

MOX, un método sencillo y económico viable para la obtención de la hidrotalcita

M. Sánchez-Cantú*, L. M. Pérez-Díaz, M. E. Hernández-Torres, D. Cruz-González, N. Tepale-Ochoa

Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Av. San Claudio y 18 Sur. Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Puebla

J. Sánchez-Valente

Instituto Mexicano del Petróleo

Eje Central Lázaro Cárdenas #152, Col. Sn. Bartolo Atepehuacan

C.P. 07730, G. A. Madero, México, D.F.

(Recibido: 30 de abril de 2009; Aceptado: 8 de junio de 2009)

En este trabajo se presenta un método sencillo y económico viable para la producción de la hidrotalcita. Los sólidos sintetizados por este nuevo método, denominado mezcla de óxidos, (MOX), se compararon con uno obtenido por el método convencional de coprecipitación. Por medio de difracción de rayos X de polvos se comprobó la obtención de la fase tipo hidrotalcita con cantidades despreciables de boehmita. Además, por adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C se corroboró la similitud de las propiedades texturales de las muestras preparadas por ambos métodos.

Palabras clave: Arcilla aniónica; Hidrotalcita; Hydróxido doble laminar

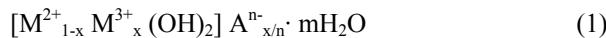
In this work a simple and economical method for the production of hydrotalcite is disclosed. The solids synthesized by this new method, denominated mixture of oxides, (MOX), were compared with one obtained by the conventional method of coprecipitation. Hydrotalcite was confirmed by X-ray powder diffraction; only negligible amounts of boehmite were detected. The samples reported showed the same textural properties.

Keywords: Anionic clay; Hydrotalcite; Layered double hydroxide

1. Introducción

Los compuestos tipo hidrotalcita (HTLC's por sus siglas en inglés), son una clase de arcillas aniónicas que pueden encontrarse en la naturaleza o sintetizarse fácilmente en el laboratorio. Su estructura es similar a la de la brucita, la cual está formada por láminas apiladas de octaedros de hidróxido de magnesio, los cuales están compuestos de iones de magnesio coordinados octaédricamente a seis grupos hidroxilo. En el caso de la hidrotalcita, la sustitución parcial de los iones Mg^{2+} por Al^{3+} proporciona a las láminas tipo-brucita cargas positivas, las cuales se compensan con aniones carbonato localizados en la región interlaminar. La región interlaminar también contiene moléculas de agua, enlazadas por puentes de hidrógeno con grupos OH^- de las láminas y/o con los aniones interlaminares.

La fórmula general de los compuestos del tipo hidrotalcita es la siguiente:



donde $M^{2+} = Mg^{2+}$, Ni^{2+} , etc.; $M^{3+} = Al^{3+}$, Fe^{3+} , etc.; $A^{n-} = [CO_3]^{2-}$, NO_3^- , Cl^- , etc.[1]

Debido a que la calcinación de los HTLC's proporciona óxidos mixtos, los cuales son sólidos básicos, éstos han encontrado aplicaciones importantes en muchas reacciones

orgánicas catalizadas por bases [2]. En los últimos años, éstos se han empleado como compuestos híbridos, en la liberación controlada de fármacos, agentes antiácidos, retardadores de llama y aditivos para PVC, catalizadores para la eliminación de SO_x y NO_x , entre otras [3-7].

Dada la importancia de los compuestos del tipo hidrotalcita, la preparación de éstos compuestos a través de un método simple, económico y ambientalmente amigable es de gran importancia. Convencionalmente, los HTLC's son preparados a través de la coprecipitación de nitratos, cloruros, sulfatos, entre otros, de las sales metálicas con una solución alcalina concentrada. Sin embargo, este método requiere de lavados intensivos para eliminar los iones indeseables [8], lo cual conlleva a la generación de problemas de proceso y ambientales, tales como: 1) los gradientes de pH lo que origina que el grado de nucleación y crecimiento de cristal varíen a través de la coprecipitación, causando un pobre control de la calidad del producto final, 2) las grandes cantidades de agua requeridas para la preparación de las soluciones así como para el lavado del precipitado, 3) el agua empleada en el lavado contiene compuestos indeseables (nitratos, cloruros, etc.) la cual generalmente es desechada al drenaje sin ningún tratamiento posterior, entre otros. Aunque se ha reportado la preparación de arcillas aniónicas empleando

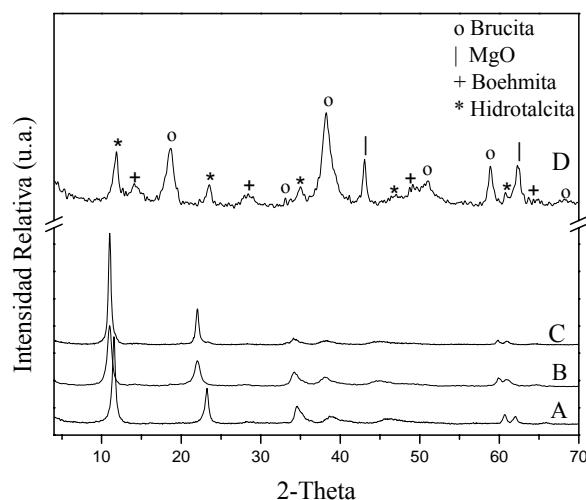


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de polvos: A) MgAl-1, B) MgAl-2, C) MgAl-3 y D) MgAl-4.

óxidos/hidróxidos metálicos [9-11], así como de métodos de dispersión-precipitación en línea [12], éstos requirieron períodos prolongados de añejamiento (desde días hasta meses), así como de purificación del producto final.

Por lo tanto, este trabajo reporta un método sencillo, económico y ambientalmente amigable para la preparación la hidrotalcita, el cual se denominó mezcla de óxidos, (MOX)

2. Detalles experimentales

2.1 Preparación de las muestras

Se prepararon cuatro muestras, una por el método de coprecipitación (MgAl-1) y tres más por el método MOX (MgAl-2, MgAl-3 y MgAl-4). Los nitratos de magnesio y aluminio, así como el ácido nítrico, KOH y K_2CO_3 fueron adquiridos a la compañía Productos Químicos Monterrey, mientras que el MgO y la boehmita fueron suministrados por Peñoles y Engelhard, respectivamente. La muestra MgAl-1 se preparó de la siguiente manera [8]: Se disolvieron $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en agua bidestilada manteniendo una relación M^{2+}/M^{3+} de 2.8 (A). Por separado se disolvieron KOH y K_2CO_3 en agua bidestilada (B). Posteriormente se adicionaron (A) y (B) a un reactor de vidrio manteniendo un pH de 9. La mezcla resultante se añejó por 6 horas a 80°C. Finalmente la muestra se lavó/filtró varias veces con agua desionizada caliente y se secó a 100°C por 12h.

El compuesto MgAl-2 se preparó suspendiendo MgO en 237 mL de agua bidestilada (A). Por separado se disolvió $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en agua bidestilada para obtener un pH menor a 3 (B1). Una vez disuelto el nitrato de aluminio se adicionó boehmita HiQ-10 para alcanzar la relación molar

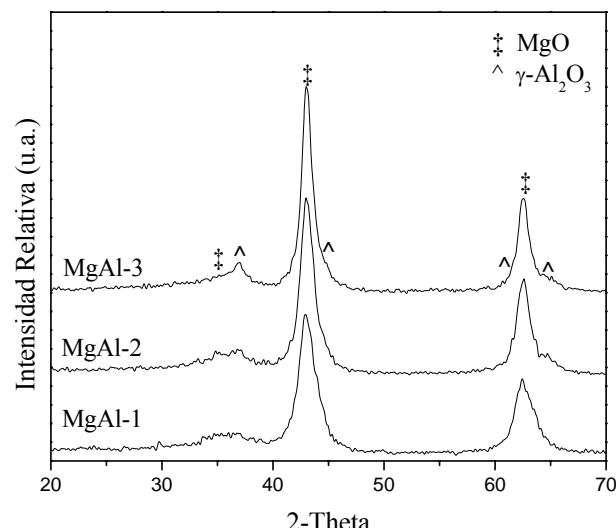


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de polvos de las muestras calcinadas a 500°C.

deseada ($M^{2+}/M^{3+}=2.8$). La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa por treinta minutos (B2). La relación H_2O /sólido fue de 10. Posteriormente, el producto resultante de (A) se agregó a (B2) y se añejó a 80°C por 6h bajo agitación vigorosa (C). El pH final de la mezcla fue de 8.68. Finalmente la muestra se filtró y secó a 100°C por 12h.

La muestra MgAl-3 se preparó suspendiendo MgO en 500 mL de agua bidestilada (A). Por separado se disolvieron 30 mL de HNO_3 al 69% en H_2O bidestilada para obtener un pH menor a 3 (B1). Posteriormente, se adiciona boehmita HiQ-10 a B1 manteniendo una relación molar $M^{2+}/M^{3+}=2.8$ (B2). Posteriormente, el producto de (A) se agregó a (B2) y se añejó a 80°C por 6h bajo agitación vigorosa. El pH final de la lechada fue de 8.27. Finalmente la muestra se filtró y secó a 100°C por 12h.

El sólido MgAl-4 se preparó siguiendo el mismo procedimiento de la muestra MgAl-3 a excepción de que se eliminó el uso del HNO_3 . El pH final de la mezcla fue de 11.47.

2.2 Caracterización de los sólidos

El análisis elemental se llevó a cabo por Fluorescencia de rayos X (FRX) en un espectrómetro de rayos X marca Siemens modelo SRS 3000.

Los sólidos se analizaron en un difractómetro D-5000 de Siemens equipado con una fuente de radiación $CuK\alpha$ (1.5406 Å). Las muestras se analizaron en un intervalo de 2-Theta de 4-70° con un tamaño de paso de 0.03 y un tiempo de paso de 0.6s.

El área específica, volumen total de poro y distribución de tamaño de poro se obtuvieron a partir de las isothermas de N_2 determinadas a -196°C en un equipo Quantachrome Autosorb 1C. El área específica se calculó empleando la ecuación BET y la distribución del tamaño de poro se determinó a partir del método desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH). Previo al análisis, las muestras se

Tabla 1. Composición química y propiedades texturales de la serie de muestras.

Muestra	Formula Desarrollada	M^{2+}/M^{3+}	BET (m ² /g)	VP (cc/g)	DPP (Å)
MgAl-1	$[Mg_{0.733}Al_{0.267}(OH)_2](CO_3)_{0.134} \cdot 0.80H_2O$	2.74	108	0.513	190
MgAl-2	$[Mg_{0.748}Al_{0.252}(OH)_2](NO_3)_{0.252} \cdot 0.59H_2O$	2.97	75	0.274	144
MgAl-3	$[Mg_{0.747}Al_{0.253}(OH)_2](NO_3)_{0.253} \cdot 0.58H_2O$	2.95	58	0.255	174

VP Volumen de Poro.

DPP Diámetro de Poro Promedio.

degasificaron a 120°C, hasta alcanzar una presión residual de 35 mm de Hg, durante 12 horas.

3. Resultados y Discusión

La composición química de las muestras sintetizadas se presenta en el Tabla 1. Se demostró que la relación molar M^{2+}/M^{3+} nominal ($M^{2+}/M^{3+} = 2.8$) fue similar a la obtenida por FRX (2.74, 2.97, 2.95 y 2.90 para las muestras MgAl-1, MgAl-2, MgAl-3 y MgAl-4, respectivamente), lo que indicó una buena incorporación de los cationes dentro de las láminas de tipo brucítico.

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras frescas MgAl-1, MgAl-2, MgAl-3 y MgAl-4. La muestra MgAl-4 exhibió una mezcla de 4 fases cristalinas, MgO, Mg(OH)₂, boehmita e hidrotalcita. Este resultado puede atribuirse al pH de síntesis que fue de 11.47, que es un valor alto si se considera que el pH óptimo para la preparación de los HTLC's se encuentra entre 8-10 [8]. Dadas las condiciones del sistema, el MgO se hidrolizará para formar Mg(OH)₂, como se ha reportado en la literatura [11], lo cual impedirá su transformación completa en brucita. Bajo las condiciones de pH encontrados en el sistema la boehmita se disociará formando especies Al(OH)₄⁻, las cuales reaccionarán con los iones Mg²⁺ en solución, o con la superficie del MgO o de la brucita mediante un mecanismo de difusión para formar la fase hidrotalcita, aunque en pequeñas proporciones. Considerando que aún después de 6 horas de reacción la fase hidrotalcita permanecía como fase secundaria se descartaron análisis posteriores de la muestra MgAl-4.

Las muestras MgAl-1, MgAl-2 y MgAl-3 picos característicos de la hidrotalcita (PDF 89-0460). En las muestras MgAl-2 y MgAl-3 se detectó la presencia de pequeñas cantidades de boehmita, lo cual demuestra el efecto del pH en la obtención de la fase hidrotalcita. Es de gran importancia hacer notar que en las muestras MgAl-2 y MgAl-3 no se realizó ningún proceso de lavado para la eliminación de impurezas y/o elementos sin reaccionar como en el caso de la MgAl-1.

Los parámetros de red se obtuvieron asumiendo una secuencia de apilamiento 3R; por lo tanto, $a=2d_{110}$ y $c=3d_{003}$, donde c es la distancia interlaminar la cual esta regulada por el contenido de agua junto con la cantidad, tamaño, orientación y carga del anión localizado en la

región interlaminar; a es la distancia promedio entre los cationes dentro de las láminas de tipo brucítico [13]. Los tamaños de cristal se calcularon a partir de la ecuación de Scherrer $L=0.9\lambda/\beta\cos\theta$, donde L es el tamaño del cristalito, λ la longitud de onda de los rayos X, β el ensanchamiento de la línea y θ el ángulo de Bragg [14]. Los resultados se reportan en la tabla 2.

Se encontraron valores altos de a en las muestras MgAl-2 y MgAl-3 (3.083 y 3.090 Å, respectivamente). En general, para muestras con relaciones molares M^{2+}/M^{3+} alrededor de 3 se esperan valores de $a \sim 3.054$ Å [6]. En este sentido, los valores observados corresponden más a los esperados para una muestra con relación molar M^{2+}/M^{3+} de 5 [15], lo que indica una deficiencia de aluminio dentro de la red, lo cual puede explicarse por la presencia de boehmita sin reaccionar.

La diferencia entre el parámetro de red c entre la muestra preparada por coprecipitación (MgAl-1) y las obtenidas por el método MOX (MgAl-2 y MgAl-3), se debió principalmente a la presencia de aniones carbonato (MgAl-1) y nitrato (MgAl-2 y MgAl-3) en la región interlaminar [16]. Todas las muestras exhibieron cristales que crecieron preferencialmente sobre el plano (110) que sobre el (003), (ver tabla 2).

La Figura 2 presenta los patrones de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 500°C, donde se detectó MgO (PDF 04-0829), como fase cristalina principal aunque también se detectó la presencia de trazas de γ-alúmina (PDF 50-0741) como fase secundaria en las muestras MgAl-2 y MgAl-3.

En este sentido, la fase tipo hidrotalcita es estable hasta temperaturas de alrededor de 380°C. Al incrementar la temperatura la estructura colapsa obteniéndose un sólido amorfó el cual, al seguir aumentando la temperatura (alrededor de 400°C), se observa una segregación de fases, predominando la estructura del óxido que se encuentra en mayor proporción, por ejemplo, en el caso de la MgAl se obtendrá el MgO. Posteriormente a temperaturas mayores a 900°C, se ha identificado la coexistencia del MgO y de la espinela MgAl₂O₄ [17-19].

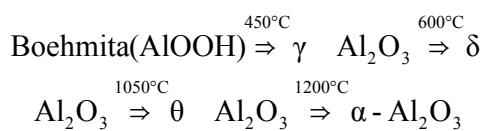
La formación de la fase γ-Al₂O₃ se formó posiblemente por el hecho de que los sólidos presentaron cantidades apreciables de boehmita sin reaccionar, la cual se transformó en γ-Al₂O₃ mediante el siguiente mecanismo de descomposición [20].

Tabla 2. Parámetros de red y tamaños de cristal de las hidrotalcitas frescas y calcinadas.

Muestra	a , (Å)*	c , (Å)*	L_{003} , (Å)*	L_{110} , (Å)*	a , (Å)†	L_{200} , (Å)†
MgAl-1	3.051	23.002	206	316	4.204	58
MgAl-2	3.083	23.875	142	207	4.200	65
MgAl-3	3.090	24.096	144	251	4.199	84

* Hidrotalcita

† MgO



El parámetro a se calculó a partir de la fórmula del espaciamiento interlaminar para el sistema cristalino cúbico en el plano 200.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2), \quad (2)$$

$$a = 2d_{200} \quad (3)$$

Los valores de los parámetros de red a se encontraron entre 4.199 y 4.204 Å para la MgAl-3 y la MgAl-1, respectivamente. Es importante notar que a pesar de que las muestras precursoras poseen diferentes tamaños de cristal (ver Tabla 2), los productos de calcinación presentaron tamaños de cristal semejantes (entre 58 y 84 Å).

La Tabla 1 muestra el área específica, volumen de poro y diámetro de poro promedio de las HTLC's secadas a 100°C. Trombetta *et al.* [21] reportaron un valor de 96 m²/g para la hidrotalcita MgAl secada a 90°C, el cual es un valor cercano a los obtenidos en este trabajo (108, 75 y 58 m²/g para las muestras MgAl-1, MgAl-2 y MgAl-3, respectivamente). Al comparar los volúmenes de poro de la MgAl-1 con las preparadas por el método MOX se apreció que éstas últimas poseían volúmenes de poro menores (0.513, 0.274 y 0.255 cc/g para las muestras MgAl-1, MgAl-2 y MgAl-3, respectivamente). En principio, a 100°C se lleva a cabo la eliminación del agua superficial, por lo que la diferencia entre la muestra preparada por coprecipitación y las MOX podría deberse a que la primera contiene una mayor cantidad de agua en la región interlaminar o que el agua superficial se encuentra más fuertemente enlazada que los compuestos preparados por el método MOX. Otra explicación plausible sería la presencia de poros en forma de "botella de tinta" (ink-bottle pores). En estos poros la condensación se realiza en cada sección de la presión relativa, pero la evaporación del cuerpo del poro no puede llevarse a cabo mientras que la boca del poro permanezca llena [22], por lo que el agua presente en

estos poros puede quedar ocluida, y por ende, disminuir el volumen de éstos.

De acuerdo a la Tabla 1, se obtuvo un diámetro promedio de poros entre 144 y 190 Å. En este sentido, se ha atribuido que los defectos de apilamiento de las láminas, junto con los mecanismos de agregación de las mismas, asociados con el contenido de agua entre partículas y en los poros, contribuyen a la mesoporosidad total observada, en donde su abundancia relativa determinarán el intervalo y uniformidad de la distribución de los poros [23]. Por lo que las diferencias entre las muestras pueden explicarse en estos términos.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se realizó la síntesis de cuatro materiales, uno por coprecipitación y tres por el método denominado mezcla de óxidos, el cual es un método sencillo y económicamente viable. Para ésto se emplearon reactivos económicos y/o sales precursoras fácilmente removibles, suprimiendo de esta manera el uso de las sales de metales alcalinos como agentes precipitantes, eliminando así los problemas y costos de purificación asociados con la preparación convencional de estos materiales. El efecto del pH sobre la pureza de los sólidos finales fue evidente, ya que en la muestra donde no se realizó dicho ajuste se observó por DRX la mezcla de hasta cuatro fases cristalinas. A su vez, el análisis textural reveló similitudes entre las muestras preparadas por ambos métodos. Se comprobó que los materiales preparados por el método MOX exhibieron características estructurales, químicas y texturales similares a la de la muestra preparada por el método convencional de coprecipitación, lo cual promovería que las aplicaciones mencionadas desarrolladas hasta ahora a nivel laboratorio sean susceptibles de llegar a un escalamiento y, de esta manera, a una aplicación exitosa a nivel industrial.

Agradecimientos

Agradecemos al Instituto Mexicano del Petróleo y a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por el apoyo otorgado.

Referencias

- [1]. J. S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. López, J. P. Besse, *J. Catal.* **189**, 370(2000).
- [2]. F. Figueras, *Topics in Catalysis*, **29**, 189(2004).
- [3]. X. Duan, D.G. Evans, in "Layered Double Hydroxides, Struc. & Bonding", 119, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006).
- [4]. E. Gardner, K. M. Huntoon, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **16**, 13 (2001).
- [5]. Y. Sun, Y. Xia, *Science*, **298**, 2176(2002).
- [6]. M. Cantu, E. Lopez-Salinas, R. Montiel, J. S. Valente, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9715(2005).
- [7]. B. M. Choudary, M. L. Kantam, A. Rahman, Ch. V Reddy, K. K. Rao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 763(2001).
- [8]. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* **11**, 173(1991).
- [9]. R. C. Turner, J. E. Brydon, *Science* **136**, 1052(1962).
- [10]. G. Mascolo, O. Marino, *Miner. Mag.* **43**, 619(1980).
- [11]. Z. P. Xu, G. Q. Lu, *Chem. Mater.* **17**, 1055(2005).
- [12]. S. Abelló, J. Pérez-Ramírez; *Adv. Mater.* **18**, 2436(2006).
- [13]. M. C. Gastuche, G. Brown, M. M. Mortland, *Clay Miner.* **7**, 177 (1967).
- [14]. L.V. Azároff, M. J. Buerger, in *The powder method in X-ray Crystallography*, (New York, McGraw-Hill, (1958).
- [15]. M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim, *J. Phys. Chem.* **100**, 8527 (1996).
- [16]. Manuel Sánchez-Cantú; *Disertación Doctoral*, Instituto Mexicano del Petróleo, Noviembre 2007.
- [17]. E. Kanezaki, *Solid State Ionics*, **106**, 279 (1998).
- [18]. S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, **28**, 50 (1980).
- [19]. W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Chemical Engineering Science*, **57**, 2945(2002).
- [20]. B. Kasprzyk-Hordern, *Adv. Colloid Interface Sci.* **110**, 19 (2004).
- [21]. M. Trombetta, G. Ramis, G. Busca, B. Montanari, A. Vaccari, *Langmuir* **13**, 4628 (1997).
- [22]. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, in *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, (Academic Press, 1999).
- [23]. S. Yun, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **7**, 348 (1995).