

## SÍNTESIS POR VÍA HIDROTÉRMICA DE UN MATERIAL TIPO HIDROTALCITA BASADO EN MANGANESO Y CROMO

*Marcela Castro<sup>1</sup>, Santiago Mesa<sup>2</sup>, Johana Arboleda<sup>3</sup>, Adriana Echavarría<sup>3\*</sup>*

1: Estudiante Química, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

2: Ingeniero de Materiales, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

3: Doctora en Ciencias Químicas, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

\* Contacto: aechavar@udea.edu.co

### RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron, por el método hidrotérmico, materiales tipo hidrotalcita basados en Mn y Cr, bajo diferentes condiciones de temperatura (80-150°C). Dichos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, y se encontró que había presencia de algunas impurezas pertenecientes a óxidos de manganeso. A partir de este análisis se determinó que la mejor fase hidrotalcita se obtuvo a una temperatura de 120°C, por ende dicho sólido fue calcinado para obtener una mezcla de óxidos, y posteriormente usarlo como catalizador en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano.

**Palabras Clave:** *Síntesis hidrotérmica, Hidrotalcitas, Catálisis, Difracción de Rayos X.*

### ABSTRACT

In this work were synthesized by hydrothermal method, hydrotalcite materials based in Mn and Cr, under different conditions of temperature (80-150°C). These solids were characterized by X-ray diffraction, and it was found the presence of some impurities belonging to manganese oxides. From this analysis it was determined that the best phase hydrotalcite was obtained at a temperature of 120°C, thus this solid was calcined to obtain a mixture of oxides, and then used as a catalyst in the oxidative dehydrogenation reaction of propane.

**Keywords:** *Hydrothermal synthesis, Hydrotalcites, Catalysis, X-Ray Diffraction.*

### 1 INTRODUCCIÓN

La síntesis de nuevos materiales ha ganado mucha fuerza en las últimas décadas, debido a las potenciales aplicaciones que se pueden generar y a las diferentes propiedades que se pueden obtener en el producto final. En este sentido, los materiales tipo hidrotalcita juegan un rol importante, siendo objeto de amplias investigaciones debido a la versatilidad de su síntesis, a la amplia gama de composiciones en las que se pueden obtener y al gran número de aplicaciones que poseen (retardante del fuego en materiales de construcción, precursor catalizadores en

conversiones inorgánicas y orgánicas, incluyendo reacciones redox; incluso para propósitos médicos, como antiácido y liberación controlada de medicamentos) [1]. Los materiales tipo hidrotalcita, pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas y presentan una estructura tipo brucita,  $Mg(OH)_2$ , donde el catión  $Mg^{2+}$  está rodeado octaédricamente por seis aniones  $OH^-$  y los diferentes octaedros  $[Mg(OH)_6]^{4-}$  comparten aristas, formando láminas infinitas [2]. Éstas láminas están apiladas unas sobre otras y unidas por puentes de hidrógeno. Cuando los iones  $Mg^{2+}$  de dichas láminas son parcialmente sustituidos por iones trivalentes (con radio iónico similar), se genera un exceso de carga positiva en la lámina, el cual es compensado por un anión que se ubica entre dos láminas tipo brucita [2]. La formulageneral de los materiales tipohidrotalcita es:  $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$ , donde  $M^{II}$  y  $M^{III}$  son los cationes divalentes y trivalentes, respectivamente;  $A^{n-}$  es el anión de compensación de carga de la lámina y  $x$  representa la fracción molar del catión trivalente y la carga electrostática entre las láminas tipo brucita y el anión interlaminar [3].

Este tipo de sólidos han sido sintetizados por diferentes rutas (coprecipitación, hidrólisis inducida, reconstrucción, técnica sol-gel, tratamiento con ultrasonido y ruta hidrotérmal) [4] sin embargo, las rutas más usadas son la coprecipitación y la síntesis hidrotérmica. En este sentido, algunos autores proponen que la síntesis hidrotérmica es usada para mejorar la cristalinidad de algunas hidrotalcitas, como Mg-Cr [5], Ni-Al-Cr y Ni-Al-Fe [6] o Ni-Al [7]. No obstante, para materiales tipo hidrotalcita basados en manganeso, la preparación de una fase pura ha sido un inconveniente recurrente. Entre las impurezas observadas más frecuentes se encuentran el  $MnCO_3$  (rodocrosita),  $Mn_3O_4$  y algunas fases tipo espinela [8], [9].

En este trabajo se sintetizaron diversos sólidos bimetálicos tipo hidrotalcita basados en Mn y Cr; mediante la ruta hidrotérmica, bajo diferentes temperaturas de síntesis, en el rango de 80-150°C. La influencia de la temperatura de síntesis se estudió mediante difracción de rayos X. Adicionalmente, el material tipo hidrotalcita con la fase más pura fue usado como potencial precursor de catalizador para ser evaluado en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano, en un rango de temperaturas de 300-450°C.

## **2 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Síntesis**

Se prepararon diferentes materiales tipo hidrotalcita basados en Mn/Cr por el método hidrotérmico. Todos ellos con relación molar equivalente a 3/1, la cual se estableció a partir de la fórmula convencional de las hidrotalcitas donde  $M^{II}/M^{III}$  es 3 [3]. Los sólidos se sintetizaron partiendo de dos soluciones acuosas preparadas por separado, una con sales de Mn ( $Mn(NO_3)_2$ aq. 50% w/w, Alfa Aesar) y Cr ( $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , Merck) llamada solución A y otra conteniendo  $Na_2CO_3$  y NaOH, nombrada solución B. La solución A se adicionó gota a gota a la solución B,

por medio de una bomba dosificadora, para dar lugar a la formación de un gel con un pH final de 11. El gel resultante se dejó en agitación durante una hora. Luego de pasado este tiempo, el gel es llevado a la estufa en reactores de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón, a temperaturas entre 80 y 150°C, y por un periodo de 24 h. Los sólidos obtenidos se filtraron y se lavaron con agua desionizada hasta obtener un pH cercano a 7 y finalmente se secaron a 70 °C.

## 2.2 Caracterización

Los materiales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro PANalytical Empyrean, usando una fuente de radiación de cobre con longitud de onda  $\lambda=1,5418$  Å, con un goniómetro Omega/2Theta; en un rango  $2\theta$  de 10-70, con un paso de 0.02° en un modo de escaneo continuo. Los análisis termogravimétricos (ATG) se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments Hi-Res ATG 2950 bajo atmósfera de nitrógeno en un rango de temperatura de 30 a 800 °C y velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para el análisis químico, las muestras se disolvieron en una mezcla de ácidos minerales (HNO<sub>3</sub> y HCl) y se usó un espectrómetro ThermoScientific ICE Series 3000 para hacer las medidas de absorbancia.

## 2.3 Evaluación Catalítica

La reacción se llevó a cabo en un reactor de cuarzo alimentado con propano al 99,50 % y aire seco, con una relación molar propano/oxígeno de 2. Las condiciones de reacción fueron: temperaturas entre 300 y 450 °C, velocidad espacial de 100 mL/min·g, y 0,1682 g de catalizador. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo SHIMADZU GC-9A, con un detector de conductividad térmica, conectado en línea al sistema de reacción, y utilizando columnas Molecular Sieve 5A (MS) y Porapak Q (PQ).

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización

Los difractogramas de los sólidos sintetizados a diferentes temperaturas, se muestran en la Figura 1 (Para cada sólido, se usó el nombre “MnCr” precedido de la temperatura de síntesis empleada). Se observa que los sólidos presentan señales características de la fase tipo hidrotalcita de fórmula (Mg<sub>0,667</sub>Al<sub>0,333</sub>) (OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0,167</sub>·0,50 (H<sub>2</sub>O), obtenida a partir de la base de datos PDF-4 (01-089-0460) reportada por Bellotto y colaboradores [10]. Adicionalmente se observa el corrimiento de algunas señales características de la fase hidrotalcita. Esto puede ser atribuido a la diferencia entre la naturaleza de los cationes usados en este trabajo y los cationes presentes en la fase hidrotalcita reportada teóricamente.

Así mismo, se observa la presencia de otras señales, características de otras fases e impurezas. Es así como los materiales sintetizados a bajas temperaturas (80-100°C), dieron lugar a señales atípicas alrededor de 30° en 2θ. De igual forma, en los materiales sintetizados por encima de 120°C, se observa una señal no característica de la fase hidrotalcita, alrededor de 2θ=18°. Dichas señales no pudieron ser completamente identificadas, sin embargo, se cree que pueden ser atribuidas a la presencia de óxidos de manganeso, tales como Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 2), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub> [11]. Adicionalmente la formación de otros politipos diferentes a la hidrotalcita y su intercrecimiento, resulta en una ligera diferencia de la composición de la fase, lo que también podría explicar el corrimiento de los picos obtenidos mencionado anteriormente [2].

Es notorio, que con el aumento de la temperatura los picos de los difractogramas se hacen más definidos y de mayor intensidad, indicando la formación de fases más cristalinas. Aunque este efecto no está del todo claro, estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Kovanda y colaboradores, al sintetizar una hidrotalcita de MgAl convencional [2].

El análisis de los resultados de difracción nos indujo a escoger el compuesto MnCr120 para la posterior caracterización y evaluación en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano. Si bien este material presentó impurezas, fue el que menor contenido de dichos compuestos presentó, y mejores características de cristalinidad tuvo.

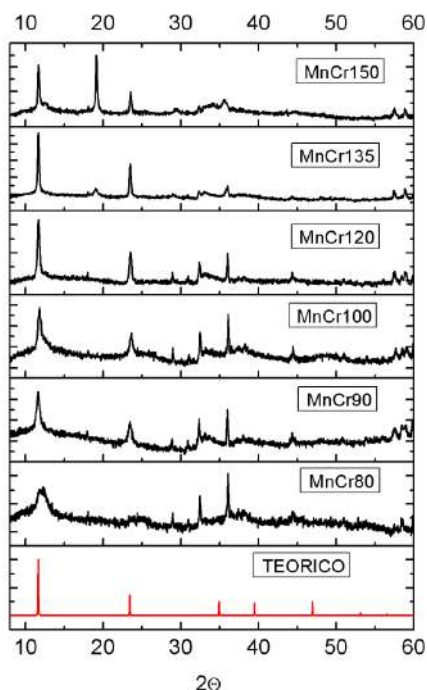


Figura 1. Difractograma de los materiales sintetizados.

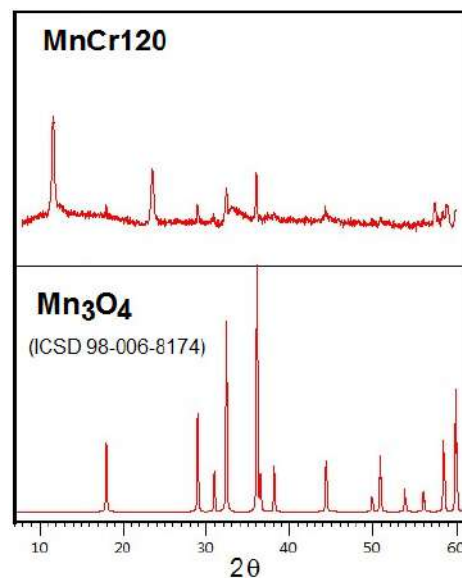
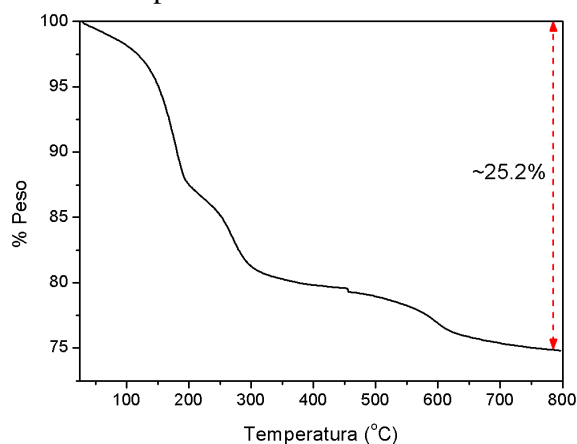


Figura 2. Comparación de los difractogramas entre MnCr120 y el óxido de manganeso Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

En la Figura 3, se observan los análisis térmicos realizados al sólido MnCr120. Se pueden observar tres eventos bien definidos para los materiales: El primer evento, entre 100 y 200 °C, corresponde a la pérdida de agua fisisorbida y agua interlaminar; el segundo evento, entre 200 y 300 °C, se le atribuye a la deshidroxilación de las láminas tipo brucita. Por último el tercer evento, se da por encima de los 300°C, y puede ser dividido en dos etapas: a una deshidroxilación total y a la descarboxilación del material (por encima de los 550°C) [3]. En el perfil térmico se registra una pérdida de peso total de aproximadamente el 25.2%.



**Figura 3.** Perfil térmico del material MnCr120

El análisis elemental por absorción atómica permitió cuantificar la cantidad de manganeso y cromo en el material MnCr120. El contenido de manganeso fue de 38.73% y de cromo fue de 10.23%. Estos resultados arrojan una relación  $M^{II}/M^{III}$  de aproximadamente 4 en el sólido. Esto da lugar a pensar que la incorporación de cromo en el sólido no fue completa, y por ende la formación de óxidos de manganeso es más factible, como se evidenció en los difractogramas.

### 3.2 Catálisis

El material MnCr120 fue sometido a calcinación a 500°C, a 5°C/min durante 3 horas. El sólido obtenido luego de dicha calcinación fue nombrado MnCr120Cal, y evaluado en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano. En la Figura 4a, se relacionan los resultados de conversión y selectividad para el catalizador.

La conversión de propano para todas las temperaturas se mantuvo casi constante, cercana al 12.5%; mientras que la selectividad hacia propileno disminuyó levemente a partir de 350°C. Lo anterior indica que el catalizador presentó una alta estabilidad en la reacción, sin embargo, el rendimiento en la reacción (hacia propileno) fue bastante pobre, del alrededor del 1.6% para todas las temperaturas. Por otro lado, la conversión de oxígeno presenta unos resultados interesantes, dado que estuvo por encima del 95% para todas las temperaturas (Figura 4b). Lo

anterior indica que el catalizador, más que usarlo para reacciones de deshidrogenación, podría usarse para reacciones de oxidación, dada su alta avidez por convertir el oxígeno.

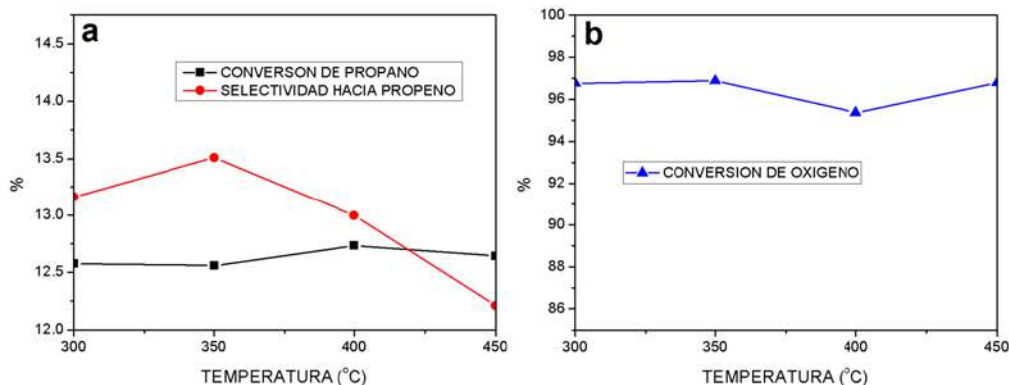


Figura 4. Resultados catalíticos obtenidos usando MnCr120Cal.

## 4 CONCLUSIONES

A través del método hidrotérmico se lograron obtener materiales laminares tipo hidrotalcita con una composición novedosa, presentando algunas impurezas posiblemente correspondientes a  $Mn_3O_4$ . Adicionalmente se pudo observar que el aumento en la temperatura de la síntesis hidrotérmica favoreció la formación de fases cristalinas.

Por medio del análisis elemental se pudo evidenciar la incorporación exitosa de manganeso y de cromo dentro del sólido. Sin embargo, la relación molar final  $M^{II}/M^{III}$  del sólido fue mayor que la relación molar del gel de síntesis. Esto pudo favorecer la formación de óxidos de manganeso como fases contaminantes de la hidrotalcita.

Se encontró que el desempeño catalítico del catalizador obtenido a partir del sólido MnCr120 fue estable en el rango de 300-450°C. Sin embargo dicha estabilidad se dio a valores bajos de conversión y selectividad, lo que lo hace un catalizador con un bajo rendimiento en la reacción. Por otro lado, se observó que la conversión de oxígeno fue alta, lo que indica que el catalizador puede ser potencialmente útil en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas.

## 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gillman, G.P., "Charged Clays: An environmental solution", *Applied Clay Science*, 53, 361-365, 2011.
2. Kovanda, F., Kolousek, D., Cílová, Z., Hulínský, V., "Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions", *Applied Clay Science*, 28, 101-109, 2005.

3. Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A., "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications", *Catalysis Today*, 11, 173-301, 1991.
4. Forano, C., Hibino, T., Leroux, F., Taviot-Guého, C., "Handbook of Clay Science", Marcel Dekker Inc, New York, 2006.
5. Prakash, A.S., VishnuKamath, P., Hedge, M.S., "Synthesis and characterization of the layered double hydroxides of Mg with Cr", *Materials Research Bulletin*, 35, 2189-2197, 2000.
6. Kooli, F., Kosuge, K., Tsunashima, A., "New Ni-Al-Cr and Ni-Al-Fe carbonate hydrotalcite-like compounds: Synthesis and Characterization", *Journal of solid state chemistry*, 118, 285-291 1995.
7. Valverde, Julián Antonio., Echavarría, Adriana., Ribeiro, Maria Filipa., Palacio, Luz Amparo., Eon, Jean-Guillaume., "Decavanadate-intercalated Ni-Al hydrotalcites as precursors of mixed oxides for the oxidative dehydrogenation of propane", *Catalysis Today*, 192, 36-43, 2012.
8. Aguilera, Daniel Antonio., Pérez, Alejandro., Molina, Rafael., Moreno, Sonia., "Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs", *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 144-150, 2011.
9. Aimin, Chen., Hualong, Xu., Weiming, Hua., Wei, Shen., Yinghong, Yue., Zi, Gao., "Hydrogenation of methylbenzoate over Mn/Al catalysts: comparison among catalysts preparation routes". *Topics in catalysis*, 35, 177-185, 2005.
10. Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., Elkaim, E., "A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry", *Journal of Physical Chemistry*, 100, 8527-8534, 1996.
11. Gallegos, María V., Falco, Lorena R., Peluso, Miguel A., Sambeth, Jorge E., Thomas, Horacio J., "Recovery of manganese oxides from spent alkaline and inc-carbon batteries, An application as catalysts for VOCs elimination", *Waste Management*, 33, 1483-1490, 2013.