

Synthesis and characterization of tertiary hydrotalcites and their oxides: $Me^{2+} Fe^{3+} Al^{3+}$ ($Me^{2+} = Co^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}$ o Zn^{2+})

Edwin Oviedo^{*a}, Philippe Ayrault^b, Sylvette Brunet^b, Carlos Linares^a

^a*Departamento de Química, Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Venezuela*

^b*IC2MP UMR CNRS 7285 40, Université de Poitiers, 86022, Poitiers, France.*

Abstract.-

Eleven (11) hydrotalcites were synthesized with Fe^{3+}/Al^{3+} variable amounts, and varying the divalent cation: Co^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} or Zn^{2+} using the co-precipitation method in an alkaline medium at 60 °C for 24 h. A selected sample of each divalent cation series was calcined. As-synthesized and calcined samples were characterized by usual techniques: Fourier-transformed infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and surface textural measurements such as: BET surface area, and pore diameter and volume. Results show that the divalent cation has an important role in unity cell parameters of as-synthesized hydrotalcites, while the Fe^{3+}/Al^{3+} ratio did not show a high impact in the unity cell parameters. On the other hand, a relation between surface parameters, divalent cation nature or Fe^{3+}/Al^{3+} ratio from as-synthesized hydrotalcites and their oxides was not found.

Keywords: tertiary hydrotalcites; characterization; mixed oxides.

Síntesis y caracterización de hidrotalcitas terciarias y sus óxidos: $Me^{2+} Fe^{3+} Al^{3+}$ ($Me^{2+} = Co^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}$ o Zn^{2+})

Resumen.-

Se sintetizaron once (11) hidrotalcitas con contenido variable Fe^{3+}/Al^{3+} , y variando el catión divalente: Co^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} usando el método de coprecipitación en medio alcalino a 60 °C por 24 h. Una muestra de cada serie del catión divalente fue calcinada. Las muestras sintetizadas y calcinadas fueron caracterizadas por las técnicas usuales de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), y medidas texturales de superficies, tales como: área específica por el método de BET, y diámetro y volumen de poro. Los resultados más importantes señalan que el catión divalente tiene gran influencia en los parámetros de la celda unidad de las hidrotalcitas sintetizadas mientras que la relación variable Fe^{3+}/Al^{3+} no generó gran impacto en estos parámetros. Por otro lado, no se encontró una relación directa entre las propiedades texturales de las hidrotalcitas obtenidas o sus óxidos con la naturaleza del metal divalente o la relación Fe^{3+}/Al^{3+} utilizada.

Palabras clave: hidrotalcitas terciarias; caracterización; óxidos mixtos.

Recibido: noviembre 2017

Aceptado: diciembre 2017

1. Introducción

Las hidrotalcitas o hidróxidos laminares dobles (HLD), como también son conocidas, pertenecen

a la familia de materiales de fórmula genérica: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot y H_2O]^{x-}$; donde M^{2+} y M^{3+} son iones catiónicos diva y trivalentes, y A^{n-} es un anión de estado de oxidación n^- [1]. Las hidrotalcitas derivan de la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, donde el Mg^{2+} octaédrico (hexa-coordinado a grupos hidroxilos) comparte sus lados con otras moléculas de $Mg(OH)_2$ formando capas infinitas. Estas capas poliméricas

*Autor para correspondencia

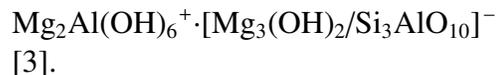
Correo-e: eoviedo@uc.edu.ve (Edwin Oviedo)

de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se mantienen unidas por encima y por debajo a otras capas poliméricas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mediante puentes de hidrógeno. Cuando una parte de estos cationes Mg^{2+} es sustituida por algún catión trivalente de radio similar al Mg^{2+} , por ejemplo el Al^{3+} , se genera una carga positiva que debe ser compensada por algún anión. La incorporación del anión entre las capas antes mencionadas, genera la estructura de la hidrotalcita [2]. En este tipo de sistema puede ocurrir la sustitución isomorfa de otros pares catiónicos y/u otros aniones en la intercapa x es la fracción de sitios catiónicos ocupados por cationes trivalentes $[(\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+}))]$, y es bien conocido que el intervalo de x permitido para la formación de las estructuras tipo hidrotalcita está entre: 0,2 ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}= 4$) y 0,33 ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}= 2$) [2]. Por otra parte, y representa el número de moléculas de agua presente entre las capas aniónicas.

La versatilidad en la síntesis de este tipo de materiales es infinita [3]. Es posible que el catión Mg^{2+} pueda ser sustituido por algunos cationes de radios similares tales como: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} . En el caso de los cationes: Be^{2+} y Ca^{2+} , éstos son muy pequeños y muy grande respectivamente, y no conllevan a la formación de la estructura. El ion Al^{3+} , también puede ser sustituido por algunos cationes con intervalo de tamaño entre 0,5 y 0,8 Å, con excepción del V^{3+} y el Ti^{3+} , los cuales son inestables en aire. Así, tenemos que: Ga^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} e In^{3+} pueden conducir a la formación de las HLD.

Con la misma variedad de cationes que acompañan a las hidrotalcitas; los aniones también pueden ser muy diversos y prácticamente no se encuentran limitaciones. Dentro de los posibles aniones están:

- Los aniones inorgánicos (Cl^- , F^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- y otros).
- Los ácidos orgánicos (adípico, succínico, oxálico, malónico y otros).
- Los hetero poliacidos: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ y otros.
- Los compuestos laminares, como en el mineral siguiente



El número, tamaño, orientación, y fuerza entre los enlaces del anión y de los grupos hidroxilos de las capas tipo brucita determina el espesor de las intercapas.

Luego, no solamente son conocidas las HLD binarias, con presencia única de dos cationes: uno divalente y otro trivalente, sino que también existe la posibilidad de encontrar hidrotalcitas terciarias y cuaternarias con mezclas de tres o cuatro cationes divalentes y trivalentes. En todo caso, la formación de las HLD dependerá que se respete el valor de x correspondiente ($0,2 < x < 0,33$), como se mencionó anteriormente, x es la fracción de sitios catiónicos ocupados por los cationes trivalentes.

La calcinación de estas muestras de hidrotalcitas, conlleva a propiedades muy interesantes según la temperatura de calcinación. Dentro de las características presentes en los óxidos mixtos formados durante la calcinación, se cuenta con: aumento de la superficie, dispersión homogénea de sus elementos, efecto sinérgico entre los elementos que conforman la hidrotalcita y el efecto memoria, capaz de reconstruir la hidrotalcita de partida a partir de sus óxidos en condiciones medias de reacción y en presencia de soluciones acuosas con algún anión presente [4].

En este trabajo, se sintetizaron y caracterizaron, cuatro series de tipo de hidrotalcitas terciarias conteniendo los cationes trivalentes invariables: Al^{3+} y Fe^{3+} , y variando el catión divalente: Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} . La relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ fue variada en tres relaciones diferentes para cada serie; lo que conllevó a un total de once hidrotalcitas sintetizadas. También se calcinó una muestra representativa de cada serie de hidrotalcitas con el fin de determinar cómo varían las propiedades específicas de las mismas con la calcinación. La selección de los metales escogidos para este estudio tuvo que ver con sus amplias y diversas aplicaciones [4, 5]. Las hidrotalcitas y sus óxidos fueron caracterizados por las técnicas comunes de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y

medidas texturales de superficie (área específica BET, diámetro y volumen de poro).

2. Desarrollo experimental de la investigación

2.1. Síntesis de las hidrotalcitas terciarias y sus óxidos

Se sintetizaron cuatro series de hidrotalcitas terciarias conteniendo los cationes trivalentes Al^{3+} y Fe^{3+} , y variando el catión divalente: Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} . Para cada una de las series se variaron las relaciones atómicas molares $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ (Tabla 1).

Tabla 1: Parámetros de síntesis de las hidrotalcitas terciarias Fe^{3+} , Al^{3+} y (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} o Zn^{2+}) sintetizadas y sus óxidos. Condiciones de reacción: temperatura y presión ambiente, 24 h de reacción.

Hidrotalcita terciaria	Moles Al^{3+}	Moles Fe^{3+}	Moles Me^{2+}	Color hidrotalcita	Color óxido mixto
MgFeAl (0,16)	0,15	0,0240	0,617	Marrón	Marrón
MgFeAl (0,32)	0,16	0,0512	0,749	Marrón	Marrón
CoFeAl (0,21)	0,17	0,0357	0,729	Púrpura	Negro
CoFeAl (0,42)	0,14	0,0588	0,704	Púrpura	Negro
CoFeAl (0,50)	0,15	0,0750	0,798	Púrpura	Negro
NiFeAl (0,33)	0,18	0,0594	0,849	Verde	Negro
NiFeAl (0,54)	0,17	0,0918	0,928	Verde	Negro
NiFeAl (0,85)	0,16	0,1360	0,985	Verde	Negro
ZnFeAl (0,10)	0,16	0,0160	0,624	Beige	Beige
ZnFeAl (0,20)	0,16	0,0320	0,681	Beige	Beige
ZnFeAl (0,48)	0,15	0,0720	0,787	Beige	Beige

Los valores entre paréntesis se refieren a la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$.
 Me^{2+} : Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+}

Las reacciones de co-precipitación se realizaron bajo agitación continua, a temperatura y presión ambiente, usando dos soluciones: la primera solución estuvo constituida por las mezclas catiónicas de los metales di y trivalente disolviendo las cantidades adecuadas (Tabla 1) de: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haên, 98 %) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haên, 98 %), y

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel de Haen, 97 %) o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BDH Chemical Ltd, 97 %) o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haên, 97 %) o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haên, 97 %) en 250 mL de agua destilada con el fin de obtener una concentración catiónica con una relación $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 3,55$ ($\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+} + \text{M}^{2+}) = 0,22$). La segunda solución fue preparada disolviendo hidróxido de sodio (0,04 moles, Loba Chemie, 98 %) y carbonato de sodio (0,02 moles, Riedel de Haen 99,5 %) en 250 mL de manera de lograr la precipitación de los metales. Una solución de hidróxido de sodio se usó para mantener un pH aproximado de 11 durante toda la co-precipitación [6]. La primera solución fue lentamente adicionada sobre la segunda bajo agitación constante, presión atmosférica y temperatura ambiente. Después de la adición total de la primera solución sobre la segunda, el precipitado formado se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 h [7].

Pasado el tiempo de añejamiento, los sólidos obtenidos se filtraron, se lavaron con suficiente agua destilada hasta alcanzar un pH aproximado de 7 y se secaron a 60 °C por 24 h. Dependiendo de los metales usados, la coloración de las hidrotalcitas obtenidas fue diferente (Tabla 1).

Luego, una muestra seleccionada de cada serie fue calcinada en crisoles de porcelana abiertos en una mufla (Barnstead Thermolyne 6000 furnace) operando en atmósfera de aire usando una rampa de calentamiento de 5 °C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 700 °C [7]. Durante la calcinación de las mismas, la coloración inicial de las muestras fue notablemente cambiada (Tabla 1).

2.2. Caracterización de las hidrotalcitas y sus óxidos

Las hidrotalcitas terciarias sintetizadas y las muestras de óxidos seleccionados de cada serie fueron caracterizados por diferentes técnicas físico-químicas tales como: espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos (DRX), y medidas de texturales de superficie (área específica, volumen y diámetro de poro).

Para los análisis de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), las muestras de hidrotalcitas y sus óxidos fueron previamente mezcladas en un mortero de ágata con KBr, en proporción en peso 1:3 (muestra:KBr) para la formación de una fina pastilla. Dicha pastilla fue colocada en un portamuestra adecuado y analizada en un equipo de infrarrojo con transformada de Fourier Perkin Elmer modelo A Analyst 200 FT-IR. El análisis fue llevado en un intervalo comprendido entre 500 y 4000 cm^{-1} .

Los análisis de difracción de rayos X de polvo fueron hechos en un equipo Phillips PW3442 en el intervalo comprendido entre 5 a 80° $2(\theta)$ a una longitud de onda $\text{CuK}(\alpha)$ 1,54060. Las muestras, finamente divididas, fueron colocadas en un portamuestra adecuado para su posterior análisis bajo los rayos X provenientes del tubo de cobre. La identificación de las fases correspondientes se hizo mediante la comparación de los datos obtenidos con los archivos PDF del software X Powder12.

Se empleó un sistema de adsorción de gas TRIS-TAR 3000, adsorción-desorción de nitrógeno, usando nitrógeno líquido a -196 °C para determinar las medidas texturales de superficie de las hidrotalcitas y sus óxidos. Las muestras fueron previamente desgasificadas bajo un vacío secundario durante 12 h a 250 °C. La ecuación BET se utilizó para calcular el área superficial (m^2/g) de las muestras a presiones relativas entre 0,05 y 0,25.

3. Análisis y Discusión de Resultados

3.1. Espectros de FT-IR

En las Figuras 1, 2, 3 y 4 se muestran los espectros de FT-IR de las hidrotalcitas sintetizadas y sus óxidos mixtos obtenidos por calcinación. En general, los espectros de FT-IR no son una herramienta diagnóstica para las hidrotalcitas, pero éstos pueden ser usados para identificar la presencia de aniones en las intercapas de la brucita o la formación de óxidos correspondientes. En el caso, de las hidrotalcitas, todas ellas presentaron espectros muy similares.

Una banda ancha ubicada entre 3700 y 3200 cm^{-1} con un máximo alrededor de 3400 cm^{-1}

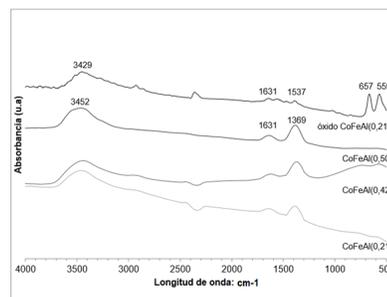


Figura 1: Espectros de infrarrojo (FT-IR) de las hidrotalcitas sintetizadas del tipo CoFeAl y de un óxido CoFeAl seleccionado.

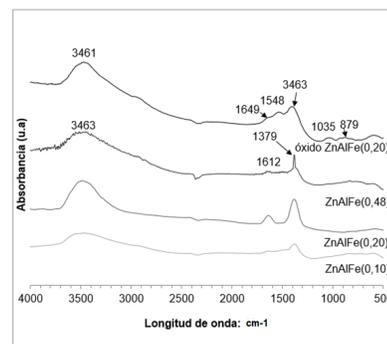


Figura 2: Espectros de infrarrojo (FT-IR) de las hidrotalcitas sintetizadas del tipo ZnFeAl y de un óxido ZnFeAl seleccionado.

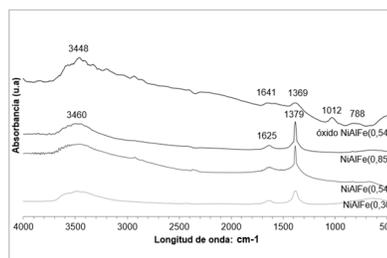


Figura 3: Espectros de infrarrojo (FT-IR) de las hidrotalcitas sintetizadas del tipo NiFeAl y de un óxido NiFeAl seleccionado.

se debe a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos asignados a las capas de la brucita y a moléculas de agua localizadas en el espacio interlamilar. El hombro entre 3000 y 3100 cm^{-1} es atribuido a las interacciones entre los aniones carbonatos y las moléculas de agua entre las láminas de la hidrotalcita ($\text{HOH}-\text{CO}_3$). Todos los espectros señalan una banda entre 1630 cm^{-1} la cual ha sido relacionada con la deformación angular de las moléculas de agua

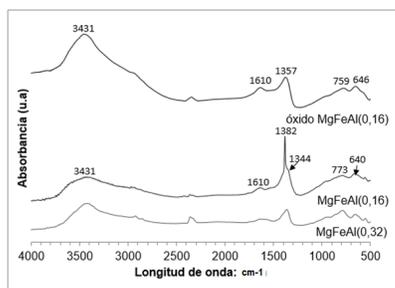


Figura 4: Espectros de infrarrojo (FT-IR) de las hidrotalcitas sintetizadas del tipo MgFeAl y de un óxido MgFeAl seleccionado.

adsorbidas en los sólidos. La banda a 1750 cm^{-1} se debe a moléculas de agua entre las capas de la hidrotalcita; mientras que la señal cerca de 1380 cm^{-1} es atribuida a las vibraciones de estiramiento de las moléculas de carbonato. Esta señal está ligeramente desplazada a bajas frecuencias cuando existe un mayor contenido de aluminio y de carbonato. Esta banda también alrededor de 1380 cm^{-1} podría estar solapada con bandas correspondientes a los iones nitratos que de igual forma se incorporan en las láminas de la hidrotalcita junto con los iones carbonatos [8]. Estos iones nitratos proceden de los reactivos usados durante la síntesis de estos materiales.

Las bandas por debajo de 783 cm^{-1} son adjudicadas a enlaces vibracionales metal-oxígeno o metal-metal-oxígeno en las capas de la brucita [9, 10].

Para las muestras calcinadas (Figuras 1, 2, 3 y 4), los espectros lucen diferentes de las muestras de hidrotalcita original. En la mayoría de los casos, las bandas correspondientes al agua (alrededor de 3400 y 1631 cm^{-1}) permanecen. De igual manera, las bandas correspondientes a los iones carbonato y nitrato (alrededor de los 1370 cm^{-1}) tienden a desaparecer. Estos cambios son originados por la calcinación, proceso donde los grupos hidroxilos son deshidratados, los aniones nitrato y carbonato son expulsados de las láminas de la hidrotalcita y ocurre el colapso del material. En algunos casos, estas bandas permanecen, y son el producto del “efecto memoria”, proceso donde se recupera la estructura inicial de la hidrotalcita [4].

Las bandas intensas y menores a 1012 cm^{-1} son producto de la formación de enlaces metal-

oxígeno durante la calcinación de la muestra [7].

3.2. Difractogramas de rayos X

De acuerdo a los resultados observados en los difractogramas de rayos X de las Figuras 5, 6, 7 y 8, los patrones de difracción, son en general, muy parecidos entre ellos. En todo caso se pueden observar picos agudos y simétricos correspondientes a los planos: (003), (006), (110) y (113), acompañados con picos más anchos y asimétricos en los planos (009) y (015) respectivamente. Estos picos corresponden con la fase de arcillas con estructura laminar (PDF- 22700). Estos picos no son iguales ni en intensidad ni en ancho, lo cual sugiere diferentes tipos de cristalinidad. En algunos casos, junto con esta fase de hidrotalcita, aparecen otros picos correspondientes a nitrato de sodio (PDF-851461). La presencia de esta fase, resiste, en algunos casos, a los lavados exhaustivos durante la filtración del sólido.

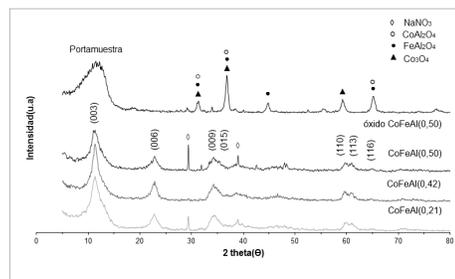


Figura 5: Difractograma de rayos X de las hidrotalcitas sintetizadas del tipo CoFeAl y de un óxido CoFeAl seleccionado.

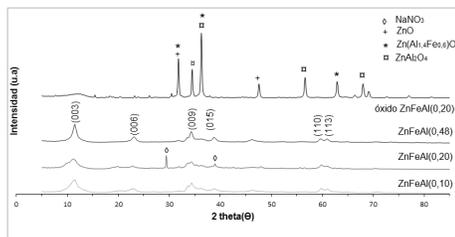


Figura 6: Difractograma de rayos X de las hidrotalcitas sintetizadas del tipo ZnFeAl y de un óxido ZnFeAl seleccionado.

Un análisis en profundidad de estos difractogramas debe hacerse en función del contenido de los metales trivalentes (Fe^{3+} y Al^{3+}), y la naturaleza

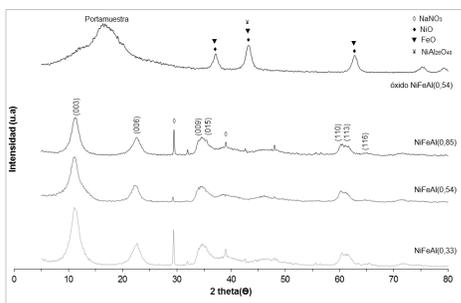


Figura 7: Difractograma de rayos X de las hidrotalcitas sintetizadas del tipo NiFeAl y de un óxido NiFeAl seleccionado.

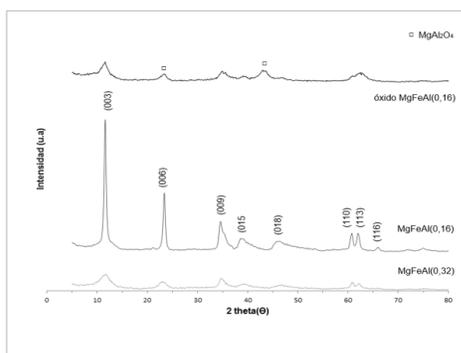


Figura 8: Difractograma de rayos X de las hidrotalcitas sintetizadas del tipo MgFeAl y de un óxido MgFeAl seleccionado.

del radio iónico de los metales tri y divalentes respectivamente. Así, se tiene el siguiente orden decreciente del radio atómico cristalino en función del catión: $\text{Co}^{2+}(88,5) > \text{Zn}^{2+}(88) > \text{Mg}^{2+}(86) > \text{Ni}^{2+}(83) > \text{Fe}^{3+}(69) > \text{Al}^{3+}(67)$ pm [11]. La relación atómica $[\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+})]$ se mantuvo constante en 0,22 durante todas las síntesis, por lo tanto los desplazamientos y anchos de los picos se ven poco afectados por este parámetro; inclusive cuando se varía la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ también se varía, en igual proporción, la concentración del metal divalente originado que se mantenga la relación $[\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+}+\text{M}^{2+})]$ antes mencionada. Mayor importancia tiene la diferencia entre el radio atómico del catión divalente: Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Mg^{2+} , y el catión trivalente: Fe^{3+} y Al^{3+} . Por lo tanto, mayores diferencias en las intensidades de los picos debería encontrarse entre las hidrotalcitas que contienen Mg^{2+} y aquellas hidrotalcitas que contienen Zn^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} en su estructura. La inserción de Zn^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} , de radio atómico

diferente al Mg^{2+} propician la distorsión de la red de la hidrotalcita inducida por la sustitución del Mg^{2+} por cationes de mayor o menor tamaño, de allí la diferencia en las intensidades de los difractogramas de DRX entre los cationes Zn^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} y Mg^{2+} .

Los cálculos de los parámetros de la unidad de celda se realizaron por los picos indexados en el sistema cristalino hexagonal considerando un polimorfismo 3R [12].

Por otro lado, haciendo uso de la información que aportó los difractogramas de las hidrotalcitas, se determinó los parámetros de red de celda del cristal, así como su tamaño de cristal (Tabla 2).

Tabla 2: Parámetros de celda de las hidrotalcitas terciarias sintetizadas: Fe^{3+} , Al^{3+} y (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} o Zn^{2+}).

Hidrotalcita terciaria	a (Å)	c (Å)	c' (Å)	λ (Å)
MgFeAl(0,16)	3,05	22,87	7,62	20
MgFeAl(0,32)	3,04	22,46	7,49	4
CoFeAl(0,21)	3,09	23,35	7,78	5
CoFeAl(0,42)	3,08	23,45	7,82	8
CoFeAl(0,50)	3,08	23,39	7,8	7
ZnFeAl(0,10)	3,08	23,22	7,74	6
ZnFeAl(0,20)	3,08	23,45	7,82	4
ZnFeAl(0,48)	3,09	23,17	7,72	11
NiFeAl(0,30)	3,06	24,17	8,06	5
NiFeAl(0,54)	3,06	24,17	8,06	5
NiFeAl(0,85)	3,06	23,2	7,73	5

λ : tamaño de cristal.

El parámetro a representa la distancia entre dos cationes adyacentes (di o trivalente) en las capas de la hidrotalcita [13, 14]. Este valor fue calculado del plano (110) que corresponde al primer pico del doblete cercano a $2\theta=60^\circ$. Para ello se utilizó la siguiente fórmula:

$$a = 2d_{110} \text{ en } \text{Å}$$

El parámetro c representa la distancia entre las láminas de la brucita, es una consecuencia del contenido de agua, del tamaño, orientación y carga del anión [13, 14]. Su valor viene determinado por la distancia interplanar del pico d_{003} usando la siguiente fórmula:

$$c = 3d_{003} \text{ en } \text{Å}$$

El parámetro c' se refiere al espesor total de las capas de las capas tipo brucita y la distancia entre capas [13, 14, 15], así:

$$c' = c/3 \text{ en } \text{Å}$$

El parámetro a puede ser examinado como la sustitución de iones Mg^{2+} por Zn^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} en la red cristalina de la hidrotalcita. El parámetro a para la hidrotalcita MgFeAl fue de 3,05 Å, el cual es cercano al reportado por Valente *et al.*, [16] (3,076 Å). La incorporación de cationes de mayor radio atómico que el Mg^{2+} , como el Co^{2+} o el Zn^{2+} originan mayores cambios en el parámetro a (3,08 Å para la hidrotalcita de cobalto y 3,09 Å para la hidrotalcita de cinc); en cambio un radio iónico más pequeño como el Ni^{2+} , de tamaño comparable al ion Mg^{2+} , genera pocos cambios en el parámetro a (3,06 Å para la hidrotalcita de Ni^{2+}). Las variaciones molares del catión divalente en la hidrotalcita $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ no perturban en gran medida el parámetro a .

Por su parte, los parámetros c y c' relacionados con las distancias entre las láminas de la brucita están íntimamente acorde con el anión entre las láminas. Los parámetros c de las hidrotalcitas de cobalto, níquel y cinc presentan valores cercanos a los 23 Å, los cuales se encuentran alejados de los valores reportados para el anión carbonato (22,95 Å) o el ion nitrato (26,37Å) [3]. Así que las hidrotalcitas de cobalto, níquel y cinc podrían tener una mezcla de ambos aniones entre sus capas, lo cual es muy posible por el ancho de la banda observada en los FT-IR. Para las hidrotalcitas de magnesio, el anión podría ser el ion carbonato acorde con los valores obtenidos.

Por otra parte, los valores del tamaño de cristal determinados para la orientación c (d_{003}) para las hidrotalcitas de Co, Zn y Ni estuvieron comprendidos entre 5 y 11 nm, que son valores propios para este tipo de sólidos. En el caso de las hidrotalcitas de Mg el valor determinado de cristal fue de unos 20 nm y 4 nm, lo que da cuenta de la alta cristalinidad.

De igual manera, también se estudió por DRX, la calcinación de muestras seleccionadas de las hidrotalcitas sintetizadas (Figuras 5, 6, 7 y 8).

Para que la estructura de la hidrotalcita permanezca estable, la relación $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ debe ser superior a 1:1. Durante la calcinación de las hidrotalcitas, se remueven gran cantidad de aniones volátiles tales como el carbonato o el nitrato, conllevando a la formación de óxidos usualmente del tipo M^{2+}O y la formación de espinelas del tipo $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}_2\text{O}_4$. Obviamente la naturaleza del metal y la temperatura de calcinación tienen gran influencia en la formación de las espinelas correspondientes.

En la muestra calcinada de $\text{MgFeAl}(0,16)$, se determinó la presencia de la espinela MgAl_2O_4 : 23 y 45° 2 θ (PDF-330853); no se descarta la formación de MgO , la cual coincide con los picos determinados para la espinela de magnesio. Los otros picos no marcados se corresponden con la estructura original de la hidrotalcita de magnesio. Esta estructura en particular, pudo haberse renovado después de la calcinación por el llamado “efecto memoria” que permite la reconstrucción de la hidrotalcita si la humedad del medio lo permite.

En la hidrotalcita conteniendo cinc, la calcinación de la muestra $\text{ZnFeAl}(0,20)$ conllevó a la formación de ZnO : 32 y 47° 2 θ (PFD-740534) y a las espinelas: $\text{Zn}(\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6})\cdot\text{O}_4$: 32 y 36° 2 θ (PFD-821046) y ZnAl_2O_4 : 37, 56 y 68° 2 θ (PFD-821043).

Para el caso de la hidrotalcita de cobalto calcinada, $\text{CoFeAl}(0,50)$, los óxidos formados fueron las espinelas de CoAl_2O_4 : 32, 37 y 65° 2 θ (PDF-100458), FeAl_2O_4 : 32, 37 y 45° 2 θ (PDF-030894) y Co_3O_4 : 32,37 y 59° 2 θ (PDF-731701). La ausencia de picos de correspondientes a óxidos de hierro, podrían indicar que parte del hierro se incorpora para la formación de la espinela correspondiente.

Cuando se calcinó la hidrotalcita de níquel: $\text{NiFeAl}(0,54)$; se observaron las fases siguientes: NiO (PFD-011239) a 37 y 43° 2 θ , FeO (PFD-722355 y 751550) a 37, 43 y 62° 2 θ , y la espinela $\text{NiAl}_{26}\text{O}_{40}$ (PFD-200776) a 37 y 43° 2 θ . Estos compuestos son los esperados en este tipo de hidrotalcitas calcinadas. La presencia de hierro, como óxido y en la espinela de níquel, indica, quizás, un exceso de hierro que logran

incorporarse en la espinela, y el exceso de éste formaría a ser parte del óxido.

3.3. Medidas texturales de superficie (área específica BET, volumen y diámetro de poro)

Por otra parte, también se determinaron algunos parámetros superficiales tanto a las hidrotalcitas sintetizadas como aquellas muestras calcinadas seleccionadas (Tabla 3). De acuerdo a los parámetros superficiales y la síntesis de las hidrotalcitas sintetizadas, no existe una relación clara entre la composición de la hidrotalcita y el área específica obtenida. Todas la hidrotalcitas sintetizadas tienen una relación $[M^{3+}/(M^{3+}+M^{2+})] = 0,22$, la cual está en el intervalo ideal para la síntesis de las hidrotalcitas, por lo tanto, ese no sería un factor importante para los resultados obtenidos, tal como los presentados por Rivera-Ortega *et al.*, [17]. En general, las hidrotalcitas sintetizadas con Zn^{2+} y Mg^{2+} muestran áreas específicas superiores que aquellas sintetizadas con Ni^{2+} o Co^{2+} , esto quizás es independiente del radio iónico de las especies divalentes involucradas, y quizás tiene mayor influencia la facilidad de formación de especies más densas tales como las espinelas formadas. Asimismo, tampoco se encontró una relación directa entre el área específica de muestras seleccionadas de hidrotalcitas calcinadas y aquellas sin calcinación. Para las muestras que contienen Co^{2+} o Ni^{2+} , el área disminuye; mientras que para las muestras en donde está la presencia de Mg^{2+} o Zn^{2+} el área específica aumenta. Algunos autores argumentan que el incremento de la porosidad, y por ende de la superficie específica, está relacionada con la formación de mesoporos debido a la expulsión de CO_2 y del H_2O durante la calcinación de la hidrotalcita [18]; mientras que una disminución del área específica durante la calcinación de la hidrotalcita es producto de formación de fases densas como las espinelas, así como la sinterización de los cristallitos formados [19].

El tamaño de los cristales tampoco tiene mayor influencia en los datos de la superficie obtenida. La mayoría de las hidrotalcitas presentaron tamaño de cristal mucho más pequeños que la hidrotalcita de $MgFeAl(0,16)$, la cual presentó la mayor área

específica y también el mayor tamaño de cristal. Por lo que se argumenta, que el área específica está relacionada con la cristalinidad de las muestras obtenidas [19].

En comparación de los resultados obtenidos de diámetro de poro y área específica de las hidrotalcitas sintetizadas y aquellas calcinadas, tampoco es posible establecer una correlación específica, un aumento de poros se debe a la expulsión de aniones como el CO_2 y el agua, mientras que una disminución del mismo resulta del colapso de la estructura. Estudios realizados por Fernández *et al.*, [14] señalan que no es la composición en el contenido de Fe que afecta los datos superficiales, estos estarían más bien orientado a la cristalinidad de las muestras sintetizadas.

Tabla 3: Parámetros superficiales de las hidrotalcitas terciarias sintetizadas: Fe^{3+} , Al^{3+} y (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} o Zn^{2+}) y muestras de óxidos seleccionadas.

Hidrotalcita Terciaria	Área específica BET (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
MgFeAl(0,16)	73	25,5	0,413
MgFeAl(0,32)	41	6,2	0,063
óxido MgFeAl(0,16)	31	15,8	0,111
CoFeAl(0,21)	15	15,5	0,037
CoFeAl(0,42)	2	ND	ND
CoFeAl(0,50)	1	ND	ND
óxido CoFeAl(0,50)	36	14,7	0,124
NiFeAl(0,33)	2	ND	0,004
NiFeAl(0,54)	18	16,9	0,052
NiFeAl(0,85)	1	ND	ND
óxido NiFeAl(0,54)	86	7,6	0,163
ZnFeAl(0,10)	66	9,7	0,141
ZnFeAl(0,20)	15	13,1	0,048
ZnFeAl(0,48)	85	11	0,212
óxido ZnFeAl(0,20)	13	22,2	0,059

Los valores entre paréntesis se refieren a la relación Fe^{3+}/Al^{3+} .
ND: no determinados.

4. Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron once hidrotalcitas terciarias con Al^{3+} y Fe^{3+} variable, y variando el catión divalente: Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} . Además, muestras seleccionadas de estas hidrotalcitas también fueron calcinadas y caracterizadas.

Los resultados de DRX mostraron la presencia de la fase hidrotalcita. Otras fases, como nitrato de sodio, fueron observadas como impurezas en algunas de las hidrotalcitas sintetizadas. En el caso, de las muestras calcinadas se observó la presencia de óxidos y espinela de los cationes que componen la hidrotalcita. Los parámetros de la unidad de celda tuvieron un comportamiento coherente con respecto al catión divalente usado en la síntesis de estos materiales. Los parámetros de superficie, tales como: área específica, volumen y diámetro de poro no presentaron un comportamiento definido con respecto al contenido metálico del catión divalente o la relación atómica de los cationes trivalentes.

Agradecimientos

Los autores agradecen al proyecto estratégico del FONACIT: PE: 2012001441 por la ayuda financiera a este proyecto. También al Programa de Cooperación de Postgrado (PCP) Francia-Venezuela por el apoyo en la elaboración de este proyecto N°: 2013000444.

Referencias

- [1] D. Meloni, R. Monaci, V. Solinas, A. Auroux, and E. Dumitriu. Characterisation of the active sites in mixed oxides derived from LDH precursors by physico-chemical and catalytic techniques. *Applied Catalysis A: General*, 350(1):86–95, 2008.
- [2] CP Kelkar and AA Schutz. Ni-, mg-and co-containing hydrotalcite-like materials with a sheet-like morphology: synthesis and characterization. *Microporous materials*, 10(4-6):163–172, 1997.
- [3] F Cavani, Ferruccio Trifirò, and A Vaccari. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2):173–301, 1991.
- [4] A Vaccari. Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, 14(4):161–198, 1999.
- [5] Zhi Ping Xu, Jia Zhang, Moses O Adebajo, Hong Zhang, and Chunhui Zhou. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science*, 53(2):139–150, 2011.
- [6] Piotr Kuśtrowski, Alicja Rafalska-Łasocha, Dorota Majda, Dominika Tomaszewska, and Roman Dziembaj. Preparation and characterization of new Mg–Al–Fe oxide catalyst precursors for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of carbon dioxide. *Solid State Ionics*, 141:237–242, 2001.
- [7] Wei Ma, Nannan Zhao, Gang Yang, Liyan Tian, and Ren Wang. Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg–Al–Fe hydrotalcite-like compound. *Desalination*, 268(1):20–26, 2011.
- [8] Nora A Comelli, María L Ruiz, Nora A Merino, Ileana D Lick, E Rodríguez-Castellon, A Jimenez-Lopez, and Marta I Ponzi. Preparation and characterisation of calcined Mg/Al hydrotalcites impregnated with alkaline nitrate and their activities in the combustion of particulate matter. *Applied Clay Science*, 80:426–432, 2013.
- [9] S Velu, V Ramkumar, A Narayanan, and CS Swamy. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc–aluminium hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Science*, 32(4):957–964, 1997.
- [10] RV Prikhod'ko, MV Sychev, IM Astrelin, K Erdmann, A Mangel, and RA Van Santen. Synthesis and structural transformations of hydrotalcite-like materials Mg-Al and Zn-Al. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(10):1621–1626, 2001.
- [11] Robert D Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5):751–767, 1976.
- [12] AS Bookin and VA Drits. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals. i. possible polytypes and their diffraction features. *Clays and Clay Minerals*, 41(5):551–557, 1993.
- [13] Viky-C Mujica, Carlos F Linares y Ingrid Velásquez. El efecto de los tratamientos: Radiación microondas y co-precipitación sobre las propiedades cristalinas en hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2):344–356, 2015.
- [14] José María Fernández, María Angeles Ulibarri, Francisco M Labajos, and Vicente Rives. The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg–Al–Fe hydrotalcites. *Journal of Materials Chemistry*, 8(11):2507–2514, 1998.
- [15] Manuel Sánchez-Cantú, Lydia M Pérez-Díaz, Efraín Rubio-Rosas, Victor H Abril-Sandoval, Jorge G Merino-Aguirre, Federico M Reyes-Cruz, and Laura Orea. MgZnAl hydrotalcite-like compounds preparation by a green method: effect of zinc content. *Chemical Papers*, 68(5):638–649, 2014.
- [16] Jaime S Valente, Jose Hernandez-Cortez, Manuel S Cantu, Gerardo Ferrat, and Esteban López-Salinas. Calcined layered double hydroxides Mg–Me–Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. *Catalysis Today*, 150(3):340–345, 2010.
- [17] JA Rivera-Ortega, G Fetter y P Bosch-Giral. Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación de microondas. *Revista mexicana de ingeniería química*, 5(3), 2006.

- [18] Karthikeyan Chelladurai and Manivannan Rajamanickam. Environmentally benign neem biodiesel synthesis using nano-Zn-Mg-Al hydrotalcite as solid base catalysts. *Journal of Catalysts*, 2014:1–6, 2014.
- [19] Lucjan Chmielarz, Piotr Kuśtrowski, Alicja Rafalska-Łasocha, and Roman Dziembaj. Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. *Thermochimica Acta*, 395(1):225–236, 2002.