermoplastic or thermostable polymer. Contrary to the conventional polymer composites, where the enhancement of certain properties by the introduction of a particular macroscopic filler is commonly accompanied by a loss of other important properties, this loss can be minimised or even completely avoided in nanocomposites. In fact, a number of desirable properties can be improved simultaneously by dispersing a single type of engineered nanoparticles [1].

Nanocomposites have been prepared with almost all polymers with industrial applications: polypropylene (PP), polyethylene (PE), polystyrene (PS), epoxy resin (EP), etc. These materials are composed of a solid that acts as a matrix and a dispersed nano-dimensional phase. The interaction between the matrix and the reinforcement makes the properties of the nanocomposite clearly different from those of the materials separately, mainly due to the small size of the structural unit and the large surface-volume ratio. The area of the interface between the matrix phase and the reinforcement is normally an order of magnitude larger than for conventional composite materials, which is called a very high **aspect ratio** (ratio of width to length). Stronger interactions between matrix and the reinforcement produce materials with improved mechanical properties. This is the great advantage of these compounds; achieving a great modification of the nanocomposite properties using very low reinforcement loads [2]. In addition, the polymer maintains its flexibility and ease of processing, which has enabled the evolution of inorganic materials as fillers of polymeric materials in the plastics processing industry.

An important role in the development of these materials has been the use of layered materials, both natural and synthetic, as fillers, since the discovery made by Toyota [3] on the improvement of properties in polymer matrix nanocomposites using inorganic clays as nanofillers. These solids can be dispersed in the matrix either as the layered solid (3D), or by exfoliating their sheets (2D). Within this group of layered materials, the use of Layered Double Hydroxides (LDHs)

stands out, due to their wide range of compositions, their easy preparation with a desired composition (Design Materials or Tailored Materials), and also for its facility to accommodate numerous organic anions in its layered structure, resulting in LDH/organo composites with greater layered separation and chemical compatibility with the polymer [4,5].

1.1. Layered Double Hydroxides (LDHs)

The term **Layered Double Hydroxides** (LDHs) is used to name synthetic or natural hydroxides with a layered structure and with at least two types of metal cations in the main sheets, which are positively charged, and contain anionic species in the interlayer domain. This large family of compounds is also called anionic clays, in comparison with cationic clays, which in their interlayer region contain cations to balance the negative charge of the layers [6]. They are also known as hydrotalcite-like compounds, because hydrotalcite is the most abundant mineral with this layered structure in Nature. These materials are not as abundant in Nature as the analogous cationic clays, but they are very easy to synthesise and are generally not very expensive.

The research of this type of materials has had a great development in recent decades, because they are very promising materials due to their compositional versatility and easy exfoliation, which allows them to have a wide variety of applications.

LDH structure is similar to the brucite structure, $Mg(OH)_2$, where the anions OH^- are distributed following a hexagonal compact packaging with cations Mg^{2+} occupying all octahedral holes every two interlayers (the so-called CdI_2 structure). These octahedra share edges resulting in infinite sheets that are placed on top of each other linked by hydrogen bonds. When isomorphic substitution of divalent cations (Mg^{2+}) by higher charge cations, such as Al^{3+} , takes place in this structure, the layers result positively charged. The electroneutrality of the solid is attained by the incorporation of anions in the interlayer space (which is why they are called anionic clays), resulting in a "sandwich" layered structure where the anions are hosted between the positive sheets [5]. In addition to the anions, in the interlayer space there are randomly arranged water molecules. Interlayer water molecules can be easily removed by heating, without destroying the stacked layered structure.

The chemical composition of LDHs is described by the chemical formula: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^+[A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$, where M^{2+} and M^{3+} are the divalent and trivalent metal cations, respectively, and A^- is the interlayer anion. The x molar fraction of the trivalent cation determines

the electrostatic charge of the sheets, which is the same as the positive charge density of the layers. It depends on the value x , where $x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$. The structure can be stable in the range $0.2 \leq x \leq 0.33$, although this structure has been found in some solids with x values somewhat outside this range [7]. LDHs with x values outside this range are more likely to have different arrangements and their crystalline nature decreases. By moving away from this interval, the formation of more stable phases of separate cations is observed [8]. The value of x also influences the size of the interlayer space and the ion exchange capacity [9].

Compounds with LDH structure are known with a large number of divalent (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...) and trivalent (Al, Mn, Fe, Co, Cr, Ga, Y...) metal cations. Also, these compounds can be obtained with a monovalent-trivalent and divalent-tetravalent associations or with more than two different cations in the layers [9].

The interlayer space is able to incorporate different anions, both organic and inorganic, in a variety of size and charge [6]. The anion in the LDHs is involved in the volume of the unit cell. Lattice parameter c , related to the volume of the unit cell, is related to the thickness of the interlayer space and therefore varies according to the concentration, size and orientation of the interlayer anions and, also, with the strength of the anion-OH bonds. Depending on the symmetry and charge of the anion, and the charge density of the layer, changes occur in the orientation of the anions, so that they are repositioned to try to maintain electroneutrality and minimise repulsions between them [6,10]. Practically any anion can occupy this place, but it is important that not forming complexes with the cations present.

LDHs are rare layered solids in Nature; however, their synthesis in the laboratory is relatively simple and cheap. Many different methods have been used for their synthesis. The method selected has an impact on the properties of the final solid and, therefore, on its subsequent application. Among the different methods described, the most widely used is coprecipitation method due to their great easiness and reproducibility [9]. This method is based on the precipitation by the slow dropwise addition of a solution containing the mixture of M^{2+} and M^{3+} salts solution in a fixed ratio and the anion to an alkaline solution, working at constant pH. The pH of the mixture is maintained by the addition of a second alkaline solution, allowing the precipitation of the two metallic salts [9]. Several parameters are important to control the process, such as the nature and concentration of the cations and the anions, media of precipitation, pH and temperature [7]. The optimal pH depends on the nature of the cations to be incorporated into the structure; thus, Klopogge et al. [11] reported that the best crystallinity for samples of Zn/Al LDH were exhibited in

the pH range 11-12. Moreover, when the coprecipitation method is carried out, it is very difficult to avoid the incorporation of carbonate anion in the interlayer space, since it is the anion with the highest affinity for LDH layers. However, its incorporation can be prevented by using decarbonated water and bubbling N₂.

LDH synthesized by the coprecipitation method usually shows a low crystallinity with a high degree of aggregation and broad particle size distribution. The most common way to obtain more uniform particle properties and with an improved crystallinity is by an aging process. After synthesis, hydrothermal, microwave or ultrasound treatments are often used [12]. The aging presumably occurs through the Ostwald ripening process, in which larger and more perfect crystallites grow at the expense of smaller particles in solution by dissolution/precipitation processes [13].

Layered Double Hydroxides have found application in different fields of the industry, where its development can be found sometimes in rather unexpected areas. These materials can be used as such or as precursors to the mixed oxides of the metals concerned. Additionally, their ability to exfoliate and to intercalate various anions, allows its use as two-dimensional or three-dimensional structures. So that, LDH have emerged as promising materials due to their applications in numerous fields. In the field of environmental remediators such as adsorbents to remove contaminants in water [14,15]; in medicine such as drug delivery systems [16,17]; in biomedicine [18]; in ceramic industry to obtain pigments for the production of coloured ceramics [19]; in heterogeneous catalysis [20,21]; and in nanocomposites like inorganic nanofillers [22], among others.

1.2. LDH/Polymer nanocomposites

In the particular case of nanocomposites with LDH reinforcement, their properties present a great relationship between the nanofiller and polymer matrix [23]. Among the factors that determine the effectiveness of the reinforcement of nanocomposites, one of great importance is the dispersion degree, which will be more pronounced the higher the exfoliation degree. Fully exfoliated LDHs contain a higher number of layers per amount of filler added than a non-layered nanofiller, and even more than cationic clays. This is due to the fact that LDH layers are formed only by octahedral units of metal hydroxides, while conventional clays in addition to these units also contain tetrahedral units. LDHs will therefore be more effective reinforcements in the polymer matrix at low concentration [24]. These nanocomposites have shown a significant improvement in thermal

stability, flame resistance and improvement in the overall physical properties of the compounds [5,22].

Different polymer matrices have been used in the manufacture of LDH-polymer nanocomposites, such as polyaniline (PANI), polyethylene (PE), nylon, polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), ethylene vinyl acetate (EVA), cellulose, etc. [25]. Among the numerous organic polymers indicated, three stand out for their greater application throughout history in the textile and automotive industry: polyethylene, polypropylene and nylon.

Designing and processing are critical to produce the most sustainable, cost-effective, and environmentally viable nanocomposites for a wide range of applications. In addition, dispersion of nanofillers in polymers is difficult due to their incompatibility, so it is sometimes necessary to add organic surfactants and compatibilisers to improve dispersion in polymer matrices. The method of preparation has been found to have a major impact on the dispersion of the LDH particles within the polymer matrix. The synthesis of these compounds has been carried out by several methods, although the most common and best developed ones are: *in situ* polymerisation, solution mixing and melt mixing [25,26].

Nanocomposites have improved properties compared to traditional composites or pure polymers. When using LDHs as nanofillers, these improvements are achieved with a low LDH content (<10%), without appreciably increasing the polymer density or decreasing their recycling properties. For example, according to barrier properties, the resulting nanocomposites have reduced gas and liquid permeability. In addition, in the case of conductive or biodegradable polymers, these properties are also improved. The final properties of the nanocomposite can be adapted by changing the volume fraction, shape and size of the filling particles. Layered inorganic/polymeric nanocomposites have been extensively studied due to their mechanical, thermal and optical properties along with their flammability resistance, which is rarely present in any pure polymer. The potential results could be the development of flame retardant compounds, improved conductivity, mechanical reinforcement together with improved thermal stability, etc.[22,26].

1.3. LDHs as catalyst in methanation reactions and methane reforming

As mentioned above, another of the largest applications of LDHs is in the field of heterogeneous catalysis, either as catalysts, catalyst precursors or as catalyst supports. Its relevance in this field of application is due to its compositional versatility and its "memory effect" [27–30]. LDH-derived catalysts form homogeneous mixtures of oxides with small crystal sizes, stable to thermal treatments and eventually with high thermal stability during high temperature reactions [6,9]. Due to the high thermal stability and high dispersion of metal particles, mixed metal oxides derived from LDH precursors are also considered as effective supports or catalysts for heterogeneous catalysis.

At present, the interest in protecting resources and the environment, together with the increase in energy demand, has focused on the use of greenhouse gases for their transformation into added-value products. One-carbon (C1) chemistry refers to the chemistry of synthesis of a series of important chemicals and fuels from compounds containing one-carbon atom, such as CO, CO₂, CH₄ and CH₃OH [31]. In this line, methane plays an important role, and methods have been developed for its catalytic conversion into syngas, as well as for the production of methane from other C1 molecules. Routes for methane conversion to syngas include dry reforming of methane (DRM), steam reforming of methane (SRM), partial oxidation of methane (POM) and autothermal reforming (ATM) [21]. In contrast, methane can be produced by hydrogenation of CO and CO₂ [21]. CO₂ methanation, in addition to being the most efficient method of producing CH₄, plays an important role in the "power to gas" process, which seeks to reduce CO₂ emissions, the main source of global warming [32,33].

In this field, LDH-derived catalysts have been extensively studied in CO/CO₂ methanation reactions and in methane reforming. Conventional supported catalysts used in this type of catalysis have the disadvantage that the active phase sinters when high temperatures are reached because such reactions are highly exothermic, resulting in the deactivation of the catalyst [34]. However, the use of LDH allows the active phase to form a periclase-like structure, improving its dispersion and preventing its agglomeration [35]. Thus, LDH-derived catalysts have interesting catalytic performance, with good thermal stability and, in addition, exhibit anti-coke and anti-sintering properties. Each type of methane transformation will be briefly discussed, showing some examples of the use of LDH in C1 Chemistry.

2. AIM OF THE WORK

The properties of nanocomposites depend closely on the properties of LDHs, which are directly affected by the different variables involved in their synthesis process, such as the synthesis method, the pH of the precipitation medium, the precipitation rate, the cations used in the synthesis or the application of post-synthesis hydrothermal treatments, among others.

This Ph. D. thesis deals with the modification of the synthesis media conditions for the obtention of Layered Double Hydroxides with hydrotalcite-like structure, using weaker bases than NaOH, typically used for the synthesis of such solids. In this way, it is pretended to use nitrogenous bases, like amines, for the precipitation process with a simpler method than urea hydrolysis, in order to obtain solid with high crystallinity degree, homogeneous particle size distribution and high specific surface area.

First, the aim is to determine the impact of the different stages of synthesis on the properties of the final LDHs. Using amines like precipitant agents in the co-precipitation method and maintaining constant pH, also it will be studied the effect that takes place after the application of post-synthesis hydrothermal treatment using two different energy sources: microwave heating and conventional heating. The obtained solids will be fully characterised and studied their final properties.

Second, it is pretended to prepare the polymer matrix nanocomposites using the synthesised LDHs with known properties as nanofiller. The thermal and mechanical properties of the nanocomposites obtained will be studied.

Finally, according to the different applications of LDHs and related products, solids obtained from the calcination of LDHs promoted with rare earth elements, such as Ce and La, and synthesised using amines like precipitant agents, will be applied in heterogeneous catalysis. Specifically, the catalysts obtained will be tested in the reaction of CO₂ hydrogenation in the Department of Industrial Chemistry "Tosco Montanari" of the University of Bologna (Italy).

3. Zn-Al LDH SYSTEMS PREPARED IN THE PRESENCE OF AMINES

Several methods have been applied for the preparation of layered double hydroxides due to the close relationship between the preparation conditions and the properties of the final solids. In Chapter III, the effect on these properties when the nucleophilicity of the precipitation medium is modified using the coprecipitation method was studied. For this purpose, it was decided to use organic compounds containing the amino group, due to their close relationship with ammonia, which is widely used in the synthesis of LDHs [36,37]. Amines with different degree of substitution and different hydrocarbon chain length were used, modifying the nucleophilic character of the amino group. Short-chain amines, methylamine (MMA), dimethylamine (DMA) and trimethylamine (TMA), and the analogue amines with two carbon atoms in the hydrocarbon chain, i.e. ethylamine (EA), diethylamine (DEA) and triethylamine (TEA), were used.

In many cases the preparation of LDHs by the coprecipitation method results in not very well crystallised solids, but the application of ageing treatments provides an increase in crystallinity [38]. Post-synthesis hydrothermal treatments provide more regular crystalline structures and much larger crystal size domains, due to the redissolution and crystallisation processes by the so-called Ostwald ripening [13]. Moreover, the application of this type of treatments can induce the sintering of small particles, leading to a homogenisation of the particle size distribution, decreasing the specific surface area of the samples. Therefore, the solids obtained in the presence of the different amines were subjected to two parallel thermal sintering processes. Part of the solid was subjected to a conventional heating process in a hydrothermal pump at autogenous pressure (HT treatment). Another part was subjected to a microwave radiation heating process in closed vessels (MW treatment). In order to observe the influence of the treatment time on the properties of the final solids, the samples were subjected for different times to these ageing treatments at the same temperature.

On the other hand, as indicated in the Introduction, LDHs have a great compositional versatility [6,9,18]. In order to complete the study of the use of amines in the synthesis of LDHs, the synthesis of these compounds was carried out at the extreme molar ratios at which the pure LDH phase is formed [6], i.e. 2:1 and 3:1 molar ratios.

The synthesis of all these hydrotalcite-like compounds was carried out starting from the nitrates salts of the desired cations and in a nitrogen atmosphere, in order to ensure the formation of systems with the nitrate anion in the interlayer space and to avoid the incorporation of carbonate from atmospheric CO₂. Due to its lower formal charge, the presence of nitrate in the interlayer

space offers a greater ease of delamination and consequent exfoliation of the films, an interesting feature for the subsequent application of these solids as fillers in polymer matrix nanocomposites.

Finally, despite the fact that in all cases the samples were subjected to thermal ageing treatments in order to modify and homogenise their crystal and particle sizes, the samples obtained showed a great heterogeneity in their particle sizes. This heterogeneity is due to the slight agglomeration of the particles in the different samples, regardless of the heat treatment used. Therefore, the obtained solids were subjected to mechanical grinding treatment [39], in order to achieve the desired homogeneity according to their morphological properties. This mechanical treatment was carried out in a ball mill with planetary geometry, where the solids were ground at a speed of 600 rpm for 30 min.

All the solids were characterised in order to determine their properties, with special emphasis on their morphological and textural properties.

4. POLYMER/LDH NANOCOMPOSITES

The effectiveness of reinforcement in nanocomposites depends mainly on the degree of dispersion of the nanofiller in the matrix. Among the different types of fillers, layered materials present certain advantages over the rest, such as an increase in the degree of dispersion as a consequence of their exfoliation possibility [22].

As above mentioned, the synthesis step has a great influence on the final properties of LDHs. Thus, the modification of the precipitation medium or the application of post-synthesis hydrothermal treatments have a great influence on the crystallinity, particle size and textural properties [7].

After the complete characterisation of the solids synthesised in this work, those with the highest crystallinity and homogeneity in particle size were selected to study their behaviour and application in polymer matrix nanocomposites. The reproducibility of the synthesis method was also considered as an important factor in the selection of the double lamellar hydroxide. In view of the results, the compound selected was the one of Zn and Al in molar ratio 2:1, obtained by precipitation in the presence of dimethylamine. Also analysing the effect of the post-synthesis hydrothermal treatments, the samples were selected after the application of the milling treatment

(samples ZA2DMA). Analogous compounds prepared in the absence of amines (ZA2SA samples) were used for comparison.

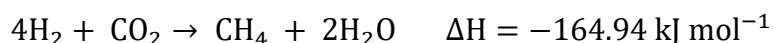
Nanocomposites with a wide variety of polymeric matrices have been described in the literature [25], among which polyolefins and polyamides have been found to be the most widely used in industry. Among these polymers, polypropylene (PP) stands out, whose chemical, physical and mechanical properties give it a wide range of applications in fields such as electronics, construction, furniture and transport, among others [40]. Therefore, for the preparation of the nanocomposites, polypropylene was selected as the polymeric matrix in this work, using the aforementioned LDHs as nanofillers.

The polymer and nanofiller were mixed by suspension in xylene and, by the melt mixing method, injected into dog-bone moulds by using a laboratory mini-injector. The nanocomposites were characterised by studying their thermal stability and mechanical properties.

5. LDHs IN THE CO₂ METHANATION REACTION

LDHs have proven to be of great interest in the field of heterogeneous catalysis, acting as catalysts, as catalyst precursors or as active phase supports [30,41]. This is due to their physicochemical properties and their wide compositional versatility [9]. There is currently a growing interest in the self-degradation of polymer matrix materials, due to the contamination caused by the long degradation time [42]. Hence, many studies are currently focusing on the catalytic character of the filler in the degradation of the polymer matrix [43,44].

As indicated in the *Introduction*, the interest in protecting resources and the environment, together with the growing energy demand, has led to the development of methodologies to transform greenhouse gases into value-added products. This concept is the basis of so-called C1 chemistry [31]. Here, methane plays an important role, and different methodologies have been developed for its production as a syngas, in addition to methodologies that use it as a reagent for its transformation into products of added interest. Among the syngas methodologies, the Sabatier reaction of CO₂ hydrogenation to obtain CH₄ is an important process in power-to-gas (PtG) technology, as well as a renewable energy storage [32].



This hydrogenation reaction is highly exothermic, is thermodynamically favoured at low temperature and high pressure, and the rate of the reaction increases with temperature [45]. The success of this process depends on a combination of catalyst activity and selectivity at low temperature, in addition to heat management [46]. In this field, catalysts derived from NiAl hydrotalcite-like compounds, prepared by coprecipitation and subsequent calcination, have been shown to be more active and stable than commercial impregnated catalysts, as they exhibit high dispersion and stability of Ni⁰ particles, even at high Ni loadings [47,48]. Furthermore, the use of hydrotalcite-like compound precursors promoted by rare earth element cations, such as La or Ce, changes the catalyst interaction depending on the preparation method and the rare earth element loading [21,49,50]. In this context, Ho et al. [51] have studied the effect of La on a Ni-La₂O₃-Al₂O₃ catalyst prepared by coprecipitation and subsequent calcination and reduction at 600 °C of a NiLaAl-HT hydrotalcite-like compound (Ni/La/Al = 70/5/25 molar ratio) and compared its catalytic behaviour with that of catalysts containing Y and Ce, prepared in the same way and maintaining the same molar ratio.

The precipitation rate and agglomerate formation influence the metal crystal size and catalytic performance. Studies on the effect of the precipitation agent on the catalysts applied in the CO₂ methanation reaction can be found in the literature [37], showing that the precipitation rate is different depending on the compound used, therefore varying the crystal size and consequently the catalytic performance.

Chapter V presents the results obtained during the author's research stay at the Department of Industrial Chemistry "Tosso Montanari" of the University of Bologna. During this stay, the synthesis methodology using dimethylamine as precipitation agent [52] has been applied to prepare Ni-Al₂O₃, Ni-La₂O₃-Al₂O₃ and Ni-Ce₂O₃-Al₂O₃ catalysts that have been subsequently applied in the CO₂ methanation reaction. The aim is to study the effect of the precipitating agent on the catalytic performance of the catalysts compared to those already studied by Ho et al. [51], who used NaOH as precipitating agent. The aim is to achieve a higher dispersion of Al, La and Ce oxides and the formation of highly dispersed and stable Ni⁰ nanoparticles, which allow a better interaction of the catalyst with the reagents in CO₂ methanation reaction. Thus, the synthesised catalysts were studied in the production of CH₄, taking into account both the conversion and the selectivity against the formation of secondary products.

6. CONCLUSIONS

From the characterisation studies to determine the structure, composition and properties of the obtained solids, it can be concluded:

1. In all cases, layered solids with a hydrotalcite-like structure have been obtained, compatible with a $3R_1$ polytype, with a composition in agreement with the syntheses designed.
2. In general, the hydrothermal treatment improves the crystallinity of the samples, giving rise to better ordered solids in the z-axis direction, with larger crystal sizes, as shown by the evolution of the peak due to the (003) plane in the X-ray diffractograms. Likewise, a higher order in the distribution of the layered $M(OH)_6$ octahedra seems to occur, which is detected by the resolution of the double peak recorded at high values of 2θ , due to (110) and (113) planes, in the diffractograms.
3. An increase in the Zn/Al molar ratio from 2:1 to 3:1 results in an easier segregation of ZnO as an undesired solid phase in the final product. This is more pronounced when the samples are subjected to conventional hydrothermal treatment.
4. The increased molar ratio requires less amount of interlayered anion to achieve neutrality, due to the lower relative positive charge density of the layers, allowing the nitrate anion to be lodged parallel to the brucite-like layers.
5. Depending on the treatment time and heat source, some peculiarities have been observed:
 - a) Long hydrothermal treatment times lead to the segregation of ZnO phases. This fact is more pronounced for samples with a higher molar ratio; thus, in samples with a 3:1 molar ratio it is observed in all cases (undoubtedly due to the higher relative amount of this metallic cation), whereas when the molar ratio is 2:1, it is only observed after subjecting the solids to long periods of HT hydrothermal treatment.
 - b) The use of conventional hydrothermal treatment produces solids with larger crystal sizes than when microwave radiation is used as a heat source.
 - c) The solids obtained after hydrothermal microwave treatment, despite having a lower crystallinity, have more homogeneous particle sizes with short treatment times.

- d) The solids present particle aggregates, resulting in solids with a heterogeneous particle size distribution and not very high specific surface area, but with high porosity.
6. The use of disaggregation techniques, mechanical grinding and ultrasound treatment, allows the breaking up of particle aggregates, producing solids with smaller particles and a more homogeneous particle size distribution. The use of mechanical grinding for long periods of time and under aggressive conditions (high number of revolutions) can lead to a decrease in crystal size, as a consequence of the breakage of the initial crystals.
 7. The combination of hydrothermal treatments and post-synthesis disaggregation techniques produces highly homogeneous solids, with high crystallinity and small particle size.
 8. Regarding the influence of the type of amine used, degree of substitution and length of the alkyl radical chain, it has been observed that the best results are obtained when the degree of substitution is greater than one; more homogeneous solids are produced without significant segregation of zinc oxide. Depending on the chain length, the best results are obtained for samples prepared with dimethylamine (DMA), when the alkyl radical is one carbon atom. However, when the alkyl radical is composed of two carbon atoms, better results are obtained when the synthesis is carried out in the presence of trimethylamine (TEA).
 9. The synthesised solids, due to their small particle size and high crystal size, have been successfully dispersed in polypropylene.
 10. PP/LDH nanocomposites have been prepared with concentrations of 1%, 3% and 5% by weight of LDH in PP. The plastics prepared show a high visual homogeneity, with high solid dispersion and without appearance variation of the polymer.
 11. In the oxygen atmosphere, the use of LDH as a nanofiller produces nanocomposites with lower melting temperature than the pure polymer. The incorporation of LDHs leads to nanocomposites with lower T_{onset} than pure PP, being this fact more pronounced in the

- nanocomposite prepared using the ZA2SA nanofiller. This behaviour is related to an improvement in heat transfer between the polymer chains.
12. In the nitrogen atmosphere, the T_{max} values are slightly higher than those of the pure polymer. On the contrary, in an oxidising atmosphere, the T_{max} values are lower in the nanocomposite.
 13. The LDH crystalline degree has an influence on the mechanical properties of the nanocomposite material:
 - a) Compared to the pure polymer, the elasticity is lower after the incorporation of the nanofiller. This fact is clearly evident when using the inorganic solid with a highly regular structure obtained in the presence of DMA as precipitating agent.
 - b) PP/ZA2DMA nanocomposites have a higher tensile strength than those of the PP/ZA2SA series, requiring in both series a higher strength than in the pure polymer to give rise to a constriction zone.
 - c) Hardness studies indicate a higher resistance to localised plastic deformation when using solids synthesised with DMA as precipitant agent
 14. The use of amines as precipitating agents was extended to the synthesis of LDHs with more than two metals in the brucite-like layers. Hydrotalcite-like solids were prepared with Ni and Al as majority cations, and with the addition of La and Ce, in a 70/30 divalent/trivalent molar ratio. DMA was used as precipitating agent.
 15. In all cases, solids with a hydrotalcite-like structure were obtained. The incorporation of La and Ce leads to layered solids with worse crystallinity.
 16. From the LDHs above mentioned, mixed oxides of the metals present in the starting layered solid were obtained by calcination, in order to prepare Ni-Al₂O₃, Ni-La₂O₃-Al₂O₃ and Ni-Ce₂O₃-Al₂O₃ catalysts for their use in the CO₂ methanation reaction.
 17. The use of DMA as a precipitating agent produces solids with higher Ni reduction temperature in the oxides obtained from the LDH precursor than those of the LDH-derived catalysts obtained using NaOH as precipitating agent.

18. The specific surface area of the samples obtained after calcination of LDHs precursors decreases with the incorporation of rare earth elements. However, the incorporation of these provides a greater volume of pores.

19. Performance in the CO₂ methanation reaction at low temperatures is substantially improved with Ni-Al₂O₃ catalysts synthesised using DMA as precipitant agent.

7. REFERENCES

- [1] R. Mishra, J. Militky, Nanocomposites, in: *Nanotechnol. Text.*, Elsevier, Amsterdam, 2019: pp. 263–310. doi:10.1016/B978-0-08-102609-0.00006-7.
- [2] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*. 49 (2008) 3187–3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- [3] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Nylon 6–Clay Hybrid, in: D. Schaefer, J. Mark (Eds.), *Polym. Based Mol. Compos.*, MRS Symposium Proceedings, Boston, 1989: pp. 45–50. doi:10.1557/PROC-171-45.
- [4] B. Nagendra, C.V.S. Rosely, A. Leuteritz, U. Reuter, E.B. Gowd, Polypropylene/Layered Double Hydroxide Nanocomposites: Influence of LDH Intralayer Metal Constituents on the Properties of Polypropylene, *ACS Omega*. 2 (2017) 20–31. doi:10.1021/acsomega.6b00485.
- [5] V. Rives, F.M. Labajos, M. Herrero, Layered Double Hydroxides as Nanofillers of Composites and Nanocomposite Materials Based on Polyethylene, in: P.M. Visakh, M.J.M. Morlanes (Eds.), *Polyethylene-Based Blends, Compos. Nanocomposites*, Wiley, Beverly, MA, 2015: pp. 163–200.
- [6] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., *Catal. Today*. 11 (1991) 173–301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [7] M. V. Bukhtiyarova, A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *J. Solid State Chem*. 269 (2019) 494–506. doi:10.1016/j.jssc.2018.10.018.
- [8] A.A.A. Ahmed, Z.A. Talib, M.Z. Bin Hussein, A. Zakaria, Zn-Al layered double hydroxide prepared at different molar ratios: Preparation, characterization, optical and dielectric properties, *J. Solid State Chem*. 191 (2012) 271–278. doi:10.1016/j.jssc.2012.03.013.
- [9] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, NOVA Science Publishers, Inc, New York, 2001.
- [10] S. Marappa, S. Radha, P.V. Kamath, Nitrate-Intercalated Layered Double Hydroxides – Structure Model, Order, and Disorder, *Eur. J. Inorg. Chem*. 2013 (2013) 2122–2128. doi:10.1002/ejic.201201405.

- [11] J.T. Kloprogge, L. Hickey, R.L. Frost, The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 4047–4057. doi:10.1016/j.jssc.2004.07.010.
- [12] E. Conterposito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, M. Milanesio, Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques, *Inorganica Chim. Acta.* 470 (2018) 36–50. doi:10.1016/j.ica.2017.08.007.
- [13] Z.P. Xu, G. Stevenson, C.-Q. Lu, G.Q. (Max) Lu, Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16923–16929. doi:10.1021/jp062281o.
- [14] K.M. Dietmann, T. Linke, R. Trujillano, V. Rives, Effect of chain length and functional group of organic anions on the retention ability of mgal-layered double hydroxides for chlorinated organic solvents, *ChemEngineering.* 3 (2019) 89–108. doi:10.3390/chemengineering3040089.
- [15] L. Santamaría, M.A. Vicente, S.A. Korili, A. Gil, Progress in the removal of pharmaceutical compounds from aqueous solution using layered double hydroxides as adsorbents: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104577. doi:10.1016/j.jece.2020.104577.
- [16] V. Rives, M. Del Arco, C. Martín, Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review, *J. Control. Release.* 169 (2013) 28–39. doi:10.1016/j.jconrel.2013.03.034.
- [17] G. Choi, J. Choy, Recent progress in layered double hydroxides as a cancer theranostic nanoplatform, *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology.* 13 (2021) 1–19. doi:10.1002/wnan.1679.
- [18] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186. doi:10.1016/j.clay.2017.12.021.
- [19] V. Rives, M.E. Pérez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, I. Nebot-Díaz, Development of a black ceramic pigment from non stoichiometric hydrotalcites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 975–987. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.033.
- [20] R. Trujillano, C. Nájera, V. Rives, Activity in the Photodegradation of 4-Nitrophenol of a

- Zn,Al Hydrotalcite-Like Solid and the Derived Alumina-Supported ZnO, *Catalysts*. 10 (2020) 702. doi:10.3390/catal10060702.
- [21] P. Li, F. Yu, N. Altaf, M. Zhu, J. Li, B. Dai, Q. Wang, Two-Dimensional Layered Double Hydroxides for Reactions of Methanation and Methane Reforming in C1 Chemistry, *Materials*. 11 (2018) 221. doi:10.3390/ma11020221.
- [22] M.J. Mochane, S.I. Magagula, J.S. Sefadi, E.R. Sadiku, T.C. Mokhena, Morphology, Thermal Stability, and Flammability Properties of Polymer-Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: A Review, *Crystals*. 10 (2020) 612–638. doi:10.3390/cryst10070612.
- [23] C.M.C. Pereira, M. Herrero, F.M. Labajos, A.T. Marques, V. Rives, Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 939–946. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.009.
- [24] M.D.M. Herrero Rodríguez, *Nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos con Hidróxidos Dobles Laminares*, Universidad de Salamanca, 2008.
- [25] S.N. Bhattacharya, R.K. Gupta, M.R. Kamal, *Polymeric Nanocomposites*, Hanser, Munich, 2007. doi:10.3139/9783446418523.fm.
- [26] S.M.R. Billah, *Composites and Nanocomposites*, in: M.A.J. Mazumder, H. Sheardown, A. Al-Ahmed (Eds.), *Funct. Polym. Polym. Compos. A Ref. Ser.*, Springer, Cham, 2019: pp. 447–512. doi:10.1007/978-3-319-95987-0_15.
- [27] J. Zhang, W. Wei, Y. Sun, Fluorine-modified mesoporous Ni-Mg-Al mixed oxides for partial oxidation of methane, *Catal. Letters*. 135 (2010) 321–329. doi:10.1007/s10562-010-0268-5.
- [28] K. Liu, Y. Xu, Z. Yao, H.N. Miras, Y.F. Song, Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides as Efficient and Recyclable Bifunctional Catalysts for Cascade Reactions, *ChemCatChem*. 8 (2016) 929–937. doi:10.1002/cctc.201501365.
- [29] Y. Xu, C. Cheng, S. Du, J. Yang, B. Yu, J. Luo, W. Yin, E. Li, S. Dong, P. Ye, X. Duan, Contacts between Two- and Three-Dimensional Materials: Ohmic, Schottky, and p-n Heterojunctions, *ACS Nano*. 10 (2016) 4895–4919. doi:10.1021/acsnano.6b01842.
- [30] K. Takehira, Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts – Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application –, *Appl. Clay*

- Sci. 136 (2017) 112–141. doi:10.1016/j.clay.2016.11.012.
- [31] Y. Liu, D. Deng, X. Bao, Catalysis for Selected C1 Chemistry, *Chem.* 6 (2020) 2497–2514. doi:10.1016/j.chempr.2020.08.026.
- [32] M. Thema, F. Bauer, M. Sterner, Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 112 (2019) 775–787. doi:10.1016/j.rser.2019.06.030.
- [33] W. Gao, T. Zhou, Y. Gao, B. Louis, D. O'Hare, Q. Wang, Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO₂ capture: A review, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 830–838. doi:10.1016/j.jechem.2017.06.005.
- [34] L. Jin, T. Xie, B. Ma, Y. Li, H. Hu, Preparation of carbon-Ni/MgO-Al₂O₃ composite catalysts for CO₂ reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 5047–5055. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.11.130.
- [35] P. Li, M. Zhu, Z. Tian, Y. Han, Y. Zhang, T. Zhou, L. Kang, J. Dan, X. Guo, F. Yu, Q. Wang, B. Dai, Two-Dimensional Layered Double Hydroxide Derived from Vermiculite Waste Water Supported Highly Dispersed Ni Nanoparticles for CO Methanation, *Catalysts.* 7 (2017) 79. doi:10.3390/catal7030079.
- [36] A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 452–459. doi:10.1016/j.clay.2011.01.008.
- [37] Y. Wei, F. Li, L. Liu, Liquid exfoliation of Zn-Al layered double hydroxide using NaOH/urea aqueous solution at low temperature, *RSC Adv.* 4 (2014) 18044. doi:10.1039/c3ra46995f.
- [38] S. Zadaviciute, K. Baltakys, A. Bankauskaite, The effect of microwave and hydrothermal treatments on the properties of hydrotalcite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 189–196. doi:10.1007/s10973-016-5593-5.
- [39] A. Canakci, F. Erdemir, T. Varol, A. Patir, Determining the effect of process parameters on particle size in mechanical milling using the Taguchi method: Measurement and analysis, *Measurement.* 46 (2013) 3532–3540. doi:10.1016/j.measurement.2013.06.035.
- [40] Hisham A. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, *Am. J. Polym. Sci.* 6 (2016) 1–11. doi:10.5923/j.ajps.20160601.01.
- [41] G. Fan, F. Li, D.G. Evans, X. Duan, Catalytic applications of layered double hydroxides:

- recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7040–7066. doi:10.1039/C4CS00160E.
- [42] J. Guillet, *Plastics and the environment*, in: G. Scott (Ed.), *Degrad. Polym.*, 2nd ed., Springer Netherlands, 2002: pp. 413–448.
- [43] D.-Y. Wang, A. Leuteritz, B. Kutlu, M.A. Der Landwehr, D. Jehnichen, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Preparation and investigation of the combustion behavior of polypropylene/organomodified MgAl-LDH micro-nanocomposite, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3497–3501. doi:10.1016/j.jallcom.2010.12.138.
- [44] G. Gorrasi, G. Viscusi, G. Curcuruto, M. Cantarella, A. Di Mauro, P. Bernardo, G. Clarizia, A.A. Scamporrino, S. Carroccio, Eva films loaded with layered double hydroxide (LDH) modified with methacrylic anion: Effect of the nanohybrid filler on the photodegradation phenomena, *Polymers*. 13 (2021) 1–15. doi:10.3390/polym13152525.
- [45] K.P. Brooks, J. Hu, H. Zhu, R.J. Kee, Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 1161–1170. doi:10.1016/j.ces.2006.11.020.
- [46] D. Sun, F.M. Khan, D.S.A. Simakov, Heat removal and catalyst deactivation in a Sabatier reactor for chemical fixation of CO₂: Simulation-based analysis, *Chem. Eng. J.* 329 (2017) 165–177. doi:10.1016/j.cej.2017.06.160.
- [47] L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang, Unique catalysis of Ni-Al hydrotalcite derived catalyst in CO₂ methanation: Cooperative effect between Ni nanoparticles and a basic support, *J. Energy Chem.* 23 (2014) 587–592. doi:10.1016/S2095-4956(14)60144-3.
- [48] Z. Li, L. Bian, Q. Zhu, W. Wang, Ni-based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds and its activity in the methanation of carbon monoxide, *Kinet. Catal.* 55 (2014) 217–223. doi:10.1134/S0023158414020049.
- [49] P.H. Ho, G. Sanghez De Luna, A. Poggi, M. Nota, E. Rodríguez-Castellón, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito, Ru–CeO₂ and Ni–CeO₂ Coated on Open-Cell Metallic Foams by Electrodeposition for the CO₂ Methanation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 6730–6741. doi:10.1021/acs.iecr.0c06024.
- [50] P.H. Ho, G. Sanghez De Luna, F. Ospitali, G. Fornasari, A. Vaccari, P. Benito, Open-cell foams coated by Ni/X/Al hydrotalcite-Type derived catalysts (X = Ce, La, Y) for CO₂

- methanation, *J. CO₂ Util.* 42 (2020) 101327. doi:10.1016/j.jcou.2020.101327.
- [51] P.H. Ho, G.S. de Luna, S. Angelucci, A. Canciani, W. Jones, D. Decarolis, F. Ospitali, E.R. Aguado, E. Rodríguez-Castellón, G. Fornasari, A. Vaccari, A.M. Beale, P. Benito, Understanding structure-activity relationships in highly active La promoted Ni catalysts for CO₂ methanation, *Appl. Catal. B Environ.* 278 (2020) 119256. doi:10.1016/j.apcatb.2020.119256.
- [52] A. Misol, F.M. Labajos, A. Morato, V. Rives, Synthesis of Zn,Al layered double hydroxides in the presence of amines, *Appl. Clay Sci.* 189 (2020) 105539. doi:10.1016/j.clay.2020.105539.

