

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES TIPO HIDROTALCITA POR COPRECIPITACIÓN Y DISPERSIÓN DE ÓXIDOS

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROTALCITE TYPE MATERIALS BY COPRECIPITATION AND OXIDE DISPERSION

Galindo-Reyes E.J.<sup>1</sup>, Sánchez-Valente J. <sup>2</sup>, García-Saldivar V.M.<sup>1</sup>, García-González J.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa Académico de Ingeniería Química, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas.

<sup>2</sup>Gerencia de Materiales y Productos Químicos Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, Col. San Bartolo Atepehuacan C.P. 07730, México D.F.  
email contacto: jmgarcia@uaz.edu.mx

#### RESUMEN

El objetivo de este trabajo es la síntesis de materiales tipo hidrotalcita por coprecipitación y dispersión de óxidos. Se sintetizaron una serie de materiales variando la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  y el porcentaje en el catión divalente, además de que utilizaron hasta tres o más especies metálicas para tal fin. Dichos materiales se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X. Se concluye que la estructura de la hidrotalcita se puede obtener cuidando la relación del radio metálico con respecto al radio iónico del ión hidroxilo. De igual manera la introducción de tres o más elementos complica la formación de esta estructura, así como, la combinación del zinc y del cromo dentro de la misma.

**Palabras Clave:** coprecipitación, dispersión de óxidos, hidrotalcita

#### ABSTRACT

The objective of this work is the synthesis of hydrotalcite type materials for coprecipitation and oxide dispersion. A series of materials were synthesized by varying the  $M^{2+}/M^{3+}$  ratio and the percentage in the divalent cation, in addition up to three or more metal species were used for this purpose. Such materials were characterized by

the X-ray diffraction technique. It is concluded that the structure of the hydrotalcite can be obtained by taking care of the ratio of the metal radius respect to the ionic radius of the hydroxyl ion. Similarly, the introduction of three or more elements complicates the formation of this structure, as well as the combination of zinc and chromium within it.

**Key words:** coprecipitation, hydrotalcite, oxides dispersion.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales tipo hidrotalcita (HT's por sus siglas en inglés) son también conocidos como *hidróxidos dobles laminares* (HDL's) o arcillas aniónicas. Son compuestos de amplia aplicación en la industria farmacéutica y como catalizadores en diversas reacciones. Existen diferentes métodos de síntesis para estos materiales, aunque el más empleado es el de coprecipitación. En este trabajo se compara el método de coprecipitación y el método de dispersión de óxidos, en la síntesis de materiales tipo hidrotalcita. También se varía la relación presente de los iones para verificar su estabilidad.

## 1.2 Antecedentes

La hidrotalcita fue descubierta en Suecia en 1842. Se describe como un conjunto natural de láminas formadas por hidróxidos de magnesio y aluminio. Manese (1915) publicó la fórmula molecular, además, fue el primero en afirmar que los iones carbonato eran esenciales para mantener este tipo de estructura. Aminoff y Broome (1930) mediante análisis por difracción de rayos X, reconocieron en las hidrotalcitas una simetría romboédrica y hexagonal. Feitknecht (1942) sintetizó compuestos con estructura de tipo hidrotalcita, a la que él denominó *doppleschich strukturen* (estructuras dobles laminares). Taylor determinó las

características estructurales de estas hidrotalcitas y junto con Llamas y Jensen en 1968, concluyeron que ambos cationes ( $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$ ) estaban localizados en la misma lámina y la molécula de agua y los iones carbonato se encontraban exclusivamente en el espacio interlamilar. La compañía BASF en el año 1970 presentó la primera patente de hidrotalcita como catalizador para la hidrogenación catalítica. Miyata *et al.*, realizaron estudios de la síntesis y las propiedades fisicoquímicas de estos materiales, especialmente en reacciones de intercambio aniónico. Reichle (1986), investiga las propiedades catalíticas de estos materiales en reacciones de polimerización, y de condensación aldólica. Pinnavaia (1995), estudio las propiedades de intercambio aniónico de estos materiales, introduciendo polioxometalatos para formar hidrotalcitas pilareadas y ver su efecto

en el comportamiento como catalizador [1].

### **1.3 Métodos de síntesis**

La presencia de hidrotalcita en la naturaleza es escasa, sin embargo, su obtención es relativamente sencilla. Algunos métodos para la síntesis son la coprecipitación, dispersión de óxidos, el método de la urea, reconstrucción y la técnica sol-gel entre otros [2].

#### **1.3.1 Síntesis por coprecipitación**

Los primeros métodos de síntesis de estos materiales inician con los trabajos de Feitknecht y Fischer (1935) y Feitknecht (1942), donde hicieron reaccionar disoluciones diluidas de  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$  con soluciones básicas. Variando las proporciones de los cationes metálicos y el anión interlamilar pueden prepararse una amplia diversidad de materiales. Este método es denominado de coprecipitación o síntesis directa [3]. Sánchez *et al.* [4], encuentran que para incrementar la cristalinidad de la

hidrotalcita se requiere un tratamiento hidrotermal posterior a la síntesis. Sánchez *et al* [5], presentaron varias desventajas que tiene el método de coprecipitación, la más relevante es la gran cantidad de agua requerida para el lavado del material sintetizado, ya que, para preparar una tonelada de material tipo hidrotalcita de MgAl se utiliza 12 m<sup>3</sup> de agua para la solución metálica, más 15 m<sup>3</sup> para la solución alcalina y alrededor de 120 m<sup>3</sup> para el procedimiento de lavado. Además, de la gran cantidad de iones en las aguas residuales.

### 1.3.2. Síntesis por dispersión de óxidos.

La materia prima para sintetizar materiales tipo hidrotalcita por este método, son óxidos insolubles. Esta técnica se basa en la disociación, hidrólisis y reacciones de peptización [4]. El procedimiento consiste en la dispersión del óxido de magnesio para

formar la estructura base (hidróxido del metal divalente) y paralelamente se dispersa otra solución de bohemita y el nitrato del metal a utilizar. Ambas soluciones se mezclan y se someten a un tratamiento térmico de envejecimiento. Esta forma de síntesis es relativamente nueva por lo que aún no se tiene totalmente definido el mecanismo de reacción.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La síntesis de los materiales tipo hidrotalcita se realizó por coprecipitación y dispersión de óxidos. Las variables que se modificaron fueron: la relación y cantidad de los metales presentes, y la velocidad del mezclado.

### 2.1. Obtención de hidrotalcitas por coprecipitación

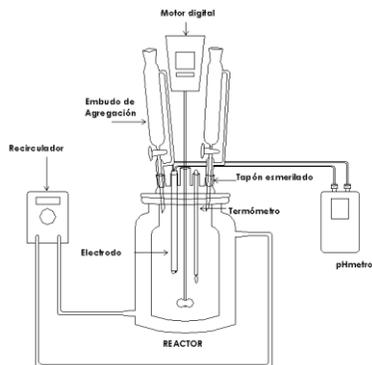
El método consiste en precipitar simultáneamente los cationes metálicos que forman parte de las láminas (divalentes y/o trivalentes) en un medio alcalino. Para tal fin se prepararon

muestras variando la relación  $M^{2+}/M^{3+}$  y/o el porcentaje en el catión divalente en los casos en los que había tres o más especies metálicas en la estructura de la hidrotalcita. Las soluciones tanto para el catión divalente y trivalente, son soluciones 1 M. En todos los casos se utilizó como anión común el nitrato ( $NO_3^-$ ). Para el caso de la preparación de la solución alcalina se utilizó  $K_2CO_3$  y KOH en una relación molar 2:1, para obtener la solución 1 M. En la **Figura 1**, se esquematiza el equipo empleado, el cual es un reactor equipado con dos embudos de adición, cuenta con un potenciómetro y un agitador para homogenizar la mezcla. Se añaden por goteo las soluciones. La mezcla se agita vigorosamente y se monitorea el pH. Una vez que se terminan de adicionar las soluciones, la muestra se somete a un tratamiento hidrotermal con un baño de recirculación para incrementar la cristalización del material sintetizado.

Posteriormente el material precipitado se lava con agua desionizada, se filtra y se lleva a secado. El envejecimiento del material sintetizado se lleva a cabo en un rango de temperatura de 333.15 K a 353.15 K. El secado se realiza por 12 horas a una temperatura de 373.15 K.

## **2.2 Obtención de hidrotalcitas por dispersión de óxidos**

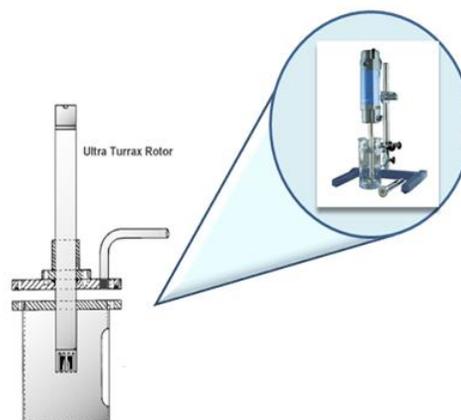
Se sintetizaron cuatro materiales diferentes con el  $Zn^{2+}$  como elemento común en su estructura. Para la preparación de las soluciones que intervienen en la reacción, se debe de considerar que una de ellas contenga el óxido del metal divalente y la sal del mismo. Para tal fin se utilizó  $NO_3^-$ . La otra solución es una mezcla de bohemita ( $AlOOH$ ) y la sal de aluminio que en este caso se usó nitrato de aluminio.



**Figura.1** Equipo para la síntesis de la hidrotalcita

El proceso de la síntesis del material tipo hidrotalcita, se lleva en dos pasos. Para el primer paso se utiliza un homogeneizador dispersador Ultra Turrax (**Figura 2**), en el cual el óxido de magnesio se dispersa en agua desionizada utilizando 5000 rpm para lograrlo, se ajusta el pH de la solución de seis a once (dependiendo de la concentración de la solución). Luego se lleva a cabo un procedimiento similar para mezclar la bohemita con la solución del nitrato del metal que se quiera añadir, a una velocidad de 5000 rpm y un pH entre dos y tres con la misma observación anterior. Luego se

lleva al dispersador Ultra Turrax las dos soluciones, se agita a 400 rpm durante siete horas a una temperatura de 353.15 K. En este equipo se lleva a cabo la dispersión de las soluciones durante una hora aproximadamente. Por último, se pasa al reactor utilizado en la síntesis por coprecipitación (**Figura 1**).



**Figura 2** Homogeneizador dispersor ultra turrax [6].

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 1, se muestran los materiales tipo hidrotalcita elaboradas por el método de coprecipitación. En ella se presentan ocho series de materiales. Así como, el porcentaje en peso de los

metales presentes y la relación entre los cationes divalente y trivalente.

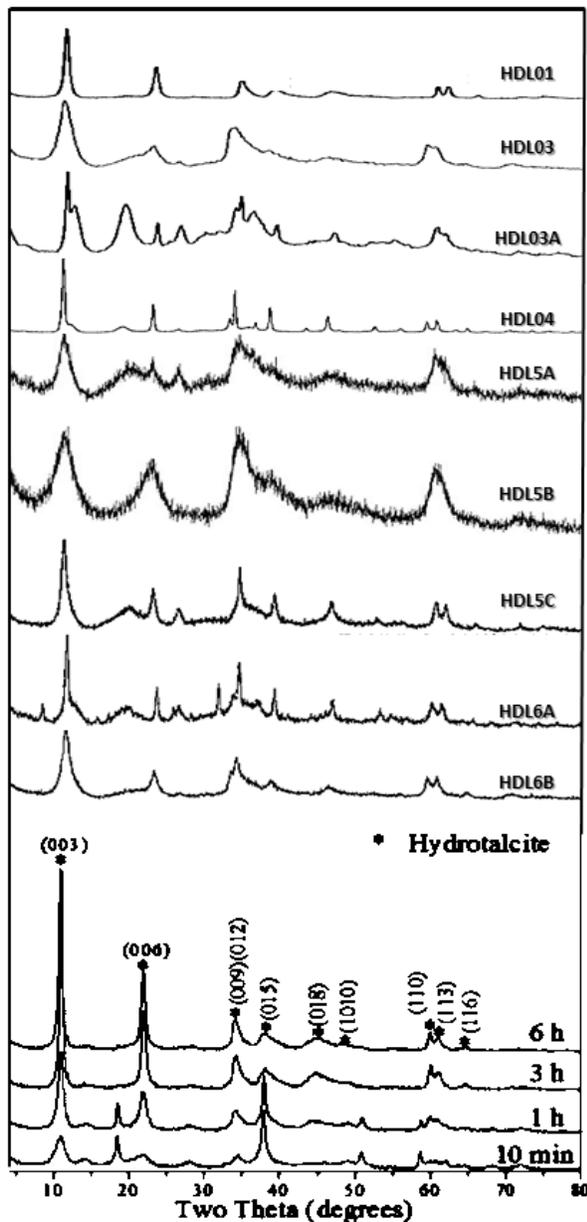
**Tabla 1** Materiales tipo hidrotalcita sintetizadas por el método de coprecipitación

Clave	HDL	$\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$	% Metal
HDL01	MgGaAl	3	10% Ga, 90% Al
HDL03	ZnCr	3	50% Zn, 50% Cr
HDL03A	ZnCr	4	50% Zn, 50% Cr
HDL04	ZnGaAl	3	10% Ga, 90% Al
HDL5A	MgZnCrAl	3	50% Al, 50% Cr
HDL5B	MgZnCrAl	3	90% Al, 10% Cr
HDL5C	MgZnCrAl	3	10% Al, 90% Cr
HDL6A	ZnCrAl	3	50% Cr, 50% Al
HDL6B	ZnCrAl	3	90% Cr, 10% Al

En la **Figura 3**, se muestran los difractogramas de los materiales sintetizados mediante el método de coprecipitación. A esta figura se añade el patrón de DRX presentado por Sánchez *et al.* [5], para verificar si se alcanza la estructura de la hidrotalcita.

En la **Tabla 2**, se presentan los materiales elaborados por el método de

dispersión de óxidos. Se presentan cuatro series materiales, con su respectivo porcentaje en peso de los metales presentes y la relación entre los cationes divalente y trivalente cabe mencionar que por este método el  $Zn^{2+}$  forma parte en la estructura para todos los casos.



**Figura 3** Difractogramas de los materiales tipo hidrotalcita sintetizados por el método de coprecipitación, comparados con DRX patrón.

Es relevante el comentar que en esta serie de muestras no se empleó cromo después de observar los resultados

obtenidos por el método de coprecipitación.

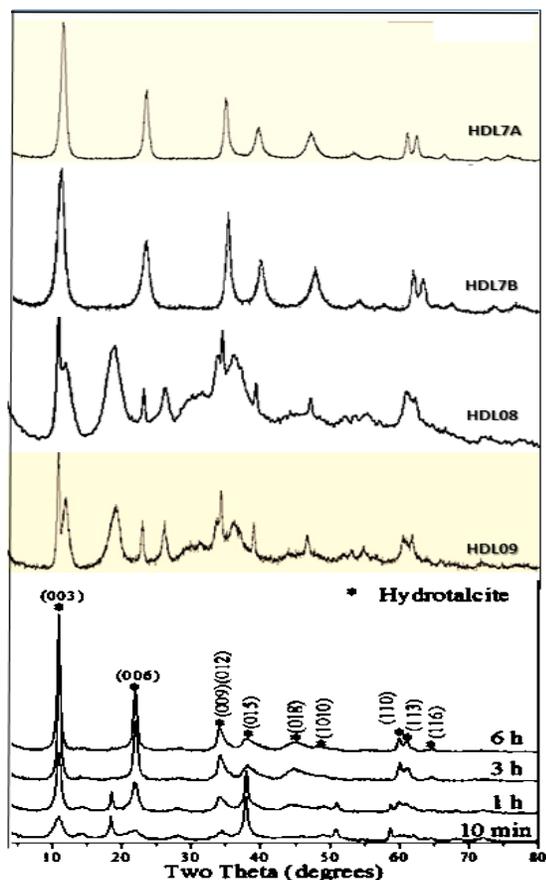
**Tabla 2** Materiales tipo hidrotalcita sintetizados por el método de dispersión de óxidos

Clave	HDL	$\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$	% Metal
HDL7A	MgZnAl	3	5% Zn, 95% Mg
HDL7B	MgZnAl	3	10% Zn, 90% Mg
HDL08	ZnAl	2	
HDL09	ZnAl	4	

En la **Figura 4** se muestran los difractogramas de los materiales tipo hidrotalcita, sintetizados mediante el método de dispersión de óxidos. Se añade a esta figura el difractograma presentado por Sánchez [5] para utilizarlo como referencia para comprobar cualitativamente la formación de la estructura de la hidrotalcita de los materiales sintetizados.

De acuerdo a los patrones de DRX para la hidrotalcita [ $D_1 \text{ \AA} (2\theta) = 7.690 (11.50)$ ;  $D_2 \text{ \AA} (2\theta) = 3.880(22.90)$ ;  $D_3 \text{ \AA} (2\theta) = 2.580(34.74)$ ], todos los materiales sintetizados tienen

características estructurales de la hidrotalcita, aunque algunos con menor desviación que otros.



**Figura 4** Difractogramas de los materiales tipo hidrotalcita sintetizados por el método de dispersión de óxidos comparados con DRX patrón.

También se observa que las muestras que contienen  $Zn^{2+}$  presentan picos sin una buena definición, esto puede atribuirse al radio iónico de este elemento. De los resultados que se

obtuvieron al caracterizar los materiales tipo hidrotalcita sintetizados, las series HDL5A, HDL5B y HDL5C, son las que presentan mayor desviación al patrón utilizado como referencia. Una posible explicación es que la diferencia en los radios del  $Zn^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  dificulta la formación de la estructura base (octaédrica laminar, análoga a la brucita), además de no contar con la relación óptima para los cationes trivalentes. Se encontró que otras variables que influyen en la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita son; la forma en que se sigue el procedimiento de lavado (ya que es posible que no se eliminen en su mayoría los iones no deseados, por ejemplo el  $K^+$ ); el rango de pH (ya que el anfoterismo del Zn puede intervenir en la formación del hidróxido); el tiempo y la forma en la que se da el tratamiento para el envejecimiento (ya que es factor determinante en la cristalización del

material sintetizado).

De acuerdo al análisis comparativo entre el patrón de DRX y los obtenidos de las muestras, los mejores resultados en la síntesis, son los materiales que se elaboraron por el método de dispersión de óxidos, además de las síntesis de los materiales HDL01 y HDL04 del método de coprecipitación.

En la **Tabla 3** se presentan los cationes que forman parte de la estructura del material tipo hidrotalcita y sus respectivos radios iónicos. Se considera que existe la posibilidad de que los radios iónicos influyen en la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita, lo cual en un estudio posterior deberá ser comprobado.

**Tabla 3** Radios iónicos de los metales que se emplearon en la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita [7]

Elemento	Carga	Radio iónico (pm)
Zn	2+	83
Cr	3+	64
Mg	2+	72
Al	3+	53
Ga	3+	62

## CONCLUSIONES

Para la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita, es imprescindible que se cuide el medio inerte, la temperatura, el tiempo y el pH en ambos métodos para obtener resultados óptimos. Además, se debe considerar una relación óptima entre los iones presentes para que sea posible la formación de la estructura propia de la hidrotalcita.

La estructura de la hidrotalcita se puede obtener de una mejor manera cuidando la relación del radio metálico con respecto al radio iónico del ión hidroxilo, mejorando la síntesis.

La introducción de tres o más elementos en la síntesis de los materiales tipo hidrotalcita complica la formación de la estructura característica de la hidrotalcita; así como, la combinación de zinc y cromo, por consiguiente, se propone que se emplee una segunda técnica de caracterización para corroborar la estructura del material

sintetizado, para dar una explicación a los resultados obtenidos cuando estos dos elementos se combinan.

Hydroxides: Formation Mechanism Discernment". *Chemistry of materials*, vol. 21, pp 5809 – 5818. 2009

[6] [http:// guia.maisplastico.com.br/produtos](http://guia.maisplastico.com.br/produtos) [Accedido: 10 de julio de 2018]

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] A. Vallet Sánchez "Síntesis y Caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales". Universidad Complutense de Madrid. Tesis Doctoral. Madrid. 2013

[2] D. R. Martínez, G. G. Carbajal. "Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología". *Avances en Química*, Vol. 7, pp 87 – 99. 2012

[3] F. M. Labajos, V. Rives, M.A. Ulibarri. "Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite like materials". *Journal of Materials Science*, January, Volume 27, Issue 6, pp 1546–1552. 1992

[4] J. Sánchez Valente, M. Sánchez Cantú, L.M. Pérez Díaz, M.E. Hernández Torres, D. Cruz González, N. Tepale Ochoa. "MOX, un método sencillo y económicamente viable para la obtención de la hidrotalcita". *Superficies y vacío*, vol. 22, pp. 1–5. 2009

[5] Sánchez Valente, M. Sánchez Cantú, E. Lima, F. Figueras. "Method for Large-Scale reduction of Multimetallic Layered Double

[7] T.L. Brown, H.G. LeMay, C.J.Murphy, B.E. Bursten, P.M. Woodward, "Química la Ciencia Central", Ed. Person. México 2004. pp 257.

