

Los hidróxidos dobles laminares, materiales con memoria

Enrique Lima, Universidad Autónoma
Metropolitana, Iztapalapa.

lima@iim.unam.mx

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son compuestos inorgánicos formados por hojas cargadas positivamente, separadas por especies aniónicas. Estos materiales tienen numerosas aplicaciones como intercambiadores iónicos y también como precursores de catalizadores básicos, del tipo óxidos mixtos.^{1,2} En efecto, cuando un HDL se calcina a temperaturas superiores a 200 °C la estructura laminar se pierde y aparece un óxido mixto.

Los óxidos mixtos encuentran aplicaciones como catalizadores en reacciones de condensación, isomerización e hidrogenación, entre otras.

Los óxidos mixtos que se obtienen a partir de HDL con magnesio y aluminio presentan sitios básicos de tipo: OH^- , pares $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$, $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ y O^{2-} ,³ cuyas proporciones y fuerzas relativas pueden ajustarse si se manipula la relación Mg/Al, la temperatura de calcinación, etcétera.

Una propiedad interesante de los HDL es el llamado efecto memoria. Como se

anotó, cuando un HDL se calcina puede conducir a la obtención de un óxido mixto. Si la temperatura de calcinación no excede los 600 °C, el óxido mixto puede rehidratarse para obtener nuevamente un HDL; aunque las propiedades del nuevo HDL serán diferentes del HDL original, esta propiedad puede ser hábilmente utilizada para manipular las propiedades de los óxidos mixtos casi a voluntad.

En el presente artículo se mencionan primeramente algunos aspectos de la estructura de los HDL; en seguida se citan los procedimientos más utilizados para su síntesis y también se enuncian algunas de las aplicaciones de los HDL y de los óxidos mixtos. Finalmente, se describe el proceso destrucción-reconstrucción de los HDL y la importancia de este efecto memoria.

Las arcillas

Es muy común que se haya escuchado hablar sobre las arcillas, que son compuestos inorgánicos, silico-aluminatos, formados por hojas octaédricas y tetraédricas dispuestas en el espacio en forma de láminas cargadas negativamente y que alojan en su espacio interlaminar cationes

que compensan la carga de las láminas.

A través de las arcillas se adsorben y migran los nutrientes que alimentan a las plantas; sin embargo, así como migran los nutrientes, también lo hacen los contaminantes. Precisamente a través de las arcillas fue como migraron algunos radionúclidos que contaminaron los suelos en el accidente de Chernobyl

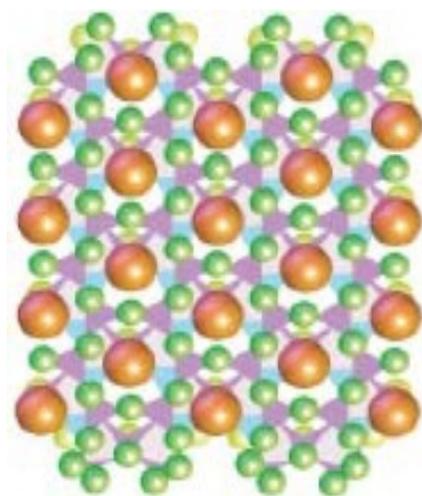


Figura 1. Estructura de una arcilla (hojas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica). ● cationes interlaminares; oxígenos; silicio o aluminio ● en el centro de los tetraedros. ▲

y así se explicó que algunos radionúclidos se encontrarían en suelos cercanos al lugar del accidente.

En cambio, no se habla con frecuencia acerca de las hidrotalcitas que, al igual que las arcillas, están formadas por láminas, sólo que en el caso de las hidrotalcitas

las láminas están cargadas positivamente y, por lo tanto, las especies alojadas en el espacio interlaminar son aniones; por esta razón algunos autores se refieren a las hidrotalcitas como arcillas aniónicas.

Las arcillas son compuestos inorgánicos formados por láminas a través de los cuales migran nutrientes y contaminantes.

Estructura de los HDL

Estructura de los HDL
Los HDL son una familia de compuestos iónicos con estructura laminar, que contienen aniones intercambiables en el espacio interlaminar. La fórmula general de los HDL es:



M^{II} y M^{III} son cationes divalentes y trivalentes respectivamente y A^{m-} un anión.⁴ Los HDL pueden construirse a partir de una gran variedad de cationes y aniones y sus propiedades están, en gran medida, determinadas por la composición y naturaleza de los aniones y los cationes. Generalmente los HDL se obtienen puros para una relación M^{II}/M^{III}

comprendida entre 2 y 3. Aunque se han reportado algunos HDL con relaciones Mg/Al entre 5 y 10, estos materiales nunca se han obtenido totalmente puros, sino siempre acompañados de material amorfo.^{5,6}

Cada hoja de HDL puede representarse por una cadena de octaedros cuyos vértices están ocupados por grupos OH^- y los cationes M^{2+} o M^{3+} ocupan los centros.⁷ Estas hojas tienen una estructura parecida a la de la brucita ($Mg(OH)_2$). No obstante, en el caso del HDL, una parte de los cationes M^{2+} se reemplaza por cationes M^{3+} , induciendo en el material una carga positiva que se compensa por cationes interlaminares, figura 2.

El primer HDL conocido se identificó como un hidroxi-carbonato de magnesio y aluminio y se denominó hidrotalcita. A partir de este hecho, los HDL se citan a menudo como “compuestos de tipo hidrotalcita” en la literatura, a pesar de que no contengan magnesio ni aluminio.⁸

El apilamiento de las hojas puede conducir a diferentes simetrías. Por ejemplo, para la composición de la hidrotalcita, cuando la simetría es romboédrica se obtiene precisamente la hidrotalcita, pero si la simetría es hexagonal se obtiene la manasseita.⁹ Algunos autores han reportado que la simetría hexagonal se obtiene de preferencia cuando la síntesis del HDL se lleva a cabo a temperaturas superiores a 300 K.¹⁰

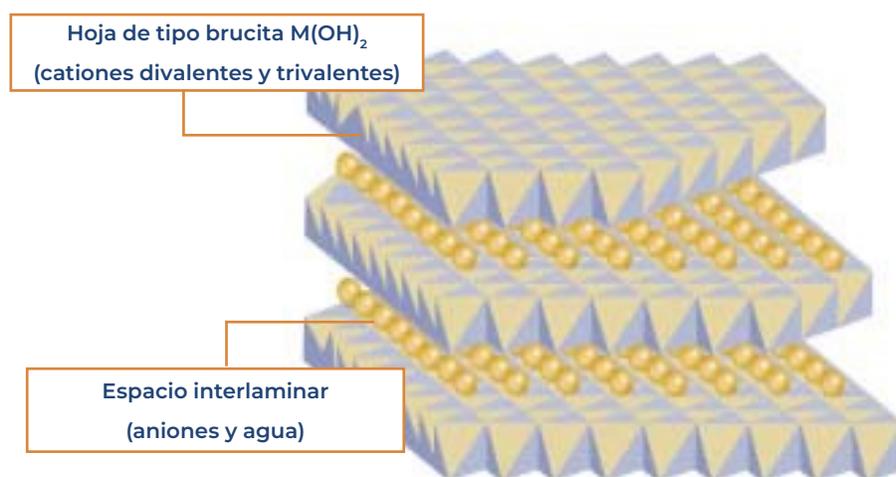


Figura 2. Esquema de la estructura de los hidróxidos dobles laminares.

La orientación de los aniones entre las hojas no es completamente aleatoria. Estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) mostraron que los átomos de oxígeno del agua y los carbonatos interlaminares forman enlaces hidrógeno con los grupos OH de las hojas. Esta orientación favorece la rotación de la molécula de agua alrededor de su eje.¹¹ Los ejes de simetría del carbonato y del agua son perpendiculares a las hojas, figura 3.

14

Los hidróxidos dobles laminares son compuestos iónicos que contienen aniones intercambiables en el espacio interlaminar.

Síntesis de los HDL

Si bien existen numerosos hidróxidos dobles laminares disponibles en la naturaleza, a menudo se recurre a sintetizarlos; para ello, tres son los métodos que más se utilizan.

Precipitación a pH variable

Consiste en precipitar el HDL por titulación de una solución que contenga las sales de los metales por una solución alcalina y sin controlar el pH.

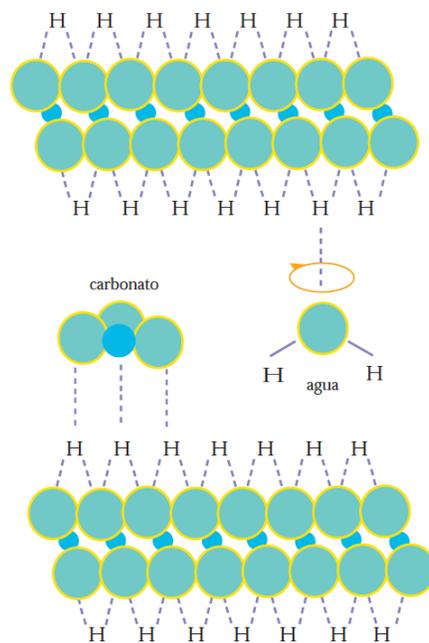


Figura 3. Orientación de las moléculas de agua y carbonatos en un compuesto de tipo hidrotalcita.

Precipitación a pH constante

Este procedimiento es el que más se utiliza y consiste en hacer precipitar el sólido manteniendo el pH constante, esto se logra regulando la velocidad de dos soluciones: una que contenga los cationes metálicos y otra, una solución alcalina.^{5,6}

Método sol-gel

Con este procedimiento los HDL se obtienen a partir de los alcóxidos metálicos convenientes. Con este método no se ha sintetizado una fase hidrotalcita pura sino que se observa una

fase excedentaria de tipo brucita. Sin embargo, las propiedades texturales de los materiales que se sintetizan por este método son muy diferentes de las de los materiales sintetizados por co-precipitación.^{12,13}

Aplicaciones de los HDL Catálisis

Los materiales de tipo HDL encuentran su principal aplicación como precursores de catalizadores del tipo de los óxidos mixtos. Como ya se mencionó, basta con calentar un HDL a temperaturas superiores a 200 °C para obtener el óxido mixto correspondiente. Claro está que la eficiencia del catalizador dependerá de diversos parámetros regulables durante la etapa del tratamiento térmico, por ejemplo, la velocidad de calentamiento, la atmósfera y, por supuesto, la temperatura final y la duración del calentamiento, así como la relación metal divalente/metal trivalente; además, la naturaleza de los cationes y de los aniones de los HDL precursores se revelan determinantes en las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos correspondientes.¹⁴⁻¹⁸

Los óxidos mixtos Mg(Al)O obtenidos a partir de hi-

dróxidos dobles laminares se han empleado como catalizadores de reacciones de condensación, esterificación, isomerización, etc.¹⁴⁻²¹ Por otra parte, los óxidos mixtos que contienen metales de transición o nobles (Pd, Ru, Rh, Pt) se utilizan como catalizadores multifuncionales de hidrogenación.²²⁻²⁴

Los óxidos mixtos obtenidos a partir de HDL se emplean como catalizadores en reacciones de condensación.

Si bien los HDL se usan frecuentemente en catálisis como precursores de catalizadores de óxidos mixtos, también se pueden utilizar, en su forma laminar, como

catalizadores. En efecto, los HDL poseen aniones interlaminares y agua que de alguna manera pueden comportarse como bases de tipo Brönsted.²⁵ Más aún, existe el HDL que contiene OH⁻ como aniones de compensación (el mineral correspondiente es la meixnerita), muy eficiente en reacciones que de preferencia se catalizan por este tipo de basicidad, por ejemplo la reacción de condensación de Michael.

Intercambio iónico

Los aniones alojados en el espacio interlaminar de los HDL se pueden intercambiar con relativa facilidad.²⁶ No obstante, hay una fuerte afinidad por los iones car-

bonato, por eso cuando se hace un intercambio iónico en este tipo de materiales se trabaja en un ambiente libre de carbonatos.

Miyata²⁷ reportó una escala de afinidad para la intercalación de los aniones: Aniones monovalentes:



Aniones divalentes:



La principal aplicación que encuentran los HDL, en tanto que intercambiadores iónicos, es la purificación de aguas contaminadas; un caso particular de esta aplicación es la remoción de iones nitrato. Otra aplicación importante de este tipo de

Tabla I. Algunas aplicaciones de las hidrotalcitas

HDL	Aplicación	Comentario
Hidrotalcita	Absorbente de fosfatos intestinales	
Hidrotalcita	Retención de pesticidas ²⁹	Del tipo MCPA (herbicida phenoxy)
Hidrotalcita	Preparación de sensores potenciométricos ³⁰	HDL en electrodos
Hidrotalcita	Estabilidad térmica, radiación UV	Probado en formulaciones comerciales de PVC
Hidrotalcita	Eliminación de iones cromato ³¹	Soluciones acuosas
Hidrotalcita	Control de liberación de drogas en los medicamentos	Algunos medicamentos antiácidos como "Talcid" y "Altacit" contienen hidrotalcita

materiales es atrapar iones de naturaleza radiactiva como el ^{131}I .²⁸

Aunque éstas son las aplicaciones más importantes y generales, los HDL también encuentran empleo en otros campos, como muestra la tabla siguiente.

El efecto memoria de las hidrotalcitas: destrucción–reconstrucción de la forma laminar

De manera general se puede decir que la estructura laminar de los HDL es térmicamente estable hasta 523 K. A temperaturas mayores, los aniones comienzan a perder sus moléculas de agua de hidratación y, al mismo tiempo, se inicia la deshidroxilación de las hojas. Cuando el HDL se trata a

temperaturas superiores a 1073 K, se obtienen las fases periclasa (MgO) y espinela (MgAl_2O_4). Para temperaturas comprendidas entre 573 y 1073 K, el óxido mixto $\text{M}^{\text{II}}(\text{M}^{\text{III}})\text{O}$ formado puede ser rehidratado en una solución que contenga aniones para intercalarse y dar como resultado un nuevo HDL con estructura laminar.³²⁻³⁵

Esta reversibilidad se conoce como “efecto memoria” y ha sido bien descrita para los óxidos mixtos $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$. Sin embargo, decrece con el incremento de la temperatura y con el número de veces que se repite el ciclo calcinación–rehidratación. El efecto memoria ha sido utilizado, en el caso de los óxidos $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$, para preparar la forma meixnerita, que es un catalizador básico de tipo Brønsted particularmente eficiente, figura 4.

Se acaba de decir que en ciertas condiciones, los HDL pueden tener “memoria”; sin embargo esta “memoria” es limitada. En efecto, si bien un HDL puede calcinarse y rehidratarse para producir nuevamente un HDL, en el proceso de calcinación rehidratación se afectan algunas propiedades del HDL original. Por ejemplo, si un HDL que contiene magnesio y aluminio, con una relación Mg/Al de 2, se calcina a una temperatura de 773 K, se obtendrá un óxido mixto. Si este óxido mixto se pone en contacto con agua carbonatada se obtendrá un nuevo HDL que no tendrá una relación Mg/Al de 2, sino que esta relación aumentará como consecuencia de la extracción de aluminio en el proceso de destrucción–reconstrucción del HDL.³⁶

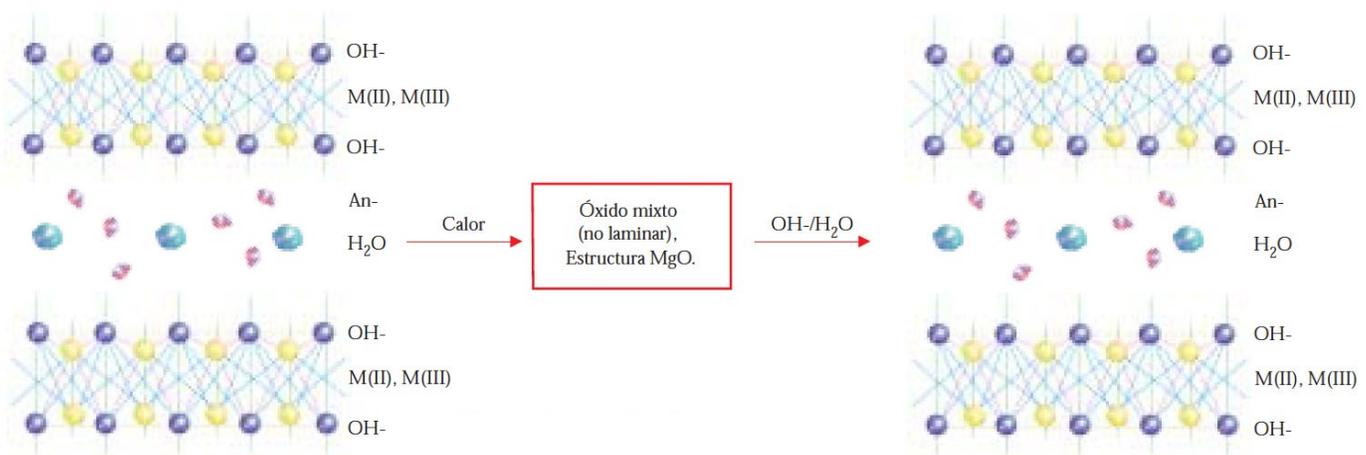


Figura 4. Esquema de la destrucción–reconstrucción de la estructura laminar de un HDL.

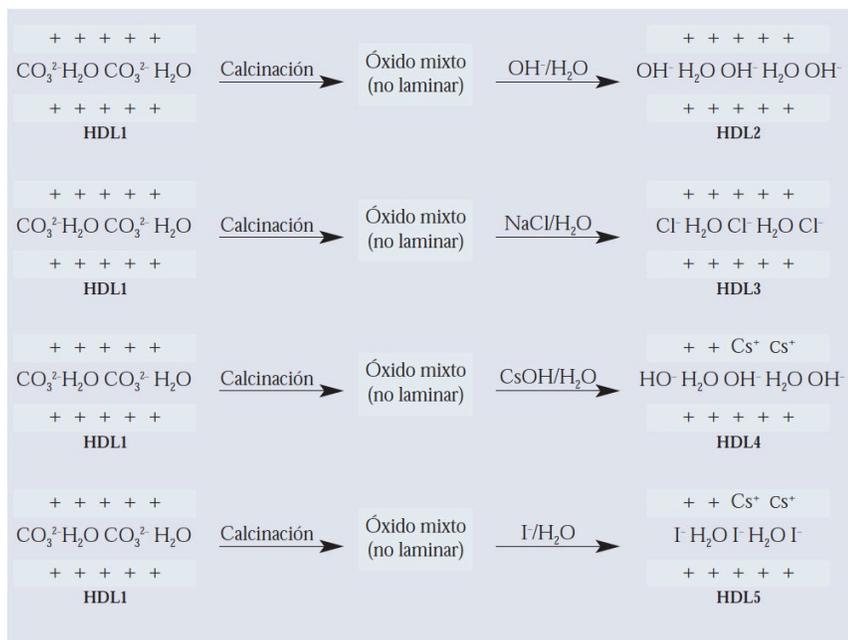


Figura 5. Obtención de diferentes HDL utilizando el “efecto memoria”.

Esta extracción de aluminio la describió Mackenzie,³⁷ quien mostró en un estudio de ²⁷Al NMR que si un HDL se somete a numerosas calcinaciones consecutivas, en cada calcinación se extrae una cantidad de aluminio, y que existe un número crítico de calcinaciones en las que todo el aluminio del HDL puede ser extraído para formar alúmina. En este último caso el material ya no presenta su propiedad de “efecto memoria”.

El efecto memoria de los HDL puede usarse de manera eficiente en la modificación de catalizadores; así, si la rehidratación de un óxido mixto se lleva a cabo en la atmósfera conveniente, se pueden controlar las propiedades ácido-básicas

de los HDL.³⁸ Para entender mejor esto hay que considerar que un óxido mixto se rehidrata en diferentes medios acuosos:

En la figura 5, los cinco HDL son catalizadores y precursores con propiedades ácido-básicas muy diferentes. Es notable que el efecto memoria se pueda aprovechar convenientemente para obtener HDL con aniones que son poco afines para intercalarse entre las láminas, por ejemplo el HDL con iones cloruros o yoduros.

Un HDL puede calcinarse y rehidratarse para producir de nuevo un HDL, con propiedades diferentes.

Conclusión

Actualmente las tendencias en la investigación de los hidróxidos dobles laminares siguen encaminadas a su aplicación en procesos catalíticos multifuncionales. Para ello, se sintetizan HDL cada vez más novedosos, por ejemplo los HDL impregnados con platino o paladio, que son eficientes en la reacción de síntesis del metil-isobutil-cetona a partir de la acetona, una reacción que interesa mucho en la industria.

Bibliografía

- 1 F. Cavani, F. Trifiro, y A. Vaccari, “Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications”, *Catal. Today*, 11 (1992) 173-301.
- 2 D. Tichit, H. Lhouty, A. Guida, B. Chiche, Y. Betalini, E. Garrone, F. Figueras, “Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites”, *J. Catal.*, 151 (1995) 50-59.
- 3 A. Corma, V. Fornés, R.M. Martín Aranda, V. Rey, “Determination of Base Properties of Hydrotalcites: Condensation of Benzaldehyde with Ethyl Acetoacetate”, *J. Catal.*, 134 (1992) 58-65.
- 4 A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse, “Synthesis of Microporous Materials”, Nueva York, 1992.
- 5 H. Schaper, J. Ber-Slot, “Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material”, *J. Appl. Catal.*, 54 (1989) 7990.
- 6 J.S. Shen, J.M. Kobe, Y. Chen, “Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium-Aluminum Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcites”, *Langmuir*, 10 (1994), 3902-3908.
- 7 A.F. Wells, “Structural Inorganic Chemistry”, 4 ed., Gran Bretaña, 1975.
- 8 A.M. Fogg, S. Dunn, S.G. Shyu, D.R.

- Cary, D. O'Hare, "Selective Ion-Exchange Intercalation of Isomeric Dicarboxylate Anions into the Layered Double Hydroxide $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ", *Maximilian en rojo. Chem. Mater.*, 10 (1998) 351-355.
- 9 M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, "A Re-examination of Hydrotalcite", *Crystal Chemistry, J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 85278534.
- 10 R. Allmann, "The crystal structure of pyroaurite", *Act. Cryst.*, 24 (1968) 972977.
- 11 A. Van der Pol, B. Mojet, V. De Ven, E. Boer, "Ordering of Intercalated water and carbonate anions in Hydrotalcite An NMR Study", *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 4050-4054.
- 12 T. López, P. Bosch, E. Ramos, R. Gómez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, "Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. Structure and Texture", *Langmuir*, 12 (1996) 189-192.
- 13 F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples", *Micr. And Meso. Mater.*, 39 (2000) 229-247.
- 14 A. Corma, A. Martin, "Application of solid base catalysts in the preparation of prepolymers by condensation of ketones and malononitrile", *Appl. Catal. A: General*, 105 (1993) 271-279.
- 15 W. Reichle, "Catalytic Reaction by Thermally Activated, Synthetic, Anionic Clay Minerals", *J. Catal.*, 94 (1985) 547-554.
- 16 M.J. Clement, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, "Base Catalysis for Fine Chemicals Production: Claisen-Schmidt Condensation on Zeolites and Hydrotalcites for the Production of Chalcones and Flavanones of Pharmaceutical Interest", *J. Catal.*, 151 (1995) 60-66.
- 17 F. Malherbe, J.-P. Besse, S.R. Wade, W.J. Smith, "Highly selective synthesis of 2-butoxy ethanol over Mg/Al/V mixed oxides catalysts derived from hydrotalcites", *Catal. Letters*, 67 (2000) 197-202.
- 18 E. Suzuki, Y. Ono, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 61 (1988) 1008-1011.
- 19 W.T. Reichle, United States patent No. 4'458,026 (1984).
- 20 A. Corma, S. Ibarra, S. Miquel, J. Primo, "Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts", *J. Catal.*, 173 (1998) 315-321.
- 21 H. Handa, Y. Fu, B. Toshihide, Y. Ono, "Characterization of strong solid bases by test reactions", *Catal. Letters*, 59 (1999) 195-200.
- 22 T. Blasco, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez, "Influence of the Acid-Base Character of Supported Vanadium Catalysts on Their Catalytic Properties for the Oxidative Dehydrogenation of n-Butane", *J. Catal.*, 157 (1995) 271-282.
- 23 F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari, "Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals", *Appl. Clay Sc.*, 16 (2000) 185-200.
- 24 I. Ivanova, A. Pasau-Claerbout, M. Seirvert, M. Blom, E.G. Derouane, "In Situ ^{13}C MAS NMR Study of n-Hexane Conversion on Pt and Pd Supported on Basic Materials: Part I. Identification of the Main Reaction Pathways and Comparison with Microcatalytic Reactor Tests", *J. Catal.*, 158 (1996) 521-536.
- 25 V.R. Constantino, T. Pinnavaia, "Basic Properties of $\text{Mg}_{2-1-x}\text{Al}_{3+x}$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, an Sulfate Anions", *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 883-886.
- 26 V. Rives, M.A. Ulibarri, "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination-compounds and oxometalates", *Coord. Chem. Rev.*, 181 (1999) 61-120.
- 27 S. Miyata, "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds", *Clays Clay, Miner.* 31 (1983) 305-311.
- 28 G. Fetter, M.T. Olguin, P. Bosch, V. Lara, S. Bulbulian, " ^{131}I - sorption from aqueous solutions by nitrated hydrotalcites", *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, 241 (1999) 595-599.
- 29 J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse, "Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides", *Applied Clay Science*, 18 (2001) 255-264.
- 30 J. Burley, P. Clifford, Society of Plastics Engineering, Vinyltec Conference, Estados Unidos, 2003
- 31 B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J. Besse, "Elimination des ions chromates et bichromates de l'eau par les HDL", *J. Chim. Phys.*, 96 (1999) 455-463.
- 32 M.L. Valcheva-Traykova, N.P. Davidova, A.H. Weiss, "Thermal decomposition of Mg. Al-hydrotalcite material", *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 2157-2162.
- 33 G.W. Brindley, S. Kikkawa, "Thermal Behavior of Hydrotalcite and of Anion-Exchanged Forms of Hydrotalcite", *Clays Clay Miner.*, 28 (1980) 87-91.
- 34 R. Teissier, D. Tichit, F. Figueras, J. Kervennal, Patente FR2729137.
- 35 M.J. Hernández, M.A. Ulibarri, J. Cornejo, M. Peia, C. Serna, "Thermal stability of aluminium hydroxycarbonates with monovalent cations", *Thermochim. Acta*, 94 (1985) 257-266.
- 36 F. Kooli, C. Depège, A. Ennaqadi, A. De Roy, J.P. Besse, "Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides", *Clays and Clay Miner.*, 45 (1997) 92-98.
- 37 K.J.D. Mackenzie, R.H. Meinhald, B.L. Sherriff, Z.J. Xu, *J. Mater. Chem.*, 3 (1993) 1263-1269.
- 38 E. Lima, "Caracterisation de la basicité de solides par spectroscopie RMN et IRTF au moyen du nitrométhane comme molécule sonde. Corrélation avec l'activité catalytique dans la réaction de Michael", tesis doctoral, Montpellier, Francia, 2001.



Fin de siglo. Carmen Cirici, 2000 (104 x 128 x 10 cm) Detalle. N° 2 MA.