

# Efecto de la adición de Nb en compuestos tipo hidrotalcita

Paulina García Trujillo, Ubaldo Gil Cruz, J. Francisco Villegas Alcaraz, Israel Ibarra Solís, Raúl A. López Gomez

Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Guanajuato. Av. Mineral de Valenciana No. 200 Col. Fracc. Industrial Puerto Interior, C.P. 36275 Silao de la Victoria, Guanajuato, México

## Resumen

El presente trabajo muestra un estudio detallado de caracterización de una serie de hidroxicarbonatos dobles laminares con estructura tipo hidrotalcita obtenidos por el método de coprecipitación. Los compuestos ternarios con un catión divalente ( $Mg^{2+}$ ) y un catión trivalente ( $Al^{3+}$ ) en las láminas tipo brucita, y  $CO_3^{2-}$  como la especie aniónica interlaminar se sintetizaron con relaciones constantes de (Nb/Al) y ( $M^{2+}/M^{3+}$ ), a diferentes valores de pH, estableciéndose el pH=10 como óptimo para la precipitación de dichos compuestos. Los productos fueron analizados por las técnicas de área superficial BET por sorción de nitrógeno y las propiedades de estabilidad térmica fueron investigadas por ATD/ATG. Los parámetros de celda fueron calculados en base al procesamiento de los datos obtenidos por DRX mediante el manejo del software Winplotr.

## Abstract

The present paper presents a detailed study of the characterization of a series of double hydroxycarbonates with hydrotalcite-like layered structure, obtained by the coprecipitation method. The ternary compounds with a divalent cation ( $Mg^{2+}$ ) and trivalent cation ( $Al^{3+}$ ) in the brucite type sheets, and  $CO_3^{2-}$  as the anionic species interlaminar were synthesized with constant ratios (Nb/Al) and ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) at different pH values, establishing the pH = 10 optimal for the precipitation of such compounds. The products were analyzed by BET surface area techniques nitrogen sorption properties and thermal stability were investigated by DTA / TGA. Cell parameters were calculated based on the data processing by XRD Winplotr management software.

**Palabras claves:** Hidrotalcita, Interlaminar, Nb.

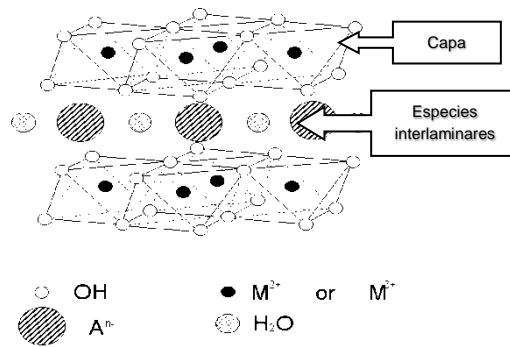
## 1. INTRODUCCIÓN

Los hidróxidos dobles laminares, también conocidos como arcillas aniónicas o compuestos tipo hidrotalcita (HTlc), representan una familia de compuestos (tanto naturales como sintéticos) de elevado interés. Esencialmente básicos, tienen aplicación hoy en día como catalizadores, precursores de catalizadores, secuestrantes aniónicos, entre otros [1-3].

Esta variedad de compuestos son representados por la fórmula general:



M(II) es un catión divalente tal como Mg, Co, Ni, Mn, Zn. M(III) es un catión trivalente tal como Al, Fe, Cr.  $A^{n-}$  es una especie aniónica:  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ , etc.



Estructura hidrotalcita

Figura 1. Estructura de los compuestos tipo Hidrotalcita

Para la obtención de fases puras de HTlc,  $x$  adquiere valores de  $0.2 \leq x \leq 0.4$ . La fórmula anterior refleja el contenido atómico para la estructura elemental, e indica que es posible sintetizar una serie de compuestos con diferente estequiometría; además trabajando con diferentes combinaciones de los iones metálicos M(II) y M(III) pueden sintetizarse una enorme cantidad de materiales con sistemas binarios, ternarios y cuaternarios [1-4].

## 2. OBJETIVOS

Sintetizar compuestos tipo hidrotalcita con el sistema ternario Mg-Al-Nb mediante la técnica de coprecipitación en función del pH, y determinación del pH óptimo de precipitación.

Conocer el efecto del contenido de Nb sobre la estructura del material.

Evaluar las propiedades superficiales y estabilidad térmica de los materiales sintetizados.

## 3. DESARROLLO

### A. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los materiales fueron obtenidos por la técnica de coprecipitación. En todos los casos se partió de soluciones acuosas de nitratos de los metales correspondientes y una solución de carbonato e hidróxido de sodio; manteniendo el sistema a temperatura y agitación constantes.

En esta primera etapa de la experimentación se sintetizaron cuatro muestras del HT Mg-Al-Nb con relaciones constantes para  $(\text{Nb}/\text{Al})=3.0$  y  $\text{Mg}/(\text{Al}+\text{Nb})=0.3$  en todos los casos, y a diferentes valores de pH. Los valores de pH se ajustaron por la adición de NaOH concentrado ( $\text{pH} = 7,8,9,10,11,12$ ). Esto con la finalidad de establecer el pH de precipitación óptima para dichos compuestos. En una segunda etapa se prepararon HT con el mismo sistema ternario (Mg-Al-Nb), pero a diferencia de los anteriores, éstos compuestos se sintetizaron con diferentes cantidades del metal trivalente (Nb); con relaciones  $(\text{Nb}/\text{Al})$  de 0 a 3.0, todas ellas al pH óptimo de precipitación previamente establecido ( $\text{pH} 10$ ). Se dejó envejecer el sistema a temperatura ambiente por un lapso de 24 horas.

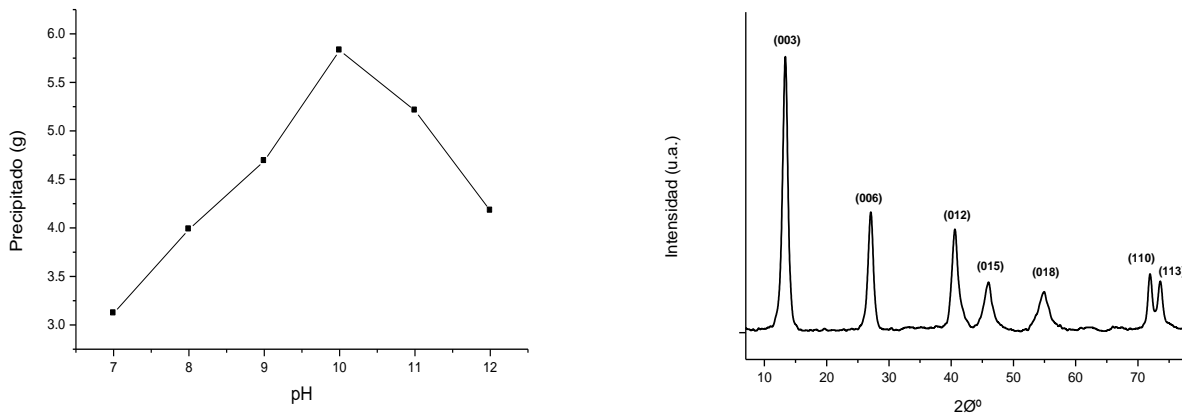
Finalmente las muestras fueron secadas en un horno mufla marca Thermolyne a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 h.

**B. CARACTERIZACIÓN**

La caracterización de los materiales se llevó a cabo por las técnicas de DRX, Análisis Térmico ATD/ATG y Adsorción de gases por la técnica BET.

**4. RESULTADOS**

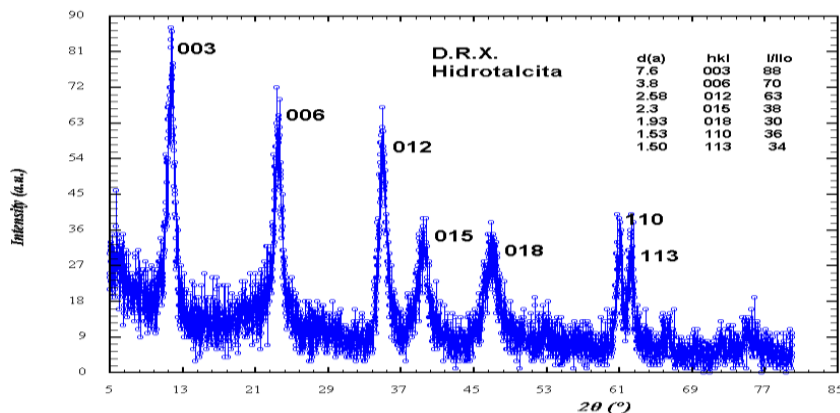
La gráfica siguiente, describe el comportamiento de la precipitación del compuesto en estudio, en función del pH. El análisis de las muestras por DRX corroboró que en el precipitado obtenido para todos los valores de pH con que se trabajó, solo está presente la fase pura del HTlc; por tanto podemos establecer el pH =10 y valores cercanos como los óptimos para la precipitación de estos materiales.



**Figura 2.** Difractograma del compuesto obtenido a pH=10 con relaciones Mg/Al = 0.64, Mg/(Nb+Al)= 1.32. En ella se muestran las reflexiones características solamente de los HTlc.

**a. DIFRACCIÓN DE R-X**

En las figuras 3 y 4 se presentan los difractogramas correspondientes a las series de compuestos sintetizados antes y después del proceso de molienda respectivamente. Todos ellos corresponden a los difractogramas esperados para la estructura laminar tipo hidrotalcita.



**Figura 3.** DRX-Hidrotalcita.

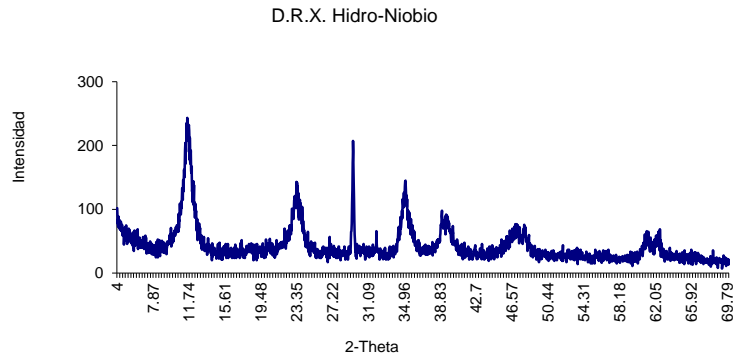


Figura 4. DRX-Hidrotalcita-Niobio

Los valores de los parámetros de celda se calcularon considerando las reflexiones (003), (006), (110) y (113); dichos valores se presentan en la tabla 1.

Los datos muestran que el parámetro *a* se mantiene constante y no es afectado ni por el contenido de Nb. Por su parte el parámetro *c*, si presenta cambios por efecto del incremento de Niobio en la solución sólida.

Tabla 1.

Muestra	Trat. térmico	a(Å)	c(Å)	d <sub>003</sub> (Å)
Ht-Normal	120 °C	3.0413	22.7426	7.5808
Ht-Nb	120 °C	3.0356	21.9567	7.3189

**b. ADSORCIÓN DE GASES POR LA TÉCNICA BET.**

Un proceso típico de sorción puede incluir la curva limite ascendente (adsorción), la curva limite descendente (desorción) y las curvas de barrido de desorción, ubicadas entre los puntos de conclusión e inepción, que forman el ciclo de histéresis.

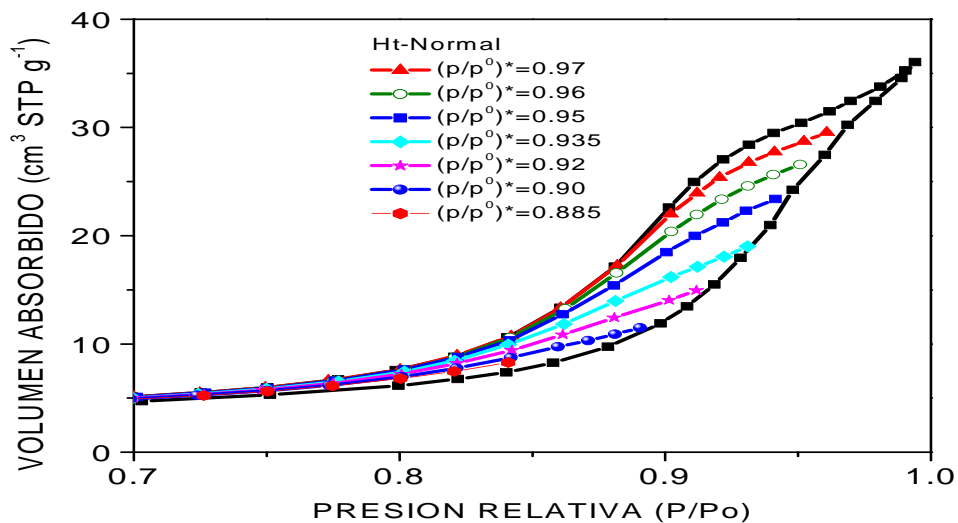


Figura 5. Barridos de isothermas de N<sub>2</sub> HT.

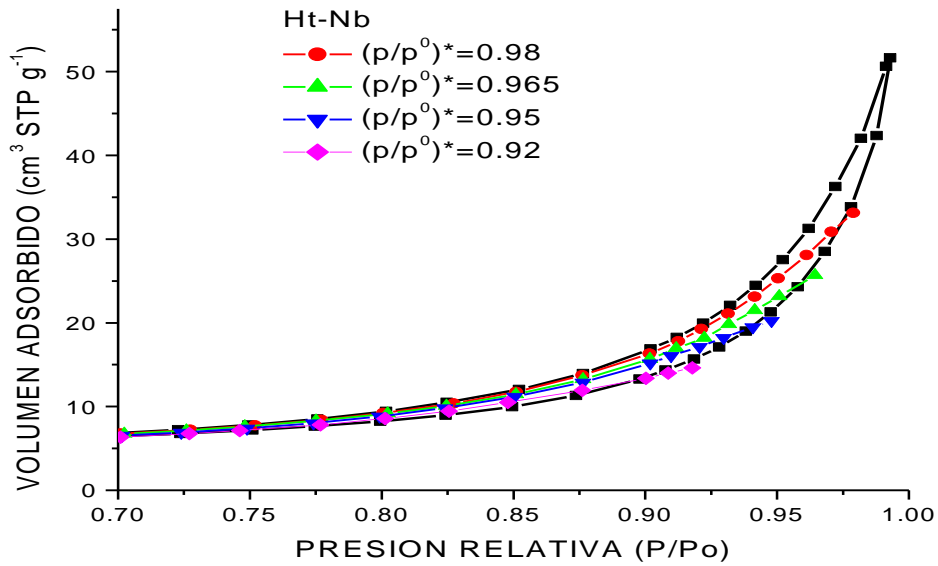


Figura 6. Barridos de isotermas de N<sub>2</sub> Ht-Niobio

Cuando se tiene una distribución amplia con diferentes aperturas entre las placas paralelas que constituye el sólido poroso, el llenado ocurre a presiones relativas cercanas a la unidad y el vaciado a través de una gama de valores de presión dadas las diferentes dimensiones de la apertura de las placas.

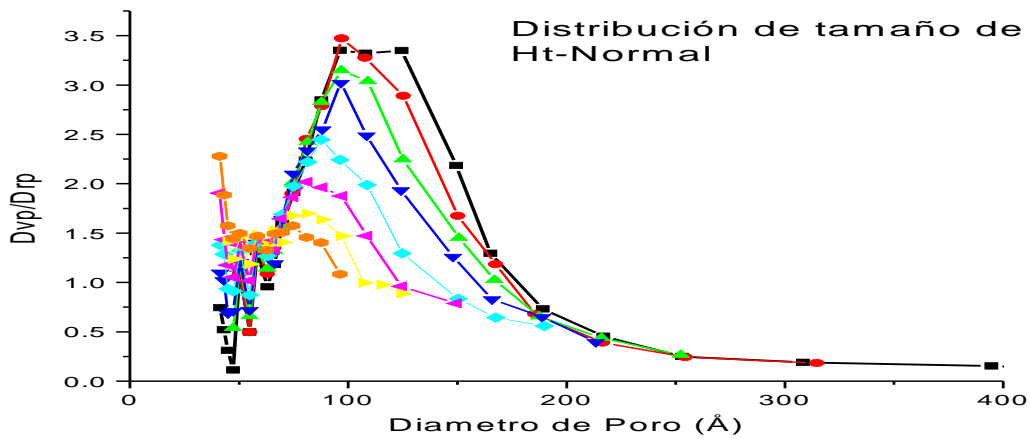


Figura 7. Distribución de poros Ht

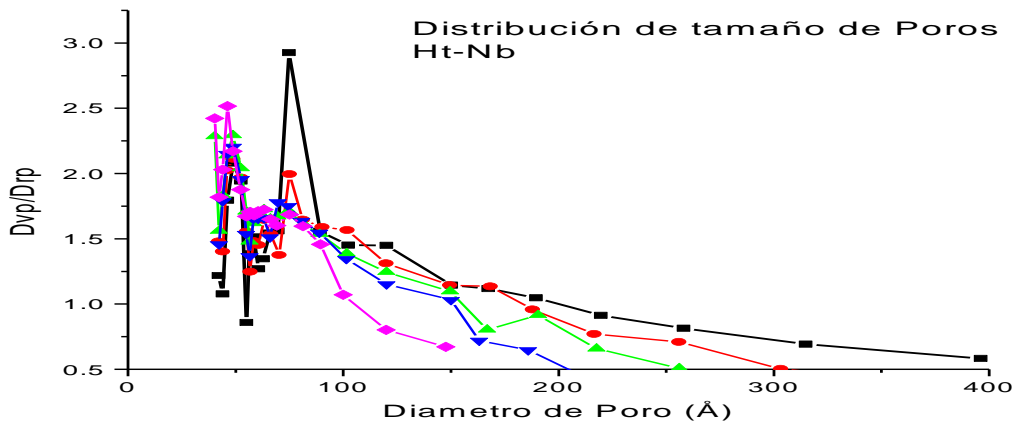


Figura 8. Distribución de Poros Ht-Niobio

**c. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES: SUPERFICIE ESPECÍFICA BET**

La tabla 2, muestra el área específica de los materiales calculadas por el método BET. En todos los casos las isotermas de adsorción (no mostradas) son del tipo IV, que según la clasificación de la IUPAC, corresponden a las presentadas por materiales mesoporosos adsorbentes como es el caso de los HT.

Tabla 2.

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área BJH Curva de desorción (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro medio de poro (Å)	Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)
Ht-normal	83.6	108.2	200-300	0.535
Ht-Nb	103.2	137.9	100-150	0.604

**d. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO**

Las curvas obtenidas por ATG/ ATD (Figura 9 y 10), para los compuestos tipo hidrotalcita sintetizados son similares a las reportadas previamente para otros materiales con esta estructura [1-3].

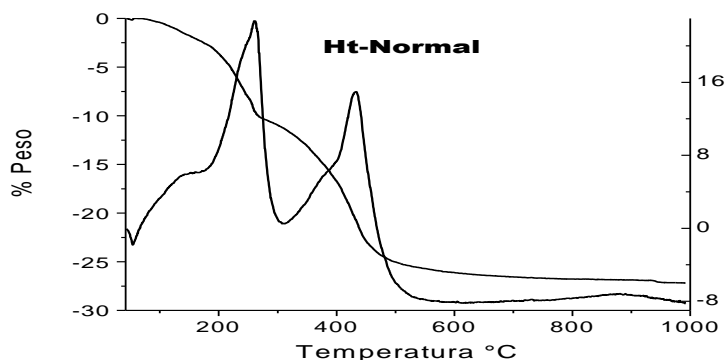


Figura 9. ATG/ATD de Hidrotalcita, Ht

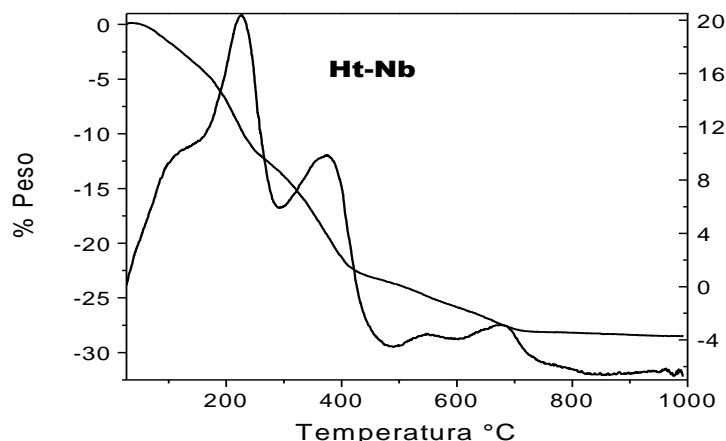


Figura 10. ATG/ATD de Hidrotalcita Niobio, Ht-Nb

## 5. CONCLUSIONES

- 1) Se pueden obtener fases puras del compuesto tipo hidrotalcita con el sistema ternario Mg-Al-Nb siguiendo los métodos convencionales de coprecipitación con valores de  $0.25 \leq x \leq 0.44$
- 2) El pH óptimo para la precipitación de estos compuestos es pH 10.
- 3) Los materiales sintetizados constituyen polvos nanocristalinos y mesoporosos, con tamaños de cristalita menores para los compuestos con el sistema Mg-Al-Nb en relación al sistema binario Mg-Al.
- 4) El aumento en el contenido de Nb disminuye la perfección cristalina de los materiales al producirse esfuerzos residuales por efecto de la sustitución de Nb en la solución sólida, no obstante el comportamiento térmico a altas temperaturas no se ve afectado.
- 5) La hibridación con Gibbsita no destruye la estructura cristalina de los HT ni cambia su morfología; sin embargo, el proceso favoreció la cristalización de los materiales, obteniéndose tamaños de cristalita mayores lo que produjo un incremento en el área superficial de los mismos.

## 6. REFERENCIAS

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, and A. Vaccari. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catalysis Today. Bologna, 1991.
- [2] W. T. Reichle. Synthesis of anionic clay minerals. Solid States Ionics 22, 135-141 (1986).
- [3] F. Kooli, K. Kosuge and A. Tusunashima. New Ni-Al-Cr and Ni-Al-Fe carbonate hydrotalcite-like compounds: synthesis and characterization, *J.Solid State Chem.*, 118, 285-291 (1995). Miyatas., Clays and clay Minerals, 23,1975, 369.

\* Correo autor: [ugilc@ipn.mx](mailto:ugilc@ipn.mx)