

# Hidroxidos dobles laminares MgAlTi- CrO<sub>4</sub> como fotocatalizadores para la eliminación de gases NO<sub>x</sub> bajo luz visible

Laura Marín, Ivana Pavlovic, Luis Sánchez

*Universidad de Córdoba. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. E-mail: b32matol@uco.es*

## Summary

The layered double hydroxides (LDH) are currently one of the most promising photocatalysts, thanks to their structural properties and their low cost. Another application of LDHs is as an adsorbent of water pollutants, among which is the chromate ion. In this work, we study the use of the layered double hydroxides MgAlTi- and MgAlTi-CrO<sub>4</sub> (residue resulting from the adsorption process of this pollutant) for the removal of NO<sub>x</sub> gases. Characterization results showed that MgAlTi does not absorb in the visible spectrum, but the incorporation of chromate into its structure causes an increase of light absorption in this region and thus better harvesting of sunlight. Photocatalytic tests showed a photocatalytic NO/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> conversion of 40% and a selectivity greater than 98% for MgAl-CrO<sub>4</sub> sample.

**Key words:** NO<sub>x</sub>, photocatalysis, layered double hydroxides (LDH), chromate

## Resumen

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son actualmente unos de los fotocatalizadores más prometedores, gracias a sus propiedades estructurales y a su bajo coste. Otra de las aplicaciones de estos compuestos es su uso como adsorbente de contaminantes de aguas, entre los que se encuentra el ión cromato (contaminante efluente de muchas industrias). En este trabajo se aborda el uso de los hidróxidos dobles laminares MgAlTi-CrO<sub>4</sub> (residuo resultante del proceso de absorción de dicho contaminante) para la eliminación de gases NO<sub>x</sub>, uno de los contaminantes atmosféricos más importantes. Los datos de caracterización muestran que MgAlTi no absorbe en la región del espectro visible, pero que la incorporación de cromato a su estructura provoca un aumento de la absorción lumínica en esa región, aprovechándose así una mayor parte de espectro de luz solar. Los ensayos fotocatalíticos, mostraron una conversión fotocatalítica de NO/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> del 40% y una selectividad mayor al 98%.

**Palabras clave:** NO<sub>x</sub>, fotocatalisis, hidróxido doble laminar (HDL), cromato

## Introducción

La mayor industrialización junto con las emisiones provocadas por el tráfico, dan lugar a una mayor concentración de ciertos contaminantes atmosféricos en las grandes ciudades, siendo la calidad del aire en estas zonas unas de las mayores preocupaciones actuales, debido a sus efectos perjudiciales tanto en el medio ambiente como en la salud humana. Entre estos gases están los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), que son altamente nocivos, y desencadenan problemas como la lluvia ácida y el ozono troposférico, además de ser responsables de miles de muertes prematuras cada año en el mundo [1].

Por consiguiente, la búsqueda de soluciones para reducir los niveles de  $\text{NO}_x$  atmosféricos (acción De- $\text{NO}_x$ ) es de gran interés hoy en día, siendo una de ellas la tecnología de oxidación fotocatalítica. Los fotocatalizadores más prometedores, por ser económicos y medioambientalmente sostenibles, son los hidróxidos dobles laminares (HDL) [2,3]. Además, tienen la ventaja de que pueden incorporarse en su estructura una variedad de metales y aniones interlaminares para mejorar su capacidad de absorción lumínica en diferentes regiones del espectro solar.

Otras de las aplicaciones de los HDL es la adsorción de contaminantes de aguas, entre los que se encuentra el ion cromato (compuesto mutagénico y genotóxico) [4]. En este trabajo, se propone el uso del HDL producto de adsorción de cromato, MgAlTi-cromato, para la eliminación de gases  $\text{NO}_x$ , como una alternativa de reutilización del residuo de adsorción.

## Metodología

El hidróxido doble laminar MgAlTi se preparó por coprecipitación con el método AMOST (aqueous miscible organic solvent treatment) siendo la relación de metales  $\text{Mg}/(\text{Al}+\text{Ti})$  3:1, y la de  $\text{Al}/\text{Ti}$  4:1. La síntesis consiste en añadir gota a gota la solución de sales metálicas, sobre una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , utilizando una solución de  $\text{NaOH}$  para mantener el  $\text{pH}=10$  durante todo el proceso. Después, se dejó agitando durante 16 h antes de dispersar la suspensión en acetona durante 6 h. Se filtró y se dejó secar en estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . El producto se caracterizó empleando diferentes técnicas: DRX, FRX, FT-IR, método BET.

El HDL MgAlTi-cromato se sintetizó por intercambio iónico, añadiendo 0,5 g de MgAlTi sobre 100 mL de disolución de  $\text{K}_2\text{CrO}_7$  preparada con agua descarbonatada, de diferentes concentraciones (0,002M y 0,02M) y a diferentes  $\text{pH}$  (4,5 y 8). Se dejó en agitación durante 1 h, pasando una corriente de  $\text{N}_2$  para favorecer el intercambio. Se centrifugó y se lavó 2 veces con agua descarbonatada, antes de secarlo en estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Al igual que el LDH, MgAlTi-cromato también se caracterizó antes de estudiar su capacidad fotocatalítica.

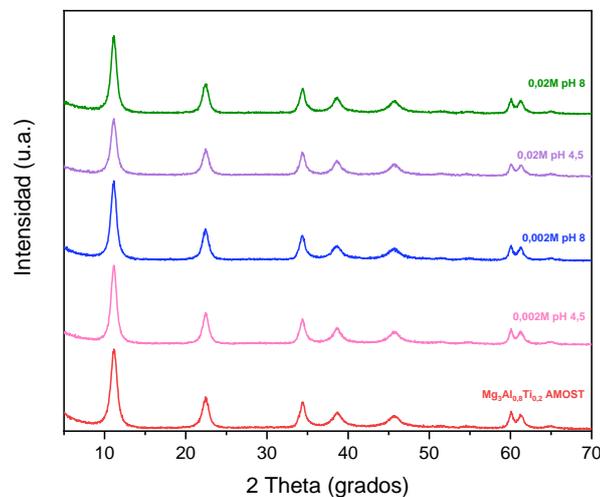
Los ensayos fotocatalíticos se realizaron en un foto-reactor de cuarzo, exponiendo la muestra a un flujo constante de aire contaminado con  $\text{NO}$  (150 ppb) e irradiándola con luz UV-visible (Solarbox 3000e RH con lámpara de Xe) o con luz visible (lámpara Newport LSH-7320). La concentración de los gases en estos experimentos se midió con un analizador de  $\text{NO}_x$  Environnement AC32M.

## Objetivos

El objetivo de este trabajo ha sido la síntesis de HDL MgAlTi nanolaminado utilizando el método AMOST para mejorar su superficie específica y por tanto su capacidad fotocatalítica para descomposición de gases NOx y también conseguir su activación en el espectro visible después de la adsorción del ion cromato en su estructura.

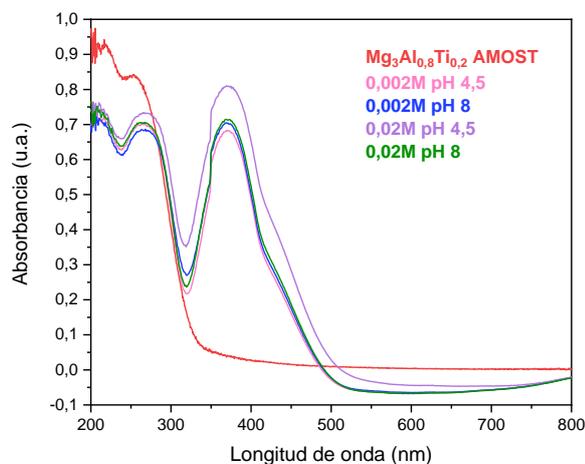
## Resultados

En los difractogramas de rayos X se observan patrones característicos de hidróxidos dobles laminares, tanto para MgAlTi como en MgAlTi-CrO<sub>4</sub> (**Figura 11**), mostrando que las muestras con cromato mantienen la estructura y poseen una cristalinidad similar al HDL.



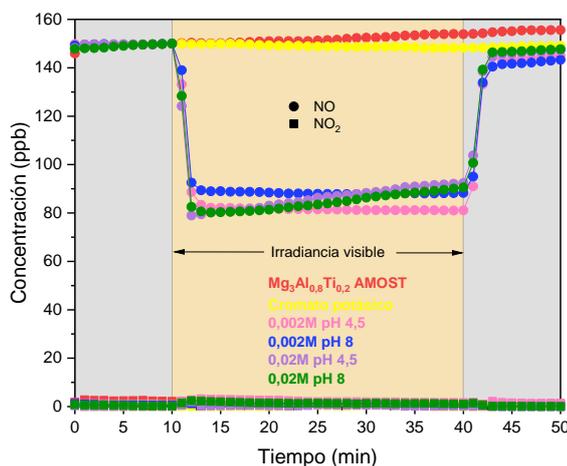
*Figura 11. Difracción de rayos X de los HDL estudiados*

Los espectros de absorción UV-VIS de los HDL estudiados (**Figura 22**) muestran que la presencia del ion cromato en el HDL provoca un aumento en la absorbancia en la región de 350 a 500 nm.



*Figura 22. Espectro de absorción UV-VIS de los HDL estudiados*

Al realizar los ensayos fotocatalíticos, se observa que ni el ion cromato ni el HDL MgAlTi son activos en el espectro visible por sí solos, pero la presencia de cromato en el HDL hace que haya una buena actividad fotocatalítica (**Figura 33**) debido al cambio del band gap del compuesto. La selectividad ha sido mayor al 98%, lo que significa que las moléculas de gas NO se oxidan directamente a nitrito/nitrato y no aparece como intermedio el gas NO<sub>2</sub>, de una mayor toxicidad que el óxido de nitrógeno.



*Figura 33. Variación de la concentración de NO con diferentes síntesis de Mg<sub>3</sub>Al<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>-cromato bajo irradiación visible.*

## Conclusiones

- El tratamiento AMOST para los LDH ha permitido la obtención de muestra LDH MgAlTi pura y de elevada superficie específica.
- La presencia de cromato en el HDL mejora la capacidad de absorción lumínica en el espectro visible, consiguiendo una alta eficiencia en la conversión fotocatalítica de NO y una selectividad cercana al 100%.

## Bibliografía:

- [1] J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, L. Sánchez, *J Nanosci Nanotechnol.* 2015 ;15(9):6373-85  
 [2] Rodríguez-Rivas F., Pastor A., Barriga C., Cruz-Yusta., Sánchez L., Pavlovic L. *Chemical Engineering Journal.* 2018; 346: 151-158  
 [3] Pastor A., Chen C., De Miguel G., Martin F., Cruz-Yusta M., Buffet C., O'Hare D., Pavlovic I., Sánchez L. *Chemical Engineering Journal*, 2022; 132361  
 [4] A. Nehdi, N. Frini-Srasra, G. de Miguel, I. Pavlovic, L. Sánchez, J.Fragoso, *Chemosphere*, 2022; 131812

## Agradecimientos

Este trabajo está financiado por los proyectos PID2020-117516GB-I00 (Ministerio de Ciencia e Innovación - España) y UCO-1380752 (Universidad de Córdoba - España).