

## Study by infrared spectroscopy and thermogravimetry of the effect of temperature on nickel-aluminum hydrotalcites

Ilich Ríos-León<sup>a</sup>, Cesar Solano-Polo<sup>a</sup>, Johana Rodríguez-Ruiz<sup>c</sup>, Eduardo Espinosa-Fuentes<sup>b</sup> & Edgardo Meza-Fuentes<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidad de Cartagena, Campus San Pablo, Cartagena, Bolívar, Colombia. [ilichriosleon@hotmail.com](mailto:ilichriosleon@hotmail.com), [casp61@hotmail.com](mailto:casp61@hotmail.com), [emezaf@unicartagena.edu.co](mailto:emezaf@unicartagena.edu.co)

<sup>b</sup> Corporación Universidad de la Costa, Barranquilla, Atlántico, Colombia. [eduardo.espinosa.fuentes@gmail.com](mailto:eduardo.espinosa.fuentes@gmail.com)

<sup>c</sup> SENA-Centro para la Industria Petroquímica, Cartagena, Bolívar, Colombia. [ji.rodriguez@misena.edu.co](mailto:ji.rodriguez@misena.edu.co)

Received: August 26<sup>th</sup>, 2016. Received in revised form: March 13<sup>th</sup>, 2017. Accepted: April 3<sup>rd</sup>, 2017.

### Abstract

The synthesis and use of materials as hydrotalcites have a high impact on development of new materials and technological advances, applied in areas such as catalysis and environmental chemistry. An aspect of vital importance is the temperature of collapse of the HTLc structure, because from this fact depend the properties of solids obtained. In this work was studied the thermal behavior of nickel-aluminum hydrotalcite, and determined the  $E_a$  associated with the collapse and formation of NiO. It was observed that the greater interaction among carbonate ions and OH groups occurs at 250 °C, temperature at which the collapse of the HTLc structure occurs. The solid  $N_{0,75}A_{0,25}$  requires less energy to collapse, which is due to the greater distances between the positive sheets. The solid  $N_{0,66}A_{0,33}$  need more energy for the formation of NiO, which is due to higher content of  $Al^{3+}$ , disfavoring the growth of the initial particles of NiO.

**Keywords:** Hydrotalcite; activation energy; collapse of structure.

## Estudio a través de espectroscopia infrarroja y termogravimetría del efecto de la temperatura en hidrotalcitas de níquel y aluminio

### Resumen

Las hidrotalcitas tienen un alto impacto en el desarrollo de nuevos materiales y en avances tecnológicos en áreas como catálisis y química ambiental. Un aspecto de vital importancia es la temperatura del colapso de la estructura HTLc, ya que de esta dependen las propiedades de los sólidos obtenidos. En este trabajo se estudió el comportamiento térmico de hidrotalcitas de níquel-aluminio y se determinó la  $E_a$  asociada al colapso y formación de NiO. Se observó que la mayor interacción entre iones carbonato y grupos OH ocurre a 250 °C, temperatura en la cual desaparece la estructura HTLc. El sólido  $N_{0,75}A_{0,25}$  requirió menos energía para que ocurriese el colapso, debido a la mayor distancia entre las láminas. El material  $N_{0,66}A_{0,33}$  necesitó más energía para que ocurriese la formación del óxido de níquel, lo que se debe a que el mayor contenido de  $Al^{3+}$ , desfavorece el crecimiento de las partículas iniciales de NiO.

**Palabras clave:** Hidrotalcita; energía de activación; colapso de estructura.

### 1. Introducción

La síntesis y uso de materiales inorgánicos han estado relacionados con los avances científicos y tecnológicos de la humanidad, teniendo importantes repercusiones en la sociedad y la cultura a nivel mundial. En este contexto las hidrotalcitas (HTLc), también conocidas como hidróxidos

dobles laminares ofrecen propiedades que permiten su uso para diferentes actividades [1]. Este tipo de materiales son fáciles de sintetizar y sus propiedades pueden variar en función de su composición y de los procesos que pueden conducir a la obtención de nuevos materiales usando las hidrotalcitas como material de partida. Estos compuestos presentan propiedades tales como; capacidad de intercambio

**How to cite:** Ríos-León, I., Solano-Pola, C., Rodríguez-Ruiz, J. and Meza-Fuentes, E., Estudio a través de espectroscopia infrarroja y termogravimetría del efecto de la temperatura en hidrotalcitas de níquel y aluminio. DYNA 84(201), pp. 9-16, 2017.

iónico, carácter básico o ácido en función de los metales y aniones presentes, y ofrecen la posibilidad de obtener mezclas de óxidos u óxidos mixtos de los metales presentes en el hidróxido doble laminar inicial, lo que permite su uso en la síntesis de catalizadores y de materiales cerámicos principalmente [1-3].

Actualmente estos materiales son aplicados en la remoción de contaminantes aniónicos, en la adsorción de gases como NO<sub>x</sub>, como estabilizantes de PVC, en trampas para halógenos y de óxidos de azufre, en la descontaminación de aguas residuales, etc. También poseen aplicaciones en medicina como antiácidos, antipépticos y estabilizadores de medicamentos. En la industria química se usan como soportes para catalizadores de Ziegler-Natta, complejos organometálicos, entre otros usos [1-6].

Las principales aplicaciones de las hidrotalcitas dependen de su composición y de los productos obtenidos a partir de ellas por procesos de calcinación. La descomposición térmica de las hidrotalcitas origina mezclas homogéneas de óxidos con pequeños tamaños de cristal, estables a altas temperaturas y que por reacciones de reducción pueden formar cristallitos metálicos más pequeños y estables [1]. Generalmente los óxidos generados a partir de hidrotalcitas poseen elevadas áreas superficiales, lo cual es de gran interés en la producción de catalizadores para reacciones de hidrogenación, polimerización, producción de H<sub>2</sub>, alquilación, reacción de desplazamiento de vapor de agua, entre otras [1,7,8].

A nivel estructural las hidrotalcitas se pueden visualizar a partir de la estructura de la brucita [(Mg(OH)<sub>2</sub>], la cual cristaliza en un sistema hexagonal compacto, en el cual los cationes Mg<sup>2+</sup> están coordinados a seis grupos OH<sup>-</sup> en una estructura octaédrica en la que se comparten los grupos hidroxilo, formando láminas bidimensionales que interactúan a través de puentes de hidrógeno de los grupos hidroxilo [9]. Cuando algunos átomos de magnesio son reemplazados por cationes trivalentes se generan cargas positivas que deben ser compensadas con la presencia de aniones que se ubican entre las láminas del tipo brucita, dando origen a los compuestos del tipo hidrotalcita [1-3,10,11].

Los cationes M<sup>2+</sup> o M<sup>3+</sup>, que ocupan las posiciones octaédricas de las láminas en los compuestos del tipo hidrotalcita deben tener radios iónicos entre 0.50 y 0.80 Å, siendo comúnmente usados como cationes divalentes Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>, y como cationes trivalentes Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup> [1,4,12-21].

Se han realizado diversos estudios sobre el seguimiento de los cambios estructurales durante la descomposición térmica de hidrotalcitas, ya que el tratamiento determina en gran parte las propiedades finales de los sólidos calcinados [1,4,9]. En este trabajo se realizó el estudio de las transiciones térmicas que ocurren en hidrotalcitas a base de níquel y aluminio, las cuales se usan para la síntesis de catalizadores usados a nivel industrial, especialmente para la obtención de hidrógeno a partir de reacciones de reforma de gas natural [7,8,17,19]. Las transiciones térmicas fueron observadas a través de espectroscopia infrarroja a diferentes temperaturas y análisis termogravimétrico.

El análisis por infrarrojo se realizó para observar el

comportamiento y las interacciones químicas de los grupos OH presentes en las láminas de las hidrotalcitas, usando la relación carbonato (1383 cm<sup>-1</sup>)/carbonato-OH (1530 cm<sup>-1</sup>) en función de la temperatura.

Los estudios termogravimétricos se realizaron a diferentes velocidades de calentamiento con el fin de verificar la energía de activación (E<sub>a</sub>) asociada al colapso de la estructura y a la formación del óxido de níquel, producto de la descomposición de las hidrotalcitas sintetizadas, usando el modelo de Kissinger [22-23]. En el caso de la E<sub>a</sub> el método de Kissinger propone el uso de la Ecuación (1).

$$E_a = -R \left[ \frac{d \ln(\beta/T_{dm}^2)}{d(1/T_{dm})} \right] \quad (1)$$

Donde R es la constante de los gases (8,31 Jmol<sup>-1</sup>K), T<sub>dm</sub> es la temperatura en la que ocurre el colapso de la estructura HTLc o la formación del óxido de níquel, β es la velocidad de calentamiento y  $d \ln(\beta/T_{dm}^2)/d(1/T_{dm})$  es la pendiente de la curva de  $\ln(\beta/T_{dm}^2)$  versus  $1000/T_{dm}$ .

## 2. Parte experimental

Las hidrotalcitas fueron preparadas por el método sal-base a pH constante [1,7], el cual se realizó mediante la titulación potenciométrica controlada de la mezcla de dos soluciones; una conteniendo las sales de los metales y la segunda solución de carácter básico conteniendo un hidróxido y/o sal de un metal alcalino. Durante la síntesis se mezcló una solución salina conteniendo los nitratos de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O) y de aluminio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O) con una segunda solución conteniendo hidróxido de potasio (KOH) y carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), manteniendo el pH a 8,3. El sólido formado se filtró y se lavó con agua desionizada hasta la eliminación total de la especie nitrato. El material resultante se secó a 60 °C durante 24 para posteriormente ser caracterizado.

Usando la metodología anteriormente descrita se sintetizaron dos hidrotalcitas a base de níquel y de aluminio, de forma a obtener sólidos con las relaciones molares Ni/Al = 3 (sólido N<sub>0,75</sub>A<sub>0,25</sub>) y Ni/Al = 2 (sólido N<sub>0,66</sub>A<sub>0,33</sub>), en los cuales N representa al níquel y A representa al aluminio.

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados usando espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectrometría infrarroja (FTIR), termogravimetría (TGA, DSC), y difracción de rayos X (DRX).

Para el análisis por espectroscopia de absorción atómica se emplearon 100 mg de las muestras, las cuales fueron digeridas en medio ácido usando una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico. Las muestras una vez disueltas fueron analizadas en un equipo Unicam Modelo 969 Solaar en las longitudes de onda para níquel y aluminio.

Los difractogramas de rayos X de las hidrotalcitas fueron obtenidos en un equipo Shimadzu, modelo XDR-600, usando radiación Cu Kα, generada a 40 kV y 30 mA. Los análisis se realizaron en el intervalo de 5 a 80 2θ grados.

Los análisis de espectroscopia en la región del infrarrojo medio se efectuaron en un instrumento Perkin Elmer, modelo Spectrum One, equipado con un accesorio de reflectancia difusa (DRIFT), el cual está inmerso en una cámara especial para control de la atmósfera en la cual se lleva a cabo el

análisis y que también cuenta con una resistencia eléctrica que permite variar la temperatura en la que fueron realizados los análisis. Las muestras fueron tratadas en atmósfera inerte, elevando la temperatura en intervalos de 50 °C, desde la temperatura ambiente hasta 450 °C. Los análisis fueron realizados en el intervalo de números de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para este estudio las muestras fueron previamente molidas y tamizadas a 200 mesh, posteriormente los sólidos se colocaron en el porta-muestras de la cámara DRIFT en donde fueron analizadas a cada temperatura después de 10 minutos de estabilizada la misma.

Los espectros en la región del infrarrojo fueron usados para observar el efecto del aumento de la temperatura en la estructura del tipo hidrotalcita. Este estudio se realizó a través de la relación de las áreas de las bandas asignadas a la especies o interacciones carbonato ( $1383 \text{ cm}^{-1}$ )/carbonato-OH ( $1530 \text{ cm}^{-1}$ ) en función de la temperatura. La relación carbonato/carbonato-OH, da indicios de la descomposición de los grupos OH presentes en las láminas de las hidrotalcita, ya que a medida que los grupos hidróxido van disminuyendo la interacción con los aniones carbonato cambia (carbonato-OH). Para observar este efecto se realizó la deconvolución de las bandas entre  $1100$  y  $1700 \text{ cm}^{-1}$  del espectro infrarrojo y posteriormente las áreas de los picos o bandas que se localizan a  $\sim 1383 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$  se dividieron para obtener la relación: carbonato/carbonato-OH. Estos estudios se realizaron usando la deconvolución del tipo gaussiano de las bandas presentes en el intervalo de números de onda mencionado, usando el análisis de multipicos del software Qtiplot.

Los estudios por TGA y DSC se realizaron en un equipo TA Instruments, modelo SDT Q600. Los análisis se realizaron usando portamuestras de alúmina y atmósfera de nitrógeno, en el rango de temperatura de 30 a  $1000 \text{ °C}$  y usando tasas de calentamiento de 2,5, 5,0, 10,0 y  $20,0 \text{ °C/min}$  con el fin de determinar la energía de activación ( $E_a$ ) del colapso de la estructura HTLc y de la formación del óxido de níquel a partir de las hidrotalcitas sintetizadas.

### 3. Resultados y discusión

Los valores de la relación Ni/Al calculada a través de AAS de los sólidos  $\text{N}_{0,75}\text{A}_{0,25}$  (Ni/Al=2,96) y  $\text{N}_{0,66}\text{A}_{0,33}$  (Ni/Al=2,16) son próximos a los planteados inicialmente, lo cual indica que el método usado fue adecuado para la síntesis de los materiales.

En la Fig. 1 se muestran los perfiles de difracción de rayos X de los sólidos. Se observan en los dos casos picos característicos de la estructura del tipo hidrotalcita, principalmente los correspondientes a los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 0 9) y (1 1 0), estando los tres primeros relacionados con el parámetro  $c$  de las estructuras, de la misma manera que el pico (110) se relaciona con el parámetro  $a$  de la estructura romboédrica en la cual cristalizan los sólidos del tipo hidrotalcita [1,8].

Se observa que los picos correspondientes al sólido  $\text{N}_{0,75}\text{A}_{0,25}$  se localizan a menores valores de  $2\theta$ , lo cual se debe a que este sólido posee menor cantidad de aniones carbonato. Este hecho disminuye la interacción electrostática entre las láminas positivas y la región interlamina negativa [3,7-24], aumentando el valor del parámetro  $c$  y consecuentemente la distancia entre las láminas, al compararse con el material  $\text{N}_{0,66}\text{A}_{0,33}$ .

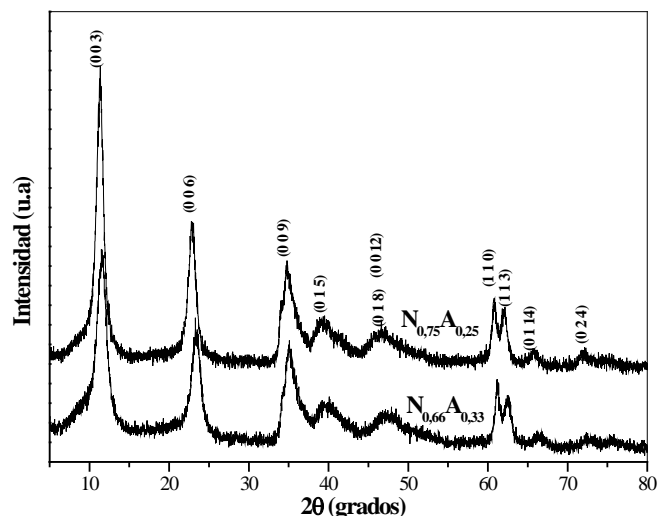


Figura 1. Difractogramas de rayos X de los sólidos  $\text{N}_{0,75}\text{A}_{0,25}$  y  $\text{N}_{0,66}\text{A}_{0,33}$ . Los planos (h k l) corresponden a las señales típicas de la estructura del tipo hidrotalcita.

Fuente: Elaborado por los autores.

En relación al parámetro  $a$  el material  $\text{N}_{0,75}\text{A}_{0,25}$  ( $a = 3,045 \text{ Å}$ ) presentó un valor más alto que el registrado por el sólido  $\text{N}_{0,66}\text{A}_{0,33}$  ( $a = 3,030 \text{ Å}$ ), debido a la mayor cantidad de iones  $\text{Al}^{3+}$  ( $0,53 \text{ Å}$ ) en este último material, el cual tiene un radio iónico menor que el  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,69 \text{ Å}$ ), lo que conduce a la disminución de las dimensiones de las láminas [25].

En la Fig. 2 son mostrados los espectros FTIR de los sólidos. Estos materiales muestran señales típicas de los sólidos del tipo hidrotalcita, en los cuales se evidencia la presencia de diferentes especies y grupos funcionales [2,25].

La primera banda se observa a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada a la vibración de estiramiento O-H de grupos estructurales del tipo hidróxido, o los enlaces oxígeno-hidrógeno de moléculas del agua localizadas en las zonas interlaminares, así como de agua fisisorbida y/o de moléculas libres de agua. Se observa de igual manera un hombro en  $3100 \text{ cm}^{-1}$ , producto de la interacción entre grupos carbonato y moléculas de agua interlaminares. El modo vibracional producido por la deformación del ángulo H-O-H de las moléculas de agua fisisorbida o libres origina una banda a  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  [26-28]. La señal asociada al anión carbonato se identificó a través la banda a  $1383 \text{ cm}^{-1}$ , la cual está presente en los dos materiales.

Para comprender el efecto de la temperatura en los cambios estructurales al interior de los sólidos  $\text{N}_{0,75}\text{A}_{0,25}$  y  $\text{N}_{0,66}\text{A}_{0,33}$  se tomaron como referencia las bandas correspondientes al anión carbonato ( $1380 \text{ cm}^{-1}$ ) y a la interacción entre el carbonato y los grupos OH<sup>-</sup> presentes en las láminas positivas ( $1530 \text{ cm}^{-1}$ ). Estudios previamente realizados a estos materiales [7,8,29] mostraron que a medida que aumenta la temperatura el parámetro  $c$ ; relacionado con la distancia entre láminas, disminuye, por lo que a través de la espectroscopia en el infrarrojo y de las bandas mencionadas se puede estudiar la fuerza de la interacción entre los aniones carbonato y las láminas positivas a medida que estas se aproximan como consecuencia de la salida de moléculas de agua fisisorbida y de la descomposición de grupos hidroxilo y carbonato.

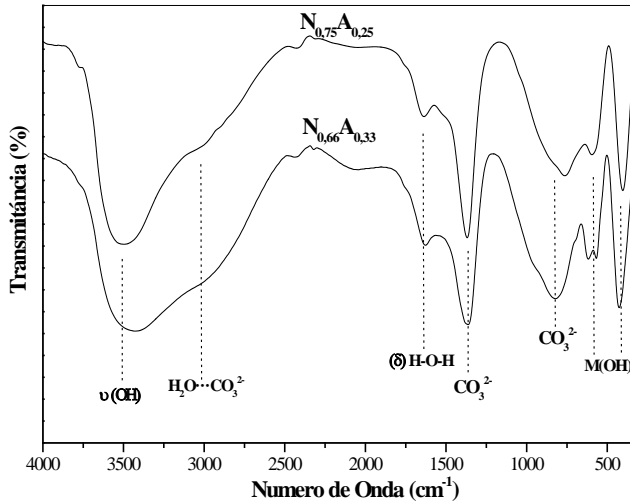


Figura 2. Espectros en la región del Infrarrojo medio con trasformada de Fourier de los sólidos  $N_{0,75}A_{0,25}$  y  $N_{0,66}A_{0,33}$ . Fuente: Elaborado por los autores.

Para realizar este estudio se realizó la deconvolución de la zona del espectro en la que aparecen las bandas relacionadas con el tipo de interacciones ya mencionadas y posteriormente se calculó la relación área  $CO_3^-$ -OH/área  $CO_3^-$  en el intervalo de temperaturas de 25 a 300 °C.

La Fig. 3 contiene las curvas de deconvolución de las bandas en la región de 1100 a 1900  $cm^{-1}$  del sólido  $N_{0,75}A_{0,25}$ , desde 25 hasta 300 °C. En el espectro tomado a 25 °C no se observó la banda asociada a la interacción  $CO_3^-$ -OH, sin embargo, al aumentar la temperatura a 100 °C esta banda se hizo evidente. A partir de esta temperatura hasta los 250 °C se observó un incremento de la interacción  $CO_3^-$ -OH, lo cual se debe a la disminución de la distancia entre las láminas. Este hecho conduce al acercamiento entre los aniones carbonato y los grupos hidroxilo presentes en las láminas. Este fenómeno se hizo patente hasta los 275 °C, no siendo observada una banda asignada a esta interacción a 300 °C o temperaturas superiores.

La Fig. 4 muestra los valores de la relación área  $CO_3^-$ -OH/área  $CO_3^-$  calculadas desde los espectros FTIR a diferentes temperaturas. En el sólido  $N_{0,75}A_{0,25}$  se notó la disminución de las áreas entre 100 y 150 °C, lo cual puede deberse en parte a la liberación de moléculas de agua tanto libres como fisisorbidas, hecho que dificulta la interacción entre los aniones y las capas positivas. A partir de los 150 °C hay un incremento en la relación área  $CO_3^-$ -OH/área  $CO_3^-$  hasta los 250 °C, temperatura en la cual el parámetro  $c$  en el caso de este sólido presenta su menor valor antes del colapso de la estructura del tipo hidrotalcita [29]. A partir de esta temperatura se acelera el proceso de deshidroxilación de las láminas y la descomposición de los aniones carbonato para dar lugar a la formación del óxido de níquel (NiO). En el caso del sólido  $N_{0,66}A_{0,33}$  el comportamiento a diferentes temperaturas fue similar al mostrado por el sólido  $N_{0,75}A_{0,25}$ , con la diferencia de que en el material  $N_{0,66}A_{0,33}$  el incremento de la banda de la interacción  $CO_3^-$ -OH ocurre a partir de los 200 °C.

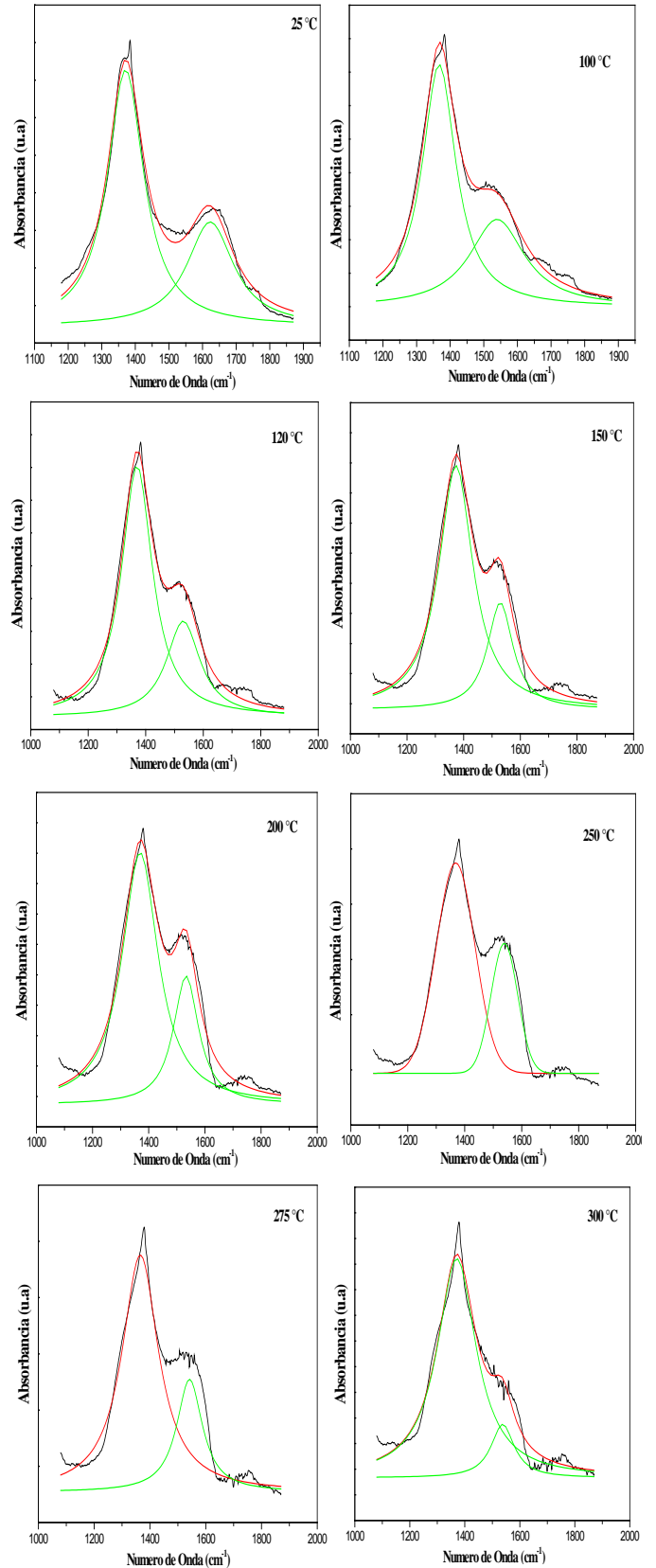


Figura 3. Curvas de deconvolución de las bandas de los espectros en la región de 1100 a 1900  $cm^{-1}$  del Infrarrojo medio del sólido  $N_{0,75}A_{0,25}$  en las temperaturas de 25 a 300 °C.

Fuente: Elaborado por los autores.

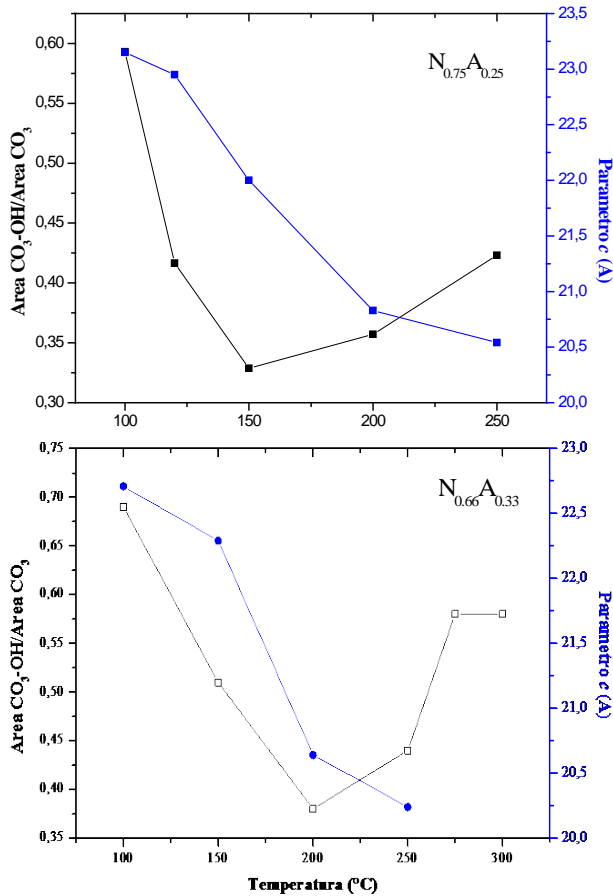


Figura 4. Valores de la relación de área  $CO_3-OH/área CO_3$  y del parámetro  $c$  a diferentes temperaturas para los sólidos  $N_{0.75}A_{0.25}$  y  $N_{0.66}A_{0.33}$ . Fuente: Elaborado por los autores.

En el caso del sólido  $N_{0.66}A_{0.33}$  la banda asignada a la interacción carbonato-OH ( $1530\text{ cm}^{-1}$ ) se observó hasta los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual muestra que el aumento de aluminio conduce a una mayor estabilidad del sólido. Este material mantuvo espectros típicos de la estructura del tipo hidrotalcita hasta los  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual puede deberse a que el aluminio dificulta la migración de especies de níquel para la formación del óxido de níquel, sin embargo, estudios de difracción de rayos X demuestran que pequeñas partículas de este óxido se empiezan a formar a partir de esta temperatura [29].

El material  $N_{0.66}A_{0.33}$  presentó valores del parámetro  $c$  menores a los registrados por la muestra  $N_{0.75}A_{0.25}$ , como se observa en la Fig. 4. El hecho de tener una distancia menor entre las láminas permite que estas interaccionen de una manera más directa a través de los grupos OH con los aniones carbonato. En el caso de este sólido a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  todavía se observa una pequeña banda ocasionada por la interrelación entre los aniones carbonato y grupos OH al interior de la estructura, lo cual indica que a pesar de haberse iniciado la formación de óxidos aún persiste en un menor grado la estructura del tipo hidrotalcita. De la misma manera que en sólido  $N_{0.75}A_{0.25}$ , el parámetro  $c$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  no se pudo determinar.

En la Fig. 5 se muestra el comportamiento térmico de los materiales a través de las curvas de TGA. Los sólidos mostraron comportamientos similares, como se evidencia en los termogramas. Inicialmente los materiales presentaron una pérdida

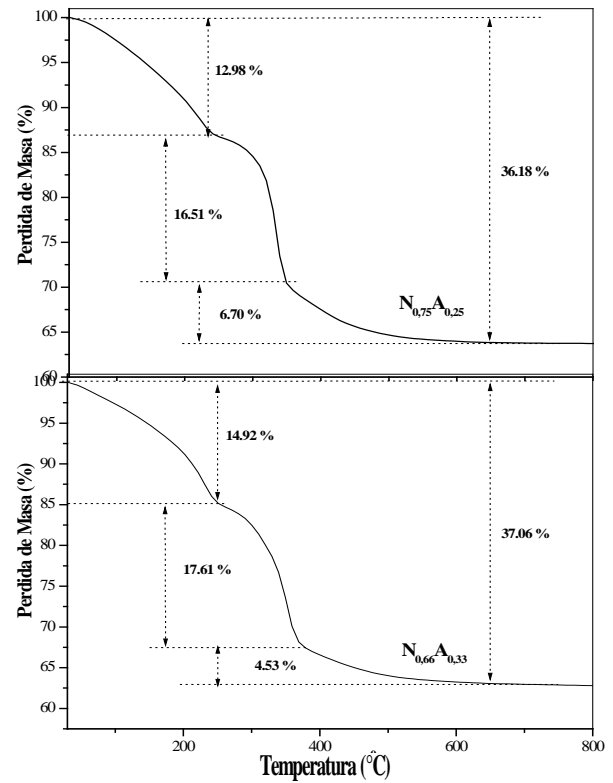


Figura 5. Curvas de pérdida de masa en función de la temperatura de los sólidos  $N_{0.75}A_{0.25}$  y  $N_{0.66}A_{0.33}$ . Fuente: Elaborado por los autores.

continua de masa desde  $30\text{ }^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente los  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que confirma la eliminación de agua y la deshidroxilación de las láminas presentes en la estructura de las hidrotalcitas [1].

Posterior a la primera zona de disminución de masa se observa una segunda etapa que se prolonga hasta  $\sim 350$  y  $370\text{ }^\circ\text{C}$  para los sólidos  $N_{0.75}A_{0.25}$  y  $N_{0.66}A_{0.33}$  respectivamente. Esta zona está relacionada principalmente con la descomposición de la estructura hidrotalcita y con el inicio de la formación del óxido de níquel (NiO) [29]. El fenómeno que ocasiona esta pérdida de masa se debe a la disminución de los grupos OH presentes en las láminas, tal como se evidencio en los resultados de espectroscopia infrarroja a partir de los  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , en los cuales la banda resultante de la interacción de los aniones carbonato con los grupos OH no fue observada. Durante la segunda zona de pérdida también ocurre la descomposición de aniones carbonato a  $CO_2$ , sin embargo, debido al colapso de la estructura del tipo hidrotalcita, la salida de este producto de la descomposición se dificulta, lo cual origina que el dióxido de carbono reaccione con los óxidos metálicos presentes, formando carbonatos transicionales que se descomponen a temperaturas superiores. En los dos materiales se observó una pérdida final de masa que se prolongó hasta los  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual es atribuida a la salida de los productos de la decarbonatación y de la deshidroxilación final de los materiales [5].

La pérdida de masa, producto de las diferentes reacciones que ocurren a partir de la estructura inicial tienen diferentes

porcentajes para los dos sólidos. Se observa que el material con mayor contenido de aluminio ( $N_{0,66}A_{0,33}$ ) posee la mayor cantidad de agua, lo cual se evidencia por medio de la masa que se pierde inicialmente (14,9 %), de igual forma la segunda zona de pérdida en este sólido fue mayor al registrado por la muestra  $N_{0,75}A_{0,25}$ , hecho que puede estar relacionado con el mayor contenido de iones carbonato, los cuales se descomponen principalmente en esta zona de temperaturas.

Los cambios estructurales que acontecen en las estructuras del tipo hidrotalcita al ser sometidas a calentamiento determinan las propiedades físicas y químicas de los productos obtenidos, razón por lo cual es de vital importancia determinar parámetros cinéticos relacionados estos procesos. En este sentido la pérdida de masa ocasionada por los cambios estructurales puede usarse para la determinación de la energía de activación asociada al colapso de la estructura HTLc y al inicio de la formación de las primeras partículas NiO.

Los cálculos de la energía de activación fueron calculados usando el modelo de Kissinger. Para este estudio se utilizó la temperatura en que estos procesos iniciaron, la cual fue determinada por las curvas de TGA y DSC de los materiales calentados a diferentes velocidades. El cálculo de la  $E_a$  por el modelo de Kissinger, fue determinada a través de la tangente de la gráfica de  $\ln(\beta/T_{dm}^2)$  Vs  $1/T_{dm}$  [22].

La Fig. 6 muestra las curvas de termogravimetría de los sólidos  $N_{0,75}A_{0,25}$  y  $N_{0,66}A_{0,33}$ , obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento (2,5, 5,0, 10,0 y 20,0 °C/min).

En todas las curvas se observaron los mismos fenómenos, pero a diferentes temperaturas, siendo notado que a medida que se aumentó la velocidad de calentamiento, los procesos en la estructura se registraron a mayores temperaturas. Los valores de la  $E_a$  (Tabla 1) correspondientes al colapso de la estructura, obtenidos a partir del valor de la pendiente de la curva mostrada en las Figs. 7-8, indican que el sólido  $N_{0,75}A_{0,25}$  requirió menos energía para que ocurriese la salida del material que condujo a este hecho. Esto puede estar relacionado con las mayores distancias entre las láminas (parámetro  $c$ ) registrado por esta muestra, lo cual facilita la salida de moléculas de agua libre y dióxido de carbono como consecuencia de la descomposición del anión carbonato.

En relación a la formación del NiO, se observó que el material  $N_{0,66}A_{0,33}$  fue el que necesitó más energía para que ocurriese la formación del óxido. Este hecho se relaciona principalmente con el aumento del contenido de  $Al^{3+}$ , ya que esta especie dificulta el acercamiento de iones  $Ni^{2+}$  para el crecimiento de las partículas iniciales de NiO. En adición la mayor cantidad de aluminio permite que esta especie se incorpore en la red del NiO y que dificulte su cristalización, hecho que implica un mayor gasto energético para la formación del NiO.

Tabla 1. Valores de  $E_a$  relacionados con el colapso de la estructura HTLc y formación del NiO.

Muestra	$E_a$ de Colapso (kJ/g)	$E_a$ de formación de NiO (kJ/g)	Parámetro $c$ (Å)
$N_{0,75}A_{0,25}$	56,2	108,2	21,6
$N_{0,66}A_{0,33}$	77,6	156,9	20,4

Fuente: Elaborado por los autores.

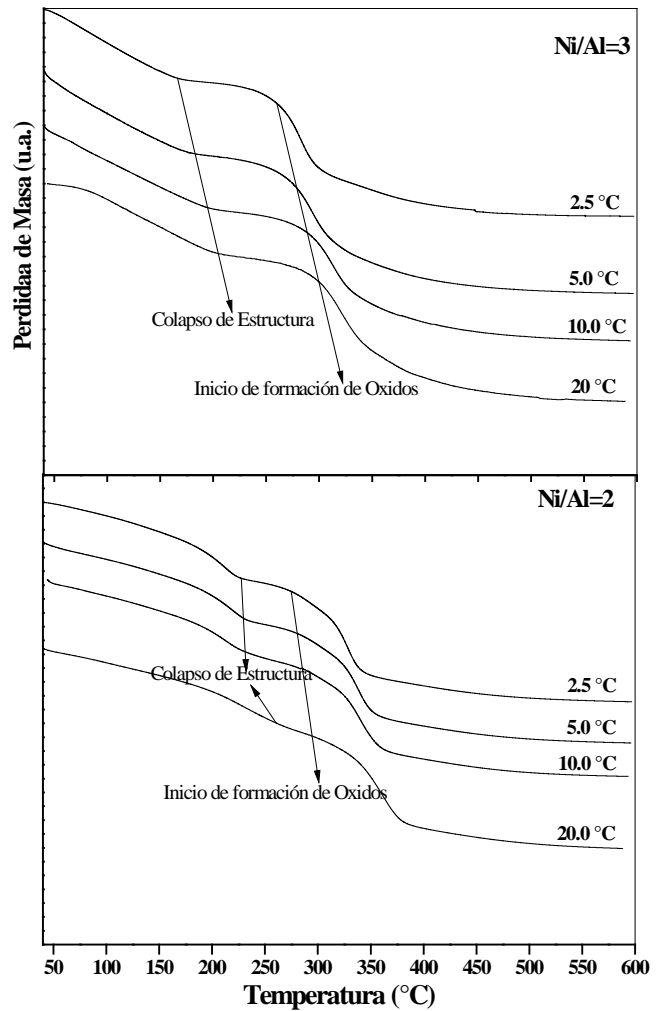


Figura 6. Curvas de pérdida de masa de los sólidos  $N_{0,75}A_{0,25}$  (Ni/Al=3) y  $N_{0,66}A_{0,33}$  (Ni/Al=2), obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento (2,5, 5,0, 10,0 y 20,0 °C/min).

Fuente: Elaborado por los autores.

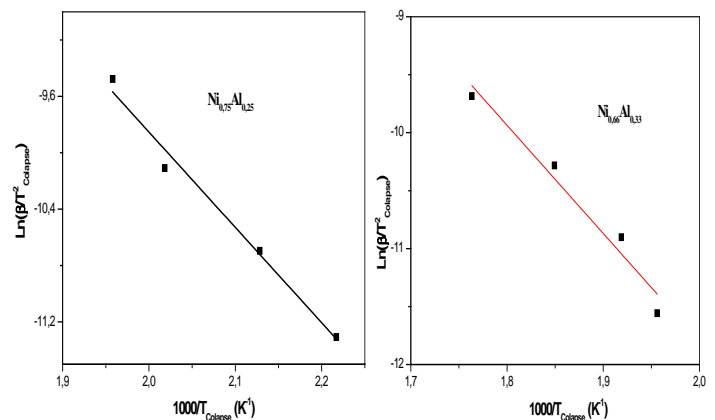


Figura 7. Curva de  $\ln(\beta/T_{dm}^2)$  versus  $1000/T_{dm}$ , donde  $T_{dm}$  es la temperatura del colapso.

Fuente: Elaborado por los autores.

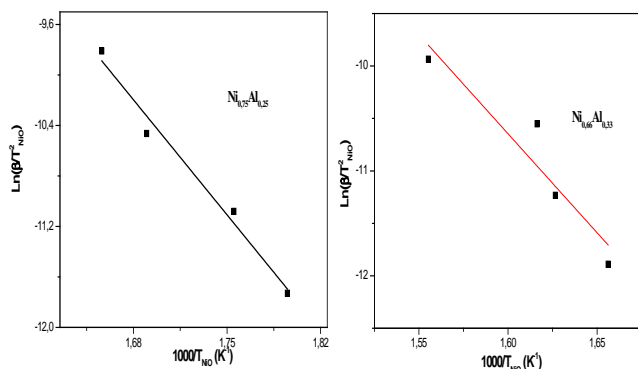


Figura 8. Curva de  $\ln(\beta/T_{dm}^2)$  versus  $1000/T_{dm}$ , donde  $T_{dm}$  es la temperatura de formación del NiO.

Fuente: Elaborado por los autores.

#### 4. Conclusiones

La estructura del tipo hidrotalcita fue confirmada en los materiales estudiados, no siendo observada una fase diferente.

En estos materiales las moléculas de agua libre y fisisorbidas se liberan de la superficie de los sólidos a menos de 100 °C, temperatura desde la cual comienza a evidenciarse la interacción  $CO_3^-OH$ , producto del acercamiento de las láminas positivas presentes en la estructura. Esta interacción ocurrió hasta los 250 °C, temperatura hasta la cual es posible determinar el parámetro  $c$  en las hidrotalcitas, y en la cual ocurre el colapso de la estructura inicial.

El sólido  $Ni_{0.75}Al_{0.25}$  requirió menos energía para que ocurriese el colapso de la estructura del tipo hidrotalcita, lo cual se debe a las mayores distancias entre las láminas, hecho que facilita la liberación de moléculas de agua por descomposición de grupos OH y la salida de dióxido de carbono como consecuencia de la descomposición del anión carbonato.

El material  $Ni_{0.66}Al_{0.33}$  necesitó más energía para que ocurriese la formación del óxido de níquel, debido al mayor contenido de iones  $Al^{3+}$ , los cuales dificultan la formación y el crecimiento de las partículas iniciales de NiO.

#### Referencias

- [1] Cavani, F., Trifiro, F. and Vaccari, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and application. *Catalysis Today*, 11, pp. 173-301, 1991. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K
- [2] Crepaldi, E.L. e Barros, J., Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 21, pp. 300-311, 1998. DOI: 10.1590/S0100-4042199800030001
- [3] Brown, G. and Gastuche, M.C., Mixed Magnesium-Aluminium hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds. *Clay Minerals*, [Online], 7, pp. 193-201, 1967. [date of reference March 29th of 2017]. Available at: [http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/Volume\\_7/7-2-193.pdf](http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/Volume_7/7-2-193.pdf)
- [4] Iglesias, A.H., Ferreira, O.P., Gouveia, D.X., Souza Filho, A.G., de Paiva, J.A.C., Mendes J. and Alves O.L., Structural and thermal properties of Co-Cu-Fe hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, pp. 142-152, 2005. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.10.039
- [5] Melián-Cabrera, I., López-Granados, M. and Fierro J.L.G., Thermal decomposition of a hydrotalcite-containing Cu-Zn-Al precursor:

Thermal methods combined with an in situ DRIFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 43, pp. 3122-3127, 2002. DOI: 10.1039/B201996E

- [6] Goh, K., Lim, T. and Dong Z., Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42, pp. 1343-1368, 2008. DOI: 10.1016/j.watres.2007.10.043
- [7] Meza, E., Faro, A., de Freitas, T., Assaf, J. and Rangel, M., A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. *Catalysis Today*, 171, 290-296, 2011. DOI: 10.1016/j.cattod.2011.03.082
- [8] Meza, E., Cadete, F., Prakash, S., Faro, A., de Freitas, T., Assaf, J. and Rangel, M.C., The effect of metal content on nickel-based catalysts obtained from hydrotalcites for WGS in one step. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, pp. 815-828, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.10.114
- [9] Pascale, F., Tosoni, S., Zicovich-Wilson, C., Ugliengo, P., Orlando, R. and Dovesi, R., Vibrational spectrum of brucite,  $Mg(OH)_2$ : A periodic ab initio quantum mechanical calculation including OH anharmonicity. *Chemical Physics Letters*, 396, pp. 308-315, 2004. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.08.047
- [10] Goh, K., Lim, T. and Dong, Z., Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42, pp. 1343-1368, 2008. DOI: 10.1016/j.watres.2007.10.043
- [11] He, J., Wei, M., Li, B., Kang, Y., Evans, D.G. and Duan, X., Preparation of layered double hydroxides. *Structure and Bonding*, 119, pp. 89-119, 2005. DOI: 10.1007/b100426
- [12] Atake, I., Nishida, K., Li, D., Shishido, T., Oumia, Y. and Takehira, T., Catalytic behavior of ternary Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems prepared by homogeneous precipitation in water-gas shift reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 275, pp. 130-138, 2007. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.05.040
- [13] Busca, G., Costantino, U., Marmottini, F., Montanari, T., Patrono, P., Pinzari, F. and Ramis, G., Methanol steam reforming over ex-hydrotalcite Cu-Zn-Al catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 310, pp. 70-78, 2006. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.05.028
- [14] Costantino, U., Coletti, N. and Nocchetti, M., Anion exchange of methyl orange into Zn-Al synthetic, hydrotalcite and photophysical characterization of the intercalates obtained. *Langmuir*, 15, pp. 4454-4460, 1999. DOI: 10.1021/la981672u
- [15] Del Arco, M., Carriazo, D., Martín, C., Pérez-Gruoso, A.M. and Rives V., Acid and redox properties of mixed oxides prepared by calcination of chromate-containing layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, pp. 3571-3580, 2005. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.09.014
- [16] Jiang, Z., Hao, Z., Yu, J., Hou, H., Hu, C. and Su, J., Catalytic combustion of methane on novel catalysts derived from Cu-Mg/Al-hydrotalcites. *Catalysis Letters*, 99 pp. 157-163, 2005. DOI: 10.1007/s10562-005-2108-6
- [17] Jiráťová, K., Cuba, P., Kovanda, F., Hilaire, L. and Pitchon, V., Preparation and characterisation of activated Ni (Mn)/Mg/Al hydrotalcites for combustion catalysis. *Catalysis Today*, 76, pp. 43-53, 2002. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00203-1
- [18] Kovanda, F., Rojka, T., Bezdička, P., Jiráťová, K., Obalová, L., Pačulová, K., Bastl, Z. and Grygar, T., Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 182, pp. 27-36, 2009. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.09.014
- [19] Lee K. and Lee, Y., Partial oxidation of methane to syngas over calcined Ni-Mg/Al layered double hydroxides. *Catalysis Letters* 83, pp. 65-70, 2002. DOI: 10.1023/A:1020609632354
- [20] Rodríguez-Ruiz, J., Pajaro-Payares, A. y Meza-Fuentes, E., Síntesis y caracterización estructural de hidrotalcitas de Cu-Zn-Al. *Revista Colombiana de Química*, 45, pp. 33-38, 2016. DOI: 10.15446/rev.colomb.quim.v45n3.61381
- [21] Iyi, N., Matsumoto, T., Kaneko, Y. and Kitamura, K., Deintercalation of carbonate ions from a hydrotalcite-like compound: enhanced decarbonation using acid-salt mixed solution. *Chemical of Materials*, 16, pp. 2926-2932, 2004. DOI: 10.1021/cm049579g
- [22] Kissinger, H.E., Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29, pp. 1702-1706, 1957. DOI: 10.1021/ac60131a045

- [23] Espinosa-Fuentes, E., Castro-Suarez, J., Meza-Payares, D., Pacheco-Londono, L. and Hernandez-Rivera, S., Sublimation enthalpy of homemade peroxide explosives using a theoretically-supported non-linear fitting. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, pp. 681-688, 2015. DOI: 10.1007/s10973-014-4088-5
- [24] Naghash, A.R., Xu, Z. and Etsell, T.H., Coprecipitation of nickel-copper-aluminum takovite as catalyst, precursors for simultaneous production of carbon nanofibers and hydrogen. *Chemical of Materials*, 17, pp. 815-821, 2005. DOI: 10.1021/cm048476v
- [25] Crivello, M., Pérez, C., Herrero, E., Ghione, G., Casuscelli, S. and Rodríguez-Castellón, E., Characterization of Al-Cu and Al-Cu-Mg mixed oxides and their catalytic activity in dehydrogenation of 2-octanol. *Catalysis Today*, 107, pp. 215-222, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.168
- [26] Jitianu, M., Bălăsoiu, M., Marchidan, R., Zaharescu, M., Crisan, D., Craiu, M., Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms. *International Journal of Inorganic Materials*, 2, pp. 287-300, 2000. DOI: 10.1016/S1466-6049(00)00019-2
- [27] Costantino, U., Marmottini, F., Sisani, M., Montanari, T., Ramis, G., Busca, G., Turco, M. and Bagnasco, G., Cu-Zn-Al hydrotalcites as precursors of catalysts for the production of hydrogen from methanol. *Solid State Ionics*, 176, pp. 2917-2922, 2005. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.09.051
- [28] Klopogge, J.T., Wharton, D., Hickey, L. and Frost, R.L., Infrared and Raman study of interlayer anions  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{ClO}_4^-$  in Mg/Al hydrotalcite. *American Mineralogist*, 87, pp. 623-629, 2002.
- [29] Meza, E., Solano, C., Pájaro, A., Rodríguez, J. e Rangel, M., Estudio do efeito da composição na temperatura do colapso da estrutura de Hidrotalcitas de Ni-Zn-Al, XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Medellín, Colombia, 2014.

**I. Rios-León**, recibió el título de Químico en 2014 en la Universidad de Cartagena, Colombia. Se ha desempeñado en el tratamiento estadístico de datos y en la enseñanza de las Ciencias Básicas. Sus áreas de interés son la espectroscopia infrarroja, docencia y quimiometría.  
ORCID: 0000-0003-2768-1515

**C. Solano-Polo**, recibió el título de Químico en 2014 en la Universidad de Cartagena, Colombia. Se ha desempeñado en síntesis inorgánica, caracterización de sólidos, química ambiental, análisis termogravimétricos (TGA y DSC) y diseño de experimentos. Sus áreas de interés son las técnicas de análisis de sólidos, química ambiental y remoción de contaminantes de efluentes acuosos. Actualmente realiza estudios de maestría en Química en la Universidad de Cartagena y hace parte del grupo de Investigación de Estudios en Materiales y Combustibles.  
ORCID: orcid.org/0000-0001-6017-4369

**J. Rodríguez-Ruiz**, recibió el título de Químico en 2001 en la Universidad de Cartagena, Colombia y el grado de MSc en Química por la Universidade Federal de Bahía, Brasil. Actualmente es investigadora asociada por Colciencias y se desempeña en el SENA-Centro para la Industria Petroquímica (Colombia) en docencia e investigación y como directora del Grupo de Investigación en Procesos de la Industria Petroquímica. Ha trabajado en las áreas de petroquímica y plásticos, así como en el área de catálisis heterogénea. Sus líneas de investigación incluyen análisis de petróleo, análisis, síntesis y degradación de polímeros, catálisis heterogénea y química ambiental.  
ORCID: orcid.org/0000-0002-4263-4242

**E. Espinosa-Fuentes**, recibió el título de Químico en 2004 en la Universidad de Cartagena, Colombia el grado de MSc en Química por la Universidad de Puerto Rico en 2010 y el grado de PhD en Química por la Universidad de Puerto Rico en 2014. Actualmente se desempeña como docente e investigador de la Universidad de la Costa, Colombia. Sus líneas de investigación incluyen las espectroscopias IR y Raman, termogravimetría (TGA, DSC), cinética química, análisis de sólidos y materiales explosivos.  
ORCID: orcid.org/0000-0003-1653-5408

**E. Meza-Fuentes**, recibió el título de Químico en 2001 en la Universidad de Cartagena, Colombia el grado de MSc en Química por la Universidade Federal de Bahía, Brasil en 2006 y el grado de Dr en Química por la

Universidade Federal de Bahía, Brasil en 2009. Actualmente se desempeña como docente e investigador en la Universidad de Cartagena (Colombia) y como director del grupo de Investigación de Estudios en Materiales y Combustibles. Sus líneas de investigación incluyen la catálisis heterogénea, carboquímica, quimiometría y química ambiental.  
ORCID: orcid.org/0000-0003-3725-8112



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE MEDELLÍN

FACULTAD DE MINAS

## Área Curricular de Ingeniería Química e Ingeniería de Petróleos

Oferta de Posgrados

Maestría en Ingeniería - Ingeniería Química  
Maestría en Ingeniería - Ingeniería de Petróleos  
Doctorado en Ingeniería - Sistemas Energéticos

Mayor información:

E-mail: qcaypet\_med@unal.edu.co  
Teléfono: (57-4) 425 5317