



Influencia de las condiciones de síntesis en la composición y comportamiento catalítico de hidrotalcitas CuMgAl

Nora A. Comelli^{1*}, María L. Ruiz¹, María S. Leguizamón Aparicio², Nora A. Merino¹,
Ileana D. Lick², Marta I. Ponzi¹.

¹INTEQUI-CONICET-UNSL. Campus Universitario Ruta Prov. 55 extremo norte s/n. (5730) V. Mercedes, (San Luis), Argentina.

²CINDECA. Calle 47 N° 257 (1900) La Plata (Buenos Aires), Argentina.

*ncomelli@fices.unsl.edu.ar

Palabras Claves: síntesis de hidrotalcitas, temperatura de coprecipitación, material particulado, combustión

Resumen

En este trabajo se sintetizaron por coprecipitación una serie de hidrotalcitas formadas por Mg, Cu y Al. Se investigó el efecto de la temperatura de coprecipitación del precursor en la estructura de estos materiales. Los sólidos se caracterizaron por ICP, EDAX y DRX. Estos sólidos están formados por nanopartículas, y la temperatura de coprecipitación influye en la composición química de las hidrotalcitas Cu-Mg-Al. La actividad de estos catalizadores se ve influenciada por las condiciones de síntesis.

Abstract

In this work, a series of Cu-Mg-Al hydrotalcites were synthesised by coprecipitation. The effect of the coprecipitation temperature of the precursor on the structure of these materials was investigated. The solids were characterised by ICP, EDAX and XRD. The materials are formed by nanoparticles, and the coprecipitation temperature influences the chemical composition of the Cu-Mg-Al hydrotalcites. The activity of these catalysts is influenced by the conditions of synthesis.

Introducción

Las hidrotalcitas (HTs) están clasificados como arcillas aniónicas, con la fórmula general de $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2] (A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, donde M(II) es un catión divalente, M(III) es un catión trivalente, A es un anión con carga m^- , y x es la $M(III)/(M(III) + M(II))$ relación molar [1-3]. Las hidrotalcitas o los óxidos mixtos obtenidos después de la calcinación presentan propiedades interesantes y muchas aplicaciones, tales como intercambiadores de iones [4], catalizadores [5-7], soportes de catalizador [8], y aditivos de polímeros [9]. Se utilizan como catalizadores o soportes de catalizadores, debido a sus grandes áreas de superficie, de carácter básico, su alta dispersión metálica, y una elevada estabilidad térmica, y cuando tienen un catión de un elemento de transición en la composición, también pueden presentar propiedades redox. Varios autores han estudiado la influencia de variables tales como el pH y la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales de las hidrotalcitas. Suarez y col. [10] investigaron la influencia de la solución precipitante, pH, contenido de cobre, y molienda mecánica sobre la estructura y la textura de hidrotalcitas. Estos autores encontraron que la fase de hidrotalcita pura se obtuvo en todos los casos y que la coprecipitación a pH

10 presento las mejores condiciones. Un alto contenido de cobre reduce la cristalinidad y el tamaño de los cristallitos.

Lwin y col. [11] prepararon una serie de hidrotalcitas por coprecipitación usando nitratos de metales y una solución acuosa de Na_2CO_3 como un precipitante, y una relación atómica Cu:Al que varía entre 0,5 y 4. Estos autores encontraron que las muestras con muy bajo relación Cu:Al eran amorfas, y cuando se incrementó la proporción, hubo un aumento en la fase de malaquita. Auer y col. [12] preparó dos series de hidrotalcitas Cu-Mg-Al, uno de ellos contiene 33% de Cu basado en el contenido total de metales y el otro con 67% de Cu sobre la base de los nitratos metálicos implicados y con carbonato de sodio como agente precipitante. Se han estudiado el efecto de la composición de la muestra y la temperatura de calcinación sobre el comportamiento catalítico en la síntesis de metilaminas. Estos autores también encontraron que un alto contenido de cobre favorece la fase malaquita.

El material particulado (soot) se forma como subproducto no deseado en el proceso de combustión, siendo uno de los principales contaminantes emitidos por los motores diesel, junto con NO_x , CO y los hidrocarburos no quemados [13]. Las HTs calcinadas se utilizan como catalizadores en las reacciones de combustión de soot, y los autores anteriores encontraron que la adición de cobre o cobalto mejora la actividad catalítica. Nuestro grupo de investigación decidió estudiar la influencia de la temperatura de coprecipitación en hidrotalcitas Cu-Mg-Al y así como también el efecto sobre el comportamiento catalítico.

Experimental

Preparación de catalizadores

Las muestras fueron preparadas por coprecipitación de una solución acuosa (A) que contiene la cantidad deseada de nitratos de Cu, Mg y Al (23,26 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 26,68 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y 25,16 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), con otra solución acuosa (B) que contiene los agentes precipitantes, KOH y K_2CO_3 . Las soluciones A y B fueron adicionadas simultáneamente gota a gota en agua destilada, manteniendo el pH entre 9-10, con agitación permanente y a las temperaturas seleccionadas (25°C, 40°C, 70°C o 90°C). Las muestras fueron envejecidas en el licor madre a la temperatura de precipitación por 3 h. La hidrotalcita obtenida por coprecipitación a 25, 40, 70 y 90°C se filtró, se lavó varias veces, y se secó a 110°C durante 12 h. Además, la síntesis de la muestra obtenida por coprecipitación a 40°C se modificó evitando la etapa de lavado antes del secado. Los sólidos resultantes exhibieron diferentes colores que van del marrón oscuro a verde azulado. En todos los casos, la relación atómica entre los cationes divalentes y trivalentes en la solución fue de 3:1, mientras que la relación atómica Cu:Mg fue de 1:1. Estas muestras se denotan Pxyw o Pxynw, donde P indica que es el precursor de hidrotalcita, xy indica la temperatura de coprecipitación, w y nw indican si la muestra se lavó o no lavada, respectivamente. Los catalizadores fueron obtenidos por calcinación del precursor a 600 °C durante 4 h. Estas muestras se indican como Cxyw o Cxynw, donde C indica que es un sólido calcinado. Todos los sólidos obtenidos fueron: P25w, P40w, P40nw, P70w, P90w, C25w, C40W, C40nw C70w y C90W.

Caracterización de catalizadores

La composición elemental se determinó utilizando espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). El análisis semicuantitativo de los componentes presentes en los catalizadores se realizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) LEO 1450 VP unido a un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) EDAX Génesis 2000, 20 Kv, con una distancia de trabajo (WD) de 15 mm. La estructura cristalina de los catalizadores se estudió mediante difracción de rayos X utilizando una III D-Max (Rigaku) con radiación Cu K α ($\lambda = 1,5378 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA).

Medidas de actividad

Las medidas catalíticas fueron realizadas en un reactor de lecho fijo construido en cuarzo ($\text{id} = 0,8\text{cm}$), calentado eléctricamente y la temperatura es medida por medio de una termocupla de tipo K, en contacto con el lecho catalítico. La mezcla de reacción se obtuvo a partir de tres líneas controladas individualmente: NO/He, O₂/He y He para cerrar el balance. La composición de la mezcla fue de 1500ppm de NO y 8% de O₂ y el caudal de 50ml/min. La masa de soot/catalizado (1/10) cargada en el reactor fue de 33mg. Antes de cargar el reactor el soot fue mezclado con el catalizador con una espátula para obtener un “loose contact” (intimo contacto). El rango de temperatura estudiado fue entre 200-600°C y la velocidad de calentamiento de 1,5°C/min. Los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo de gas marca Shimadzu modelo GC-8A provisto con un detector TCD. La separación de los productos se realizó con una columna concéntrica CTRI de Alltech. La cantidad de material particulado quemado se calcula de la información cromatográfica de CO₂ y CO.

Resultados y discusión

Los tamaños de los iones Cu²⁺ y Mg²⁺ son muy similares, 0,073 nm y 0,072 nm [14], respectivamente, lo que sugiere que la sustitución de iones magnesio por iones cobre en la hidrotalcita puede llevarse a cabo sin dificultad. Sin embargo, cuando la relación Cu:Mg supera el valor unitario, se observa la presencia de la fase cristalina malaschita (Cu₂CO₃(OH)₂, dihidróxido de carbonato de cobre (II)), lo que indicaría una limitación en la incorporación del cobre [15].

La Tabla 1 muestra los resultados de las relaciones molares obtenidos con dos técnicas experimentales: ICP y EDAX. Los catalizadores se prepararon con una relación nominal (Cu+Mg):Al de 3:1 y Cu:Mg de 1.

Los resultados del análisis químico por ICP de los precursores y catalizadores tienen una relación (Cu+Mg)/Al de aproximadamente 3 y la relación Cu/Mg es ligeramente mayor que el valor nominal (1). Los resultados EDAX presentan una tendencia similar a los obtenidos por ICP, en el (Cu+Mg)/Al y la relación Cu/Mg, pero con valores más bajos. La relación molar determinada por ICP y EDAX entre divalentes y trivalentes son sustancialmente iguales a los utilizados para la preparación de la hidrotalcita.

Tabla 1. Relación molar obtenida por ICP y EDAX

Sólidos	ICP		EDAX	
	(Cu+Mg)/Al	Cu/Mg	(Cu+Mg)/Al	Cu/Mg
P25w	2,9	1,1	2,6	0,7
P40w	2,9	1,1	2,7	0,8
P70w	3,2	1,2	2,6	0,7
P90w	2,8	1,1	2,6	0,7
C25w	2,7	1,1	2,8	0,9
C40w	2,8	1,2	2,7	0,8
C70w	3,1	1,1	2,7	0,5
C90w	2,9	1,1	4,3	1,7

Los espectros de DRX de los precursores se muestran en la Figura 1, que también muestra una hidrotalcita que contiene Mg y Al en una proporción de 3:1 para la comparación. Se observan los picos típicos de reflexión en $2\theta = 11,49; 23,19; 35,30; 39,70; 46,72; 61,40; 62,15$ y $66,20^\circ$ que corresponden a una hidrotalcita. Algunos autores [11, 12] han indicado la presencia de malaquita en altas concentraciones de Cu, pero no hemos encontrado esta fase.

Cuando la hidrotalcita contiene Cu, las señales se desplazan hacia valores de ángulo inferior en comparación con los sólidos sin Cu. Esto podría ser debido a la distorsión causada por la sustitución de iones Mg por iones Cu.

El difractograma de la P90w mostró la presencia de la fase tenorita (CuO), (32,44, 35,63, 39,17, 49,26, 58,41, 61,86, y 68,49). Las condiciones de síntesis de este precursor son pH alcalino y alta temperatura de coprecipitación. En estas condiciones, el cobre podría ser hidrolizado y precipitar como un óxido hidrato, mientras que los otros cationes se mantuvieron en la solución. Como consecuencia de ello, después de la etapa de secado, la fase tenorita apareció con la estructura laminar.

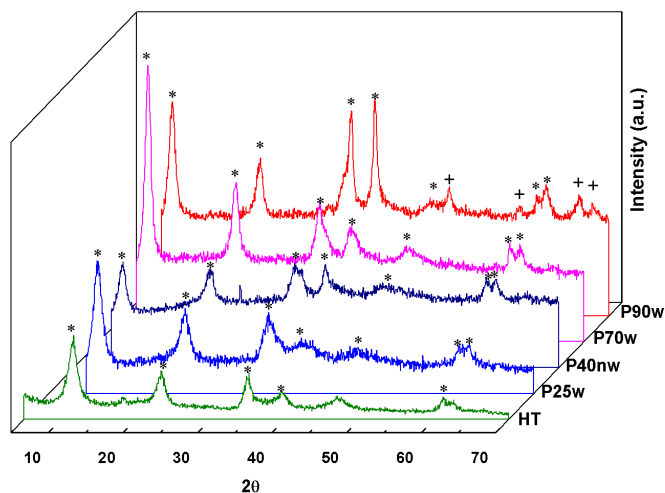


Figura 1. DRX de los precursores: (*) hidrotalcita, (+) tenorita.

El diámetro de los cristales y la distancia interlamilar se determinaron mediante difracción de rayos X, y la Tabla 2 muestra el valor de estos parámetros para diversas hidrotalcitas. Además, los datos de la muestra sin cobre (MgAl) como referencia.

Tabla 2. Parámetros estructurales y composición química de los precursores.

Muestras	FWHM ^a	t ^b nm	d ^c nm	Cu ²⁺ :Mg ²⁺ :Al ³⁺ relación atómica	
				en solución	en solido por ICP
MgAl	1,098	7,3	22,84	0.0:3.0:1.0	nd
P25w	1,092	7,3	22,84	1,5:1,5:1,0	1,5:1,4:1,0
P40nw	0,937	8,5	22,90	1,5:1,5:1,0	1,5:1,4:1,0
P70w	0,802	10	22,93	1,5:1,5:1,0	1,6:1,4:0,9
P90w	0,787	10,2	23,16	1,5:1,5:1,0	1,5:1,4:1,0

FWHM^a: Ancho de pico a altura media (FWHM) del plano (003)

t^b: Tamaño del cristal calculado en la dirección c a partir del plano (003) usando la ecuación de Debye-Scherrer

d^c: espaciado interlamilar calculado con la ley de Bragg.

nd: no determinado

Conforme con el aumento de la temperatura de coprecipitación, se observa un aumento en el tamaño de los cristales, y una disminución en el ancho de pico. El tamaño de partícula es inversamente proporcional a la sobresaturación, esta condición se ve favorecida con el aumento de temperatura debido a la solubilidad del nitrato de cobre, nitrato de magnesio, nitrato de aluminio y aumenta al aumentar la temperatura. La distancia interlamilar también aumenta al aumentar la temperatura de coprecipitación, que está directamente relacionado con el aumento en el tamaño del cristal.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas correspondientes a los catalizadores. Los resultados indican que la cristalinidad aumenta con la temperatura de coprecipitación. A bajas temperaturas de coprecipitación se pueden observar la fase periclásicos (MgO) (43,08 y 62,55) y la de tenorita (CuO) pero aun poco definida, mientras que a temperaturas más altas, se observa la fase periclase y tenorita bien definida.

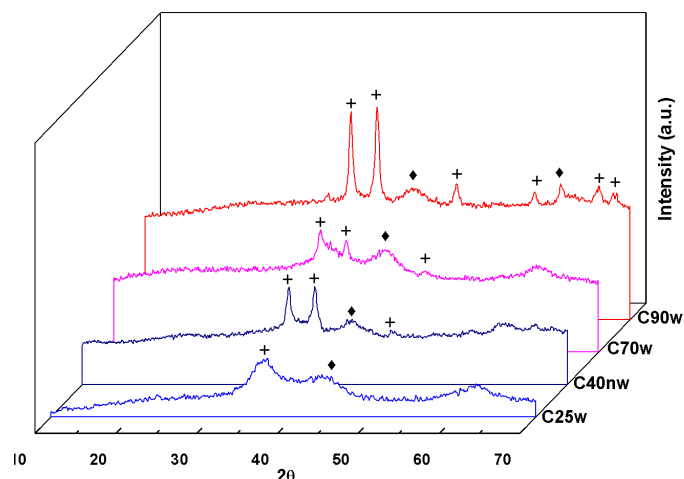


Figura 2. DRX de los catalizadores: (+) tenorita, (◆) periclase.

Resultados catalíticos obtenidos usando un reactor de lecho fijo

Los resultados obtenidos en la combustión de soot usando un reactor de lecho fijo alimentado con una mezcla de NO/O₂/He se muestran en la Figura 3, con y sin catalizador.

Como puede verse, los catalizadores presentados en este estudio son capaces de disminuir la temperatura de combustión del material particulado. La mezcla soot/catalizador es del tipo contacto suave, condiciones cercanas a la realidad de un motor diesel. Los valores de T_{máx} observados tienen el siguiente orden: C40nw < C25w ≤ C70w < C90W, siendo 375 < 403 < 405 < 455 respectivamente.

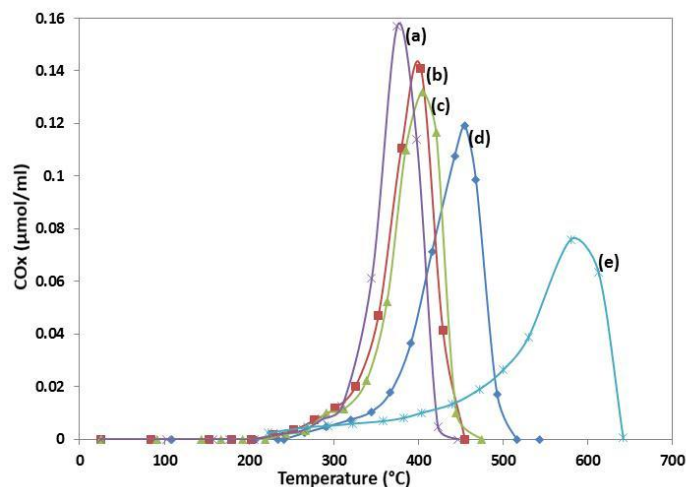


Figura 3. Resultados de actividad, reactor de lecho fijo. (a) C40nw; (b) C25w; (c) C70w; (d) C90w; (e) soot sin catalizador.

A pesar de que la presencia de cobre en el catalizador puede mejorar la selectividad hacia la formación de CO₂ y aumentar la reducibilidad del ion nitrato [16], en este caso no se vio favorecida notablemente la actividad. La actividad y el contenido de cobre no estarían correlacionados. Los porcentajes molares de cobre, medidos por EDAX, oscilaron entre 18% y 23%, sin una tendencia.

La presencia de iones nitratos, vistos por FTIR (no presentados en este trabajo) es más evidente en el catalizador preparado sin la etapa de lavado (C40nw), serían responsables de una buena actividad catalítica. Puesto que el ion nitrato participa en el proceso de combustión del soot, lo que contribuye a su ciclo redox, nitrato/nitrito [17,18]. Es evidente que los materiales preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita presentan una buena actividad para la combustión de material particulado en presencia de NO_x.

Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que la temperatura de coprecipitación no influiría en la composición química de las hidrotalcitas.

Los estudios de difracción de rayos X mostraron que la hidrotalcita pura se obtuvo para todo el rango de temperatura. Hasta 70°C no se observó la presencia de la fase de malaquita que se presenta generalmente a altas concentraciones de Cu. Cuando aumenta la temperatura, la hidrotalcita muestra señales más nítidas, y la fase tenorita aparece a 90°C. La distancia interlamina y el tamaño de los cristallitos aumentaron con el aumento de la temperatura de coprecipitación.

Las condiciones de síntesis de los sólidos tipo hidrotalcitas afectan la actividad catalítica, menores temperaturas de coprecipitación beneficiarían el proceso de combustión. El sólido C40nw es quien mostró la mejor actividad catalítica ($T_{max} = 375^\circ\text{C}$), haciendo suponer que la presencia de los iones nitratos serían los principales responsables de dicha actividad.

Agradecimientos

Los autores le agradecen a la UNSL, UNLP, ANPCYT y CONICET.

Referencias

- [1] A. Vaccari. *Catal. Today* 41 (1998) 53-71.
- [2] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. *Catal. Today* 11 (1991) 173-301.
- [3] V. Rives, A. Dubey, S. Kannan. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4826-4836.
- [4] L. LV, P. Sun, Z. Gu, H. Du, X. Pang, X. Tao, R. Xu and L. Xu. *J. Hazard Mater.* 161 (2009) 1444-1449.
- [5] S. Zhou, Z. Qian, T. Sun, J. Xu and C. Xia. *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 627-633.
- [6] Z. Helwani, N. Aziz, M.Z.A. Bakar, H. Mukhtar, J. Kim and M.R.Othman. *Energy Convers Manag* 73 (2013) 128-134.
- [7] M.G. Alvarez, R.J. Chimentao, F. Figueras and F. Medina. *Appl. Clay Sci.* 58 (2012) 16-24.
- [8] S. Narayanan, K. Krishna. *Appl. Catal. A: Gen.* 198 (2000) 13-21.
- [9] R. Kalouskova, M. Novotna, Z. Vymazal. *Polym. Degrad. Stab* 85. (2004) 903-909.
- [10] D. Rosales Suarez, B.H. Zeifert, M. Hesiquio Garduño, J. Salmones Blasquez, A. Romero Serrano. *J. Alloys Compound* 434-435 (2007) 783-787.
- [11] Y. Lwin, M. Ambar Yarmo, Z. Yaakob, A. Bakar Mohamad, W. R. Wan Daud. *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 193-198.
- [12] S. M. Auer, S. V. Gredig, R. Köppel, A. Baiker. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 141 (1999)193-203.
- [13] A. Bueno-López. *Appl. Catal. B: Environ.* 146 (2014) 1-11.
- [14] D. R. Lide, editor in chief, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition, CRC PRESS, 2001-2002.
- [15] Z. Wang, Q. Li, L. Wang, W. Shanguan. *Appl. Clay Sci.* 55 (2012) 125-130.
- [16] Ileana D. Lick, Alfredo L. Carrascull, Marta I. Ponzi, and Esther N. Ponzi. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2008) 47, 3834-3839.
- [17] Nora A. Comelli, María L. Ruiz, Nora A. Merino, Ileana D. Lick, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, Marta I. Ponzi. *Appl. Clay Sci.* 80-81 (2013) 426-432.
- [18] M. L. Ruiz, I. D Lick, M. I. Ponzi, E. Rodriguez-Castellón, A. Jiménez-López, E. N. Ponzi. *Appl. Catal. A: Gen.* 392 (2011) 45-46.