

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BÁSICOS TIPO HIDROTALCITA SINTETIZADOS POR IRRADIACIÓN DE MICROONDAS

CHARACTERIZATION OF BASIC CATALYSTS OF THE TYPE HYDROTALCITE SYNTHESIZED BY MICROWAVE IRRADIATION

J. A. Rivera-Ortega¹, G. Fetter^{1*} y P. Bosch-Giral²

¹ Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. 14 Sur y Av. San Claudio, C. P. 72570, Puebla, Pue., México.

² Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria, C. P. 04510, México, D. F., México.

Recibido 18 Enero 2006; Aceptado 2 Mayo 2006

Resumen

Los compuestos cristalinos tipo hidrotalcita son materiales microporosos con estructura laminar y propiedades de intercambio aniónico. Dependiendo de su composición, cristalinidad, estabilidad térmica y otras propiedades físico-químicas presentan una gran variedad de aplicaciones. Debido a la importancia de estos materiales se han sugerido numerosos estudios desarrollando nuevas técnicas de síntesis y una de las más innovadoras es el método de síntesis empleando irradiación de microondas. Este es un método que presenta varias ventajas con respecto a otros, principalmente en la reducción del tiempo de reacción.

En este trabajo se presenta la síntesis de materiales básicos tipo hidrotalcita con una composición de Mg/Al y con relaciones metálicas molares de 4:1, 3:1 y 2:1. Los geles de síntesis fueron tratados hidrotérmicamente en un reactor de microondas operando a 200 W, a una temperatura de 80°C y a presión atmosférica. También se sintetizaron hidrotalcitas con relación 3:1 a diferentes potencias de irradiación de microondas (400 y 600 W) para observar el efecto de la potencia sobre las propiedades estructurales y morfológicas.

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, por espectroscopia infrarroja, por microscopia electrónica de barrido y por adsorción de nitrógeno (área BET). En este trabajo se comprueba que la pureza, el área específica y la cristalinidad dependen de la relación molar Mg/Al y al aumentar la potencia las muestras son estables a mayor temperatura y el área específica resulta mayor.

Palabras clave: hidrotalcita, irradiación de microondas, materiales microporosos, difusión iónica, aluminio, magnesio.

Abstract

Hydrotalcites are microporous materials with a lamellar structure and anionic exchange properties. They can be used in many applications depending on crystallinity, composition, thermal stability and other physicochemical properties. Due to the importance of these materials, many studies developing new synthesis techniques have been proposed, among them, the synthesis by microwave irradiation has many advantages, mainly due to the reduction of reaction time.

In this work the synthesis of basic hydrotalcite-like compounds with a Mg/Al composition and with molar ratios Mg/Al of 2:1, 3:1 and 4:1, is presented. The synthesis gels were treated hydrothermally in a microwave reactor operating at 200 W, at a temperature of 80°C and at atmosphere pressure. In addition, some samples were synthesized with a Mg/Al molar ratio of 3 with different irradiation power (400 and 600 W) to determine the power effect on the structural and morphological features.

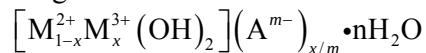
The samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption (BET area). It was found that purity, specific surface area and crystallinity depend on the Mg/Al molar ratio. Furthermore, thermal stability increases with irradiation power as the specific surface area.

Keywords: hydrotalcite, microwave irradiation, microporous materials, ion diffusion, aluminum, magnesium.

* Autor para la correspondencia: E-mail: geolarfetter@yahoo.com.mx
Fax: (52)2222443106

1. Introducción

Los compuestos tipo hidrotalcita (CTH's), o simplemente hidrotalcitas se clasifican como arcillas aniónicas. La fórmula general es:



donde M^{2+} es un catión divalente, M^{3+} un catión trivalente y A es un anión de compensación con carga m- como CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- o NO_3^- . La relación molar $M^{3+} / M^{2+} + M^{3+}$ queda entonces dada por x (Cavani y col., 1991; Trifiro y col., 1996; Rives y Ulibarri, 1999).

Las hidrotalcitas tal cual o los óxidos obtenidos al calcinarlas presentan propiedades básicas interesantes y útiles en diversas reacciones orgánicas, una de ellas es la condensación aldólica de acetona (Rives y Ulibarri, 1999; Cavani y col., 1991). Estas características les procuran ciertas ventajas sobre los disolventes corrosivos utilizados como catalizadores en fase homogénea (Sels y col., 2001). En efecto, estas arcillas aniónicas presentan centros básicos que se originan por el desequilibrio de carga positivas presentes en las láminas.

En trabajos previos se han discutido las ventajas de la irradiación con microondas en la síntesis de hidrotalcitas (Fetter y col., 1997; Tichit y col., 2002; Zapata y col., 2001). Este método de síntesis reduce el tiempo y la temperatura de cristalización. Sin embargo, el control de la síntesis depende de parámetros como la relación molar o la potencia de la irradiación con microondas tal y como se estableció en un trabajo previo (Rivera y col., 2006). Sólo el control de estas variables permitirá obtener hidrotalcitas con estructuras y morfologías adecuadas. En este estudio se pone el acento en las modificaciones morfológicas y se establecen correlaciones entre las características de las hidrotalcitas obtenidas a diferentes relaciones molares y a potencias variables de irradiación de microondas.

2. Experimental

2.1 Síntesis

Muestras de hidrotalcita de magnesio y aluminio se sintetizaron a partir de soluciones 3.3 molar de nitratos de magnesio y de aluminio (Aldrich) y una solución 1.86 molar de hidróxido de sodio. En la coprecipitación, el flujo de cada solución se ajustó para que el pH permaneciera constante e igual a 13. Las cantidades de reactivo utilizadas corresponden a relaciones molares Mg/Al de 2, 3 y 4. El precipitado se trató en una autoclave (MIC-I, Sistemas y Equipos de Vidrio S.A. de C.V.) durante 10 minutos, a una frecuencia de 2.45 GHz y a una potencia de 200 W. También se sintetizaron hidrotalcitas a 400 y 600 W con una relación de Mg/Al de 3. La temperatura del autoclave se fijó a 80 °C.

Todas las muestras se lavaron con agua destilada hasta que el pH de la dispersión alcanzara un valor de 10. Los sólidos se secaron en una estufa a 70 °C. Parte de las muestras se calcinó a 450 °C/4 horas en aire para estudiar el efecto de la calcinación en la estabilidad térmica.

2.2 Caracterización

Difracción de rayos X (DRX): El equipo utilizado fue un difractómetro Bruker-axs D8-advance acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre, empleando un monocromador de haz difractado para seleccionar la radiación $K\alpha$.

Espectroscopia infrarroja (FTIR): Se utilizó un equipo Magna-IR Spectrometer 550 Nicolet. Las muestras se prepararon con KBr en forma de pastilla.

Adsorción de nitrógeno: Las áreas específicas BET se determinaron con un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras se trataron previamente a 200°C durante 10 horas en alto vacío.

Microscopía electrónica de barrido (MEB): La morfología de los materiales obtenidos se comparó por microscopia

electrónica de barrido con un microscopio LEICA, Stereoscan 440.

3. Resultados y discusión

Muestras no calcinadas: Los difractogramas de rayos X de las muestras de Mg/Al con relaciones molares de 2, de 3 y de 4, todas irradiadas a 200 W, indican la formación de compuestos tipo hidrotalcita, Fig. 1. En todos los difractogramas se observan los picos característicos de compuestos tipo hidrotalcita con índices de Miller 003, 006, 009, 015 y 018. Para relaciones 3:1 y 4:1 se formaron hidrotalcitas puras, mientras que para la relación 2:1 se encuentra presente, además de la hidrotalcita, una pequeña cantidad de nitrato (NaNO_3). Aunque aparentemente al incrementar la relación molar aumenta la distancia interlaminar de 7.6 a 7.9 Å, esta diferencia cae en el intervalo de error del método de difracción de rayos X.

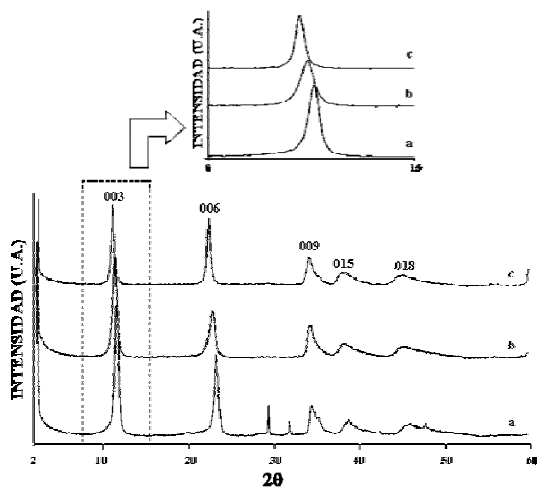


Fig. 1. Difractogramas de rayos X de las muestras no calcinadas: relaciones molares de Mg/Al de 2 (a), de 3 (b) y de 4 (c). Los picos marcados con índices de Miller son de hidrotalcita. Los picos 003 están corridos como se indica en el recuadro.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras tratadas con microondas a 200, 400 y 600 W muestran que las hidrotalcitas obtenidas son puras y

crystalinas, Fig. 2. En todos los casos las distancias interplanares en la dirección 003 fueron iguales (7.7-7.8 Å) y corresponden a la intercalación de nitratos (Cavani y col., 1991). Hay que hacer notar que la distancia interlaminar queda determinada por el ion más grande intercalado, y que, iones más pequeños como los carbonatos pueden estar presentes (Trifiro y col., 1996).

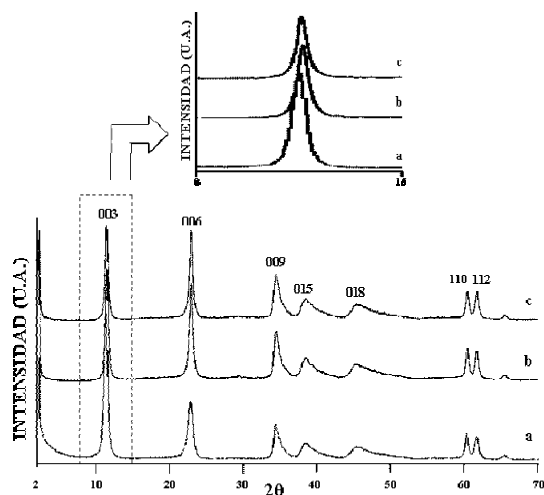


Fig. 2. Difractogramas de rayos X de las muestras no calcinadas: tratadas a 200 W (a), 400 W (b) y 600 W (c). Los picos marcados con índices de Miller son de hidrotalcita. Los picos 003 caen en la misma posición, ver recuadro.

En la Fig. 3 se muestra el espectro IR de la muestra tratada a 200 W en donde se observa la banda característica de los carbonatos a 1365 cm^{-1} , confirmando así la presencia de estos iones además de los nitratos, bandas IR a 1385 y 835 cm^{-1} . La banda a 3490 cm^{-1} se atribuye a los grupos OH de la estructura y la banda a 1648 cm^{-1} a los grupos OH del agua (López y col., 1997). Los espectros de las demás muestras son similares (no incluidos en la figura).

Las Figs. 4, 5 y 6 comparan la morfología de las partículas obtenidas en cada caso. La muestra tratada a 200 W está constituida por aglomerados grandes relativamente regulares de unos $70\text{ }\mu\text{m}$. En cambio, las otras dos muestras contienen más partículas pequeñas entre 10 y $60\text{ }\mu\text{m}$.

Tal observación micrométrica se puede correlacionar con la estructura a nivel nanométrico ya que en DRX, Fig. 2, los picos 006, 015 y 018 aumentan su intensidad relativa, es decir que el orden del apilamiento de los planos 001 es mayor en las muestras tratadas a 400 y 600 W. Cuando la turbostraticidad, muestras 400 y 600 W, alcanza su límite, ocasiona una tensión tal en la red que genera la formación de partículas pequeñas (Souza, 1992).

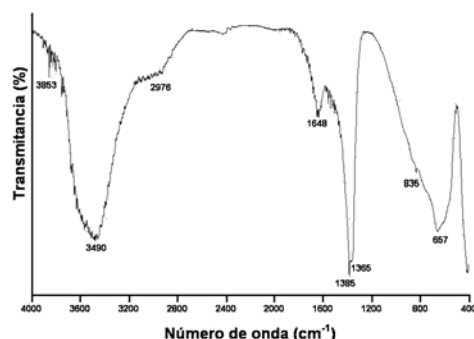


Fig. 3. Espectro infrarrojo de la muestra no calcinada tratada a 200 W.

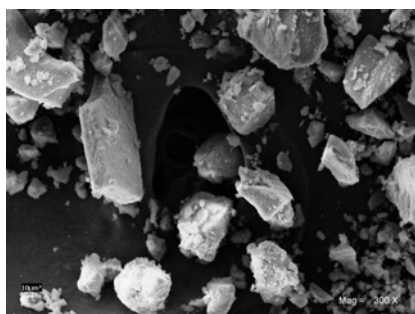


Fig. 4. Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido de la muestra Mg/Al = 3 irradiada a 200 W y sin calcinar (x300), micrografía tomada de Rivera y col., 2006.

Muestras calcinadas: En la Fig. 7 se muestran los difractogramas de las muestras calcinadas con relaciones molares de 2, 3 y 4. Todas las muestras presentan picos intensos característicos de MgO, además de picos característicos de hidrotalcita muy poco intensos marcados con los índices de Miller 003 y 006. En la muestra con relación Mg/Al de 2 se observan también picos correspondientes a la nitratina. La hidrotalcita que presenta mayor estabilidad térmica, es decir la que presenta una mayor

cantidad de hidrotalcita a una temperatura dada, es la de relación 3, y se atribuye a una distribución más uniforme de cargas que en las otras muestras, estabilizándose así la estructura.

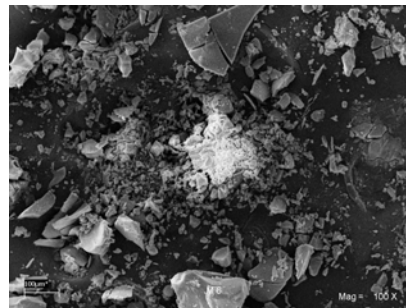


Fig. 5. Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido de la muestra Mg/Al = 3 irradiada a 400 W y sin calcinar (x100), micrografía tomada de Rivera y col., 2006.

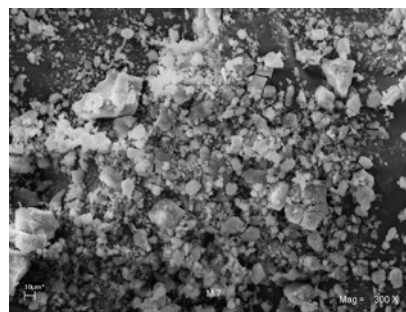


Fig. 6. Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido de la muestra Mg/Al = 3 irradiada a 600 W y sin calcinar (x300), micrografía tomada de Rivera y col., 2006.

Con la calcinación se forman pequeñas cantidades de MgO en las muestras tratadas a 400 y 600 W aunque el principal componente siga siendo la hidrotalcita. En cambio, en la muestra tratada a 200 W el componente mayoritario resultó ser el MgO y sólo se observa un pequeño porcentaje de hidrotalcita, Fig. 8. A mayor potencia más estable térmicamente resulta la hidrotalcita, dado que a la temperatura de calcinación de 450°C, gran parte de los compuestos tipo hidrotalcita (400 y 600 W) no se destruyen, mientras que a 200 W prácticamente todo el CTH se convierte en óxidos. En función de la potencia, el arreglo de aluminios y magnesios se homogeneiza para alcanzar

una menor tensión. En efecto, las microondas promueven una mejor difusión de los iones trivalentes respecto a los divalentes (Lidström y col., 2001; Perreux y Loupy, 2001) y, si la potencia no es suficiente, se genera una segregación en vez de una distribución regular, muestras tratadas a 400 y 600 W. Por lo tanto, una mayor intensidad de irradiación procura una distribución más homogénea del magnesio lo que favorece la estabilidad térmica de la hidrotalcita.

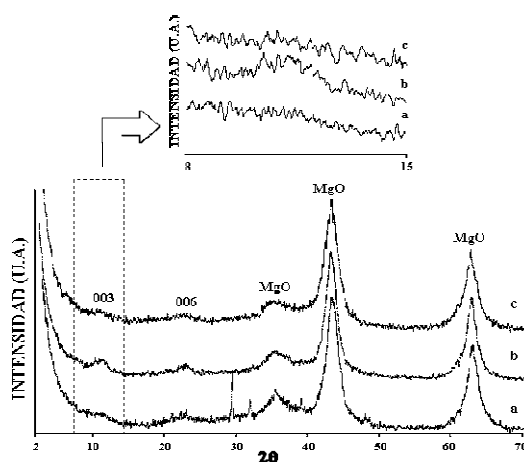


Fig. 7. Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas: relaciones molares de Mg/Al de 2 (a), de 3 (b) y de 4 (c). En el recuadro se enfatiza la presencia del pico 003.

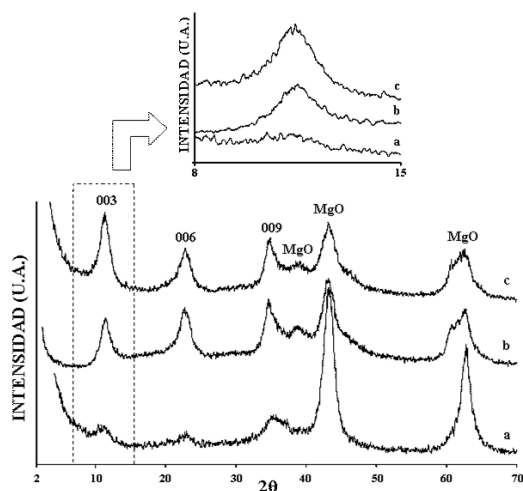


Fig. 8. Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas: tratadas a 200 W (a), 400 W (b) y 600 W (c). En el recuadro se presenta la evolución del pico 003.

En la Tabla 1 se reportan las áreas específicas BET de las muestras no calcinadas y calcinadas. Al aumentar la relación molar se incrementa el área específica de 68 a 110 m²/g, para las muestras no calcinadas. Al aumentar la relación molar disminuye la densidad de carga generada por el exceso de carga positiva en las láminas. Así, la cantidad de aniones interlaminares es menor en las muestras de alta relación molar generándose un mayor espacio libre. En las muestras calcinadas el área específica cambia de 51 a 64 m²/g. En la Fig. 9 se compara el efecto de la relación Mg/Al y de la potencia en el área específica de las muestras calcinadas. El área aumenta en función de la potencia y de la relación molar en proporciones comparables. En el caso de la variación de la potencia se mantiene constante la relación molar por lo tanto el área sólo puede aumentar si se fraccionan las partículas, es decir que las áreas obtenidas se deben atribuir a las áreas externas. Como al variar la relación molar y mantener la potencia de irradiación constante la evolución del área es similar se podría concluir que también en estas muestras el área medida es la externa.

Tabla 1. Áreas específicas BET de las muestras no calcinadas y calcinadas

Muestras no calcinadas			Muestras calcinadas		
Relación Mg/Al	Potencia (W)	Área (m ² /g)	Relación Mg/Al	Potencia (W)	Área (m ² /g)
2:1	200	68	2:1	200	51
3:1	200	86	3:1	200	57
4:1	200	110	4:1	200	64
3:1	400	104	3:1	400	67
3:1	600	102	3:1	600	73

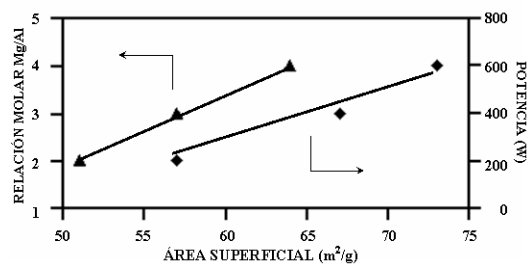


Fig. 9. Comparación del efecto de la relación Mg/Al y de la potencia en el área específica de las muestras calcinadas.

Conclusiones

En todas las muestras sintetizadas se obtuvieron compuestos básicos tipo hidrotalcita, comprobándose así la eficiencia del método de irradiación de microondas en la síntesis. El cambio en la relación molar Mg/Al no modifica los parámetros estructurales de la hidrotalcita; sin embargo, para una relación molar baja ($Mg/Al = 2$), se forma además una mayor cantidad de nitratina que no se elimina aunque se alcance un pH de 10. El tamaño de partícula así como el área específica varían.

Fijando la relación molar Mg/Al y aumentando la potencia de irradiación se incrementa la estabilidad térmica y el área específica. Potencias de irradiación de 400 y 600 W proporcionan sólidos con áreas mayores (104, 102 m²/g) que a 200 W (86 m²/g) para las muestras no calcinadas. Un comportamiento similar se observa para las muestras calcinadas, pero con una diferencia menor entre los valores.

Agradecimientos

Agradecemos a L. Baños y a J. Guzmán su trabajo técnico en difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se reconoce el apoyo financiero por parte de CONACYT (proyecto 44253-Q).

Referencias

- Cavani, F., Trifiro, F. y Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 11, 173-301.
- Fetter, G., Hernández, F., Maubert, M., Lara, V.H. y Bosch, P. (1997). Microwave irradiation effect on hydrotalcites synthesis. *Journal of Porous Materials* 4, 27-30.
- Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B. y Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis – a review. *Tetrahedron* 57, 9225-9283.
- López, T., Bosch, P., Asomoza, M., Gómez, R. y Ramos E. (1997). DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites: aluminum source effect on physicochemical properties. *Materials Letters* 31, 311.
- Perreux, L. y Loupy, A. (2001). A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron* 57, 9199-9223.
- Rivera, J.A., Fetter, G. y Bosch, P. (2006). Microwave power effect on hydrotalcite synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials* 89, 306-314.
- Rives, V. y Ulibarri, M.A. (1999). Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews* 181, 61-120.
- Sels, B.F., De Vos, D.E. y Jacobs, P.A. (2001). Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catalysis Reviews* 43, 443-488.
- Souza, P. (1992). Ciencia e Tecnología de Argilas, vol. 3, Pp. 955-981. Edgard Blücher Ltda, Sao Paulo.
- Tichit, D., Rolland, A., Prinetto, F., Fetter, G., Martinez, M.J., Valenzuela, M.A. y Bosch, P. (2002). Comparison of the structural and acid-base properties of Ga- and Al-containing layered double hydroxides obtained by microwave irradiation and conventional ageing of the synthesis gels. *Journal of Materials Chemistry* 12, 3832-3838.
- Trifiro, F., Vaccari, A., Alberti, G. y Bein, T. (1996). *Supramolecular Chemistry: Two- and Three- Dimensional Inorganic Networks*, Vol. 7, Chap. 8, Pp. 251-261. Editorial Pergamon, Oxford.
- Zapata, B., Bosch, P., Fetter, G., Valenzuela, M.A., Navarrete J. y Lara, V.H. (2001). Co(II)-Co(III) hydrotalcite-like compounds. *International Journal of Inorganic Materials* 3, 23-29.