

Estudio estadístico de la incidencia de ciertas variables de síntesis sobre la cristalinidad y otras propiedades de hidrotalcitas Ni, Fe

Statistical study of the incidence of some synthesis variables on the crystallinity and other properties of Ni,Fe hydrotalcites like compounds

Viky-C. Mujica-F.^{1, 2*} Carlos F. Linares² Ingrid Velásquez³

Recibido 17 de agosto de 2015, aceptado 9 de mayo de 2016

Received: August 17, 2015 Accepted: May 9, 2016

RESUMEN

La investigación analiza la incidencia de las variables en la síntesis de hidrotalcitas de composición Ni-Fe(CO₃) en sus características estructurales, asociada a los métodos de síntesis: radiación microondas y coprecipitación aplicando un diseño experimental factorial fraccionado 2⁴⁻¹. Las propiedades se comparan utilizando el factor de Fisher para establecer la influencia de las variables: relación molar entre metales, pH, tiempo de cristalización o radiación, y temperatura de precipitación. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX). Se estudiaron los parámetros de red distancia promedio entre cationes (*a*), distancia entre las láminas de brucita (*c*) y tamaño del cristal (ϵ). Desde el punto de vista estadístico al utilizar el método de síntesis por coprecipitación, la relación molar entre los metales afecta al parámetro *a*, mientras que la temperatura de precipitación afecta el valor de parámetro *c*. No se evidencian efectos de importancia para las variables estudiadas al emplear el método de radiación microondas para los parámetros de red y tamaño de cristal. Por tanto, el método de radiación por microondas es más versátil en las condiciones de síntesis no afectando las características de las hidrotalcitas obtenidas. Al comparar mediante un análisis de varianza el tamaño del cristal y los parámetros de red *a* y *c* obtenidos por ambos métodos no se encontró una diferencia significativa.

Palabras clave: Hidrotalcitas, microondas, coprecipitación, cristalinidad, factor de Fisher.

ABSTRACT

*This paper shows the variable incidence in the synthesis of hydrotalcites with Ni-Fe(CO₃) composition related to their structural characteristics associated to synthesis methods: microwave radiation and co-precipitation by using a 2⁴⁻¹ fractional factorial experimental design. Properties were compared using the Fisher factor to establish the influence of variables: metallic molar ratio, pH, crystallization or radiation time, and precipitation temperature. Obtained compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD). Cell parameters such as: average distance between cations (*a*), distance between brucite layers (*c*) and crystal size (ϵ) were studied. From a statistic point of view, using the co-precipitation method, the metallic*

¹ Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Edo. Carabobo, Venezuela. E-mail: vcujica@gmail.com

² Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición. Departamento de Química. Facultad de Ciencias y Tecnología (FACYT) Universidad de Carabobo. E-mail: clinares@uc.edu.ve

³ Departamento de Física. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Edo. Carabobo, Venezuela. E-mail: ivelasquez@uc.edu.ve

* Autor de correspondencia

molar ratio affects the cell parameter a, and the precipitation temperature affects the c cell parameter value. Cell parameters and the crystal size were not affected by the used microwave radiation method. Therefore, the microwave radiation method is more versatile for the synthesis conditions not affecting obtained hydrotalcite characteristics. By using the variance analysis the crystal size and lattice parameters a and b, significant differences were not obtained between the co-precipitation and microwave methods.

Keywords: Hydrotalcite, microwave radiation, co-precipitation, crystallinity, Fisher factor.

INTRODUCCIÓN

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares (HDLs) que pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas tipo brucita $Mg(OH)_2$, con sustitución parcial de algunos cationes con carga M^{3+} que generan un exceso de carga positiva que debe ser balanceada por la presencia de aniones y moléculas de agua. Estos aniones y las moléculas de agua se encuentran en el espacio interlaminar, conllevando a la siguiente fórmula química: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A^{m-}]_{x/m} \cdot nH_2O$, donde: A es un anión de carga negativa m-, M^{2+} es el metal de carga bivalente; M^{3+} es el metal trivalente, x es la fracción molar: $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, y n representa la máxima cantidad de agua [1-2].

Las hidrotalcitas han atraído notable atención por sus aplicaciones en muchas áreas de la química [3] debido a las diferentes combinaciones que pueden darse entre los cationes y aniones para conformar la capa de brucita que dan como resultado diferentes características de tipo estructural y fisicoquímicas como catalizadores, soporte de catalizadores, ciencia médica y adsorbentes. También reciben considerable atención por su capacidad de intercambio aniónico que las hacen competitivas en el campo tecnológico [1].

Las hidrotalcitas son generalmente sintetizadas por medio de reacciones de precipitación como: sal-óxido, sal-base y sal-hidróxido. Además, se han usado métodos de precipitación controlada partiendo de reactivos como la urea. El método sal-base es el más utilizado para la preparación de hidrotalcitas. Este método es llamado síntesis por coprecipitación (CP) de las sales metálicas que van a formar parte de las láminas en la capa de brucita. La facilidad de este proceso ha propiciado que se hayan preparado gran cantidad de compuestos tipo hidrotalcitas, donde se varía tanto la composición

metálica de las láminas, como los aniones en la región interlaminar [4-6].

Una de las áreas de investigación de interés actual son los métodos de síntesis no convencionales utilizando el calor controlado por radiación microondas (M), a fin de acelerar y promover la síntesis de los materiales antes citados. La aplicación de estas tecnologías es un tema de gran actualidad por las perspectivas de mejoras que suponen [4,7]. Durante la radiación por microondas se produce un calentamiento volumétrico, que permite mejorar las propiedades físicas, preparar nuevos materiales que no se pueden obtener por otros métodos, disminuir el tiempo de síntesis y ahorrar energía con un mayor rendimiento. Además, es un procedimiento económico y respetuoso con el medio ambiente, entre otros. El calentamiento se produce debido al campo eléctrico alterno que provoca un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con ese campo; por tanto, la resistencia a dicho movimiento genera calor que facilita el proceso de síntesis [8].

En esta investigación se determina la incidencia de algunas variables influyentes en la síntesis de hidrotalcitas Ni-Fe sintetizadas, usando dos métodos de síntesis: coprecipitación y radiación en horno microondas. A fin de evaluar el efectos de estas variables se empleará un diseño de experimento de tipo factorial fraccionado 2^{k-p} , que es una fracción $1/2^p$ de un diseño factorial completo 2^k . La k representa el número de factores o variables para el diseño experimental, p el número de fracciones a considerar y el 2 indica el número de niveles que toman los factores. El diseño estadístico factorial permitirá establecer las variables significativas durante la síntesis por medio del factor de Fisher [9].

Se realizará una comparación entre ambos métodos de síntesis mediante la estimación de varianza.

Las variables a considerar son: la relación molar entre los metales (A), el pH (B), el tiempo de cristalización o radiación (C) y la temperatura de precipitación (D) en la síntesis. Estas variables ofrecen un control sobre la estructura de este tipo de materiales reflejado en la cristalinidad, tamaño del cristal y parámetros de red. Vale destacar, que existe una variada información sobre síntesis de este tipo de materiales sin considerar las herramientas estadísticas mediante la aplicación de un diseño de experimentos [1-8]. Una metodología similar ha sido utilizada por nuestro grupo en la síntesis de hidrotalcitas Co-Al y Ni-Al, encontrando variabilidad en los parámetros de red según el método de síntesis empleado [10].

Por tanto, se hace novedosa la aplicación de este tipo de herramientas y extenderlo a la síntesis de otras hidrotalcitas como las de Ni-Fe, a fin de alcanzar características estructurales y químicas acorde con las exigencias relacionadas al destino o uso final requerido.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de las hidrotalcitas

Durante la síntesis de las hidrotalcitas empleando el método de coprecipitación, se prepararon 50 mL de las soluciones constituidas por los nitratos de las sales metálicas en estudio, considerando la relación molar representada por los moles de la especie bivalente y trivalente usando $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con porcentajes de pureza del 97% respectivamente (Tabla 1). También, se prepararon 50 mL de las

soluciones de los agentes precipitantes Na_2CO_3 y NaOH a las concentraciones correspondientes manteniendo una relación $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{M}^{3+}] = 0,5$. Luego se procedió a la adición de las sales metálicas acerca del agente precipitante bajo agitación vigorosa ajustando el pH de la reacción según fuese el caso. Durante la reacción se controló la temperatura de cristalización y el tiempo de agitación durante los experimentos. La mezcla de reacción se filtró, se lavó con agua abundante destilada hasta $\text{pH} = 7$ y finalmente el sólido obtenido se secó a 60°C por 24 horas.

Para el caso de las síntesis mediante radiación en horno microondas, la mezcla de reacción se preparó siguiendo las condiciones citadas anteriormente para coprecipitación. La mezcla resultante se colocó en envases plásticos de 25 mL de capacidad sellados con teflón, para luego ser expuestos a la radiación en microondas. Pasado el tiempo de exposición a la radiación microonda, el gel resultante se dejó enfriar para filtrar, lavar y secar el sólido obtenido. El horno microondas utilizado fue de tipo doméstico modelo The Genius Sensor 1250 W marca Panasonic; el equipo no permite tener un registro y control de la temperatura durante la digestión; sin embargo, se fijó la potencia de funcionamiento del horno en el primer nivel que equivale a 125 W. La síntesis de las hidrotalcitas Ni-Fe se desarrolla según lo establecido para el método por coprecipitación [11-13]. En el método por radiación de microondas se revisaron algunas investigaciones [2, 13-16] para establecer las condiciones de síntesis. Durante la investigación se planificaron los ensayos utilizando un diseño de experimento factorial fraccionado, que consideró una combinación de variables y niveles a experimentar para cada método de síntesis. El diseño de experimento permitirá evidenciar el efecto de la variables: relación molar entre los metales (A), pH (B), tiempo de cristalización o radiación (C) y temperatura de precipitación (D) en la síntesis de hidrotalcitas binarias Ni-Fe sobre las propiedades cristalinas de las hidrotalcitas. Para ambos métodos las condiciones y combinaciones de variables según el arreglo factorial están especificadas en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1. Variables controladas durante la síntesis de las hidrotalcitas Ni-Fe.

Variables	Método de coprecipitación		Método radiación por microondas	
	Niveles			
	1	2	1	2
A (adim)	1	10	1	10
B (adim)	9	11	9	11
C (•h, ▼min)	3•	18•	2,5▼	10▼
D (°C)	27	60	27	60

A= Relación molar. B= pH C = tiempo de cristalización o exposición a radiación microondas. D= Temperatura de precipitación.

Caracterizaciones

Las hidrotalcitas Ni-Fe sintetizadas se caracterizaron mediante la técnica de difracción en polvo de rayos X (DRX). Los estudios de DRX se realizaron en un

Tabla 2. Arreglo factorial 2⁴ aplicado en la síntesis de hidrotalcitas Ni-Fe por ambos métodos.

Número de experimento	Variables independientes			
	A (adim)	B (adim)	C (*h, ▼ min)	D (°C)
1	1	1	1	1
2	2	1	1	2
3	1	2	1	2
4	2	2	1	1
5	1	1	2	2
6	2	1	2	1
7	1	2	2	1
8	2	2	2	2

1,2 Niveles. A = 1(1), 2(10). B = 1(9), 2(11) C = 1(*3h:▼2,5 min), 2(*18 h:▼10 min). D = 1(27 °C), 2(60 °C).

difractómetro Siemens (D500S) operando con tubo de descarga con ánodo de cobre con radiación CuKα (1,54060 Å) a 40 kV y 40 mA, con un intervalo de barrido del ángulo de difracción (2θ) para la detección de la fase cristalina comprendidos entre 5° y 90° y un tiempo de conteo de 0,4 segundos por paso. Se identificaron las fases cristalinas presentes en a partir de los resultados de DRX por comparación de las intensidades en las fichas PDF.

Los parámetros de celda *a* y *c* fueron estimados a partir de los datos de DRX considerando un polimorfismo 3R [18]. El parámetro *a* representa la distancia promedio entre los cationes en las capas de brucita y *d*(110) es la distancia inter-planar para el plano 110 en Å. Se calculó utilizando la ecuación (1) [5].

$$a = 2 \times d(110) \tag{1}$$

El valor del parámetro *c*, que representa la distancia entre las láminas de brucita y que es una consecuencia del contenido de agua, del tamaño, orientación y carga del anión utilizado fue calculado empleando la ecuación (2):

$$c = 3 \times d(003) \tag{2}$$

Donde *d*(003) representa la distancia interplanar para el plano 003 en Å [17].

El tamaño del cristal fue calculado con la ecuación (3) de Scherrer a partir de los datos de la anchura a

media altura (Full Width at Half Maximum, FWHM) del pico de interés para el plano (003) incorporando la corrección de Warren que incluye como patrón de difracción cuarzo [13].

$$\varepsilon = \frac{\kappa \times \lambda}{FWHM \times \cos\theta} \tag{3}$$

Donde ε es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación, κ es una función de forma la que tiene un valor de 0,9. *FWHM* determinado por el del ancho medio del pico experimental en radianes y θ es el ángulo de incidencia en radianes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones DRX en las hidrotalcitas Ni-Fe sintetizadas bajo los métodos de coprecipitación y radiación por microondas, se presentan en las Figuras 1 y 2. En estas figuras se exhiben reflexiones para los planos (003), (006), (009) y (110), respectivamente características del perfil en estos sólidos (PDF-20-0786), con el anión carbonato situado paralelo a las láminas de brucita. En ambos métodos se evidencian reflexiones asimétricas en los planos (006), (009) y (110) característicos de arcillas minerales con estructura similar [18].

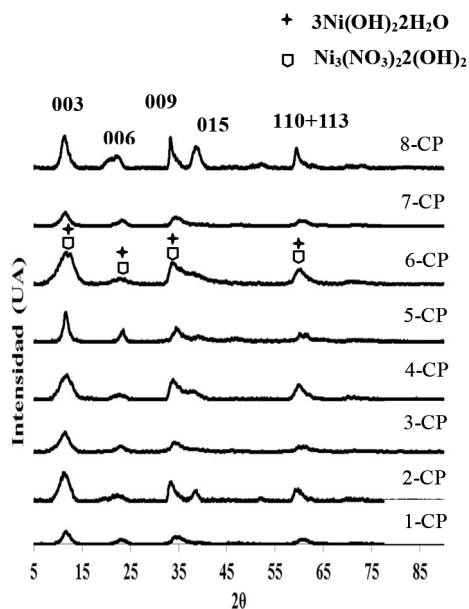


Figura 1. Difractogramas las hidrotalcitas Ni-Fe obtenidas por coprecipitación (CP).

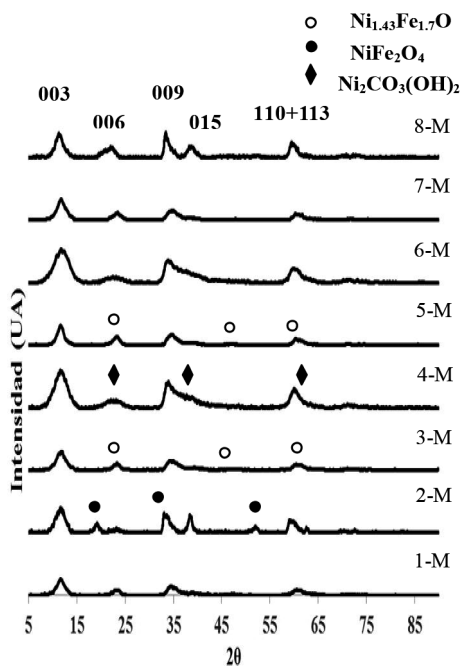


Figura 2. Difractogramas las hidrotalcitas Ni-Fe obtenidas por radiación microondas (M).

En las hidrotalcitas obtenidas por el método de coprecipitación específicamente para el 6-CP se evidencia la presencia de dos fases adicionales a la fase hidrotalcitas siendo estas: $3\text{Ni}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ (PDF-220444) y $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ (PDF-220752). En la primera fase, las reflexiones están ubicadas en los ángulos 2θ : 11,63; 23,77 y 33,66 para los planos: (001), (002) y (110), respectivamente.

Para la segunda fase las reflexiones se tienen en los ángulos 2θ : 12,81; 25,80 y 58,92 para los planos citados en la primera fase.

En la Figura 2 que muestra los patrones DRX para las hidrotalcitas obtenidas por radiación microondas, se observa en la hidrotalcita 4-M que las posiciones relativas de las intensidades coinciden con lo reportado en la literatura para $\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}(\text{CO}_3)_{0,125}(\text{OH})_2\text{O},38\text{H}_2\text{O}$ (PDF-400215), sus reflexiones se encuentran en ángulos 2θ : 11,41; 22,971 y 33,666 en los planos (001), (002) y (110) respectivamente. Adicionalmente, se encuentra la fase Nullaginita $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (PDF-350501) con intensidades en ángulos 2θ de 34,75 y 35,06 en los planos (201) y (200), respectivamente [18-19].

En el sólido 2-M, se determinó la espinela NiFe_2O_4 (PDF-742081) con reflexiones en los ángulos 2θ : 18,45; 32,24 y 51,32 para los planos (111), (311) y (422), respectivamente. Mientras que en los sólidos 3-M y 5M se evidencia la fase Trevorita $\text{Ni}_{1,43}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$ (PDF-800072) con reflexiones en los ángulos 2θ : 30,25; 43,32 y 62,93 para los planos (220), (400) y (440), respectivamente. En consecuencia, la presencia de fases distintas al tipo hidrotalcita conlleva al decremento en la cristalinidad.

Se observa también que las especies colaterales a las hidrotalcitas, que se obtienen por ambos métodos son distintas, asociado posiblemente a la naturaleza de los métodos de síntesis que juegan un rol importante en la formación de fases. Las hidrotalcitas obtenidas por el método de coprecipitación presentan mayor estabilidad térmica en la mayoría de los experimentos; es decir, sin presencia de impurezas (fases colaterales). Esto se atribuye a una distribución más uniforme de las cargas, estabilizándose así la estructura tipo hidrotalcita [20].

En el método de radiación por microondas se observa en el 50% de los experimentos fases colaterales a la hidrotalcita. En consecuencia, el método conduce a cierta inestabilidad en las estructuras formadas. En efecto, las microondas promueven una mejor difusión de los iones trivalentes respecto a los divalentes en función del tiempo de exposición y la potencia de irradiación.

Si la potencia y el tiempo de exposición a la irradiación no son lo suficientes se genera una segregación en vez de una distribución regular, evidenciándose fases colaterales distintas a la hidrotalcita, como se ha encontrado al analizar los patrones (DRX). Por lo tanto, una distribución más homogénea permite alcanzar una menor tensión de los cationes, favoreciendo se la estabilidad térmica de la hidrotalcita [21-22].

En la Tabla 3 se presentan los parámetros de red -distancia promedio entre cationes (a) y la distancia entre las capas de brucita (c)- obtenidos a partir de las reflexiones en los planos (110) y (003) para las hidrotalcitas Ni-Fe en estudio y para las distintas fases presentes. Los parámetros de red estimados son característicos de compuestos tipo hidrotalcitas Ni-Fe y del anión carbonato situado paralelo a las

Tabla 3. Variación de los parámetros de red para la hidrotalcita Ni-Fe.

Síntesis	Método de coprecipitación		Método de radiación por microondas	
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
	Hidrotalcitas Ni-Fe			
1	3,043	22,48	3,151	22,79
2	3,121	23,17	3,127	22,84
3	3,075	23,06	3,072	22,63
4	3,115	22,13	3,082	22,63
5	3,077	23,19	3,067	22,90
6	3,067	22,48	3,105	22,64
7	3,081	22,84	3,069	22,57
8	3,108	23,18	3,103	23,60

3Ni(OH)₂2H₂O: *a* = 5,320 Å, *c* = 22,80 Å; Ni₃(NO₃)₂(OH)₄: *a* = 3,132 Å, *c* = 6,90 Å; Ni_{1,43}Fe_{1,7}O₄ *a* = 8,34 Å (3-M) NiFe₂O₄ *a* = 8,38 Å (2-M) y *a* = 8,52 Å (5-M); Ni₂(CO₃)₂(OH)₂ *a* = 9,236 Å *c* = 3,09 Å.

láminas de brucita y corresponden a lo reportado por otros investigadores [3, 13, 15-16, 17-19, 25].

Los resultados obtenidos del factor de Fisher se muestran en la Tabla 4. Tal como se puede observar, no se encuentra influencia de las variables A, B, C y D sobre los parámetros de red cuando se utiliza el método de radiación por microondas. Por el contrario, cuando la síntesis se realiza vía coprecipitación la variable A afecta al parámetro *a* mientras que la variable D (temperatura de precipitación) afecta al parámetro *c*.

Al aumentar la relación molar Ni/Fe en los experimentos 2-CP, 4-CP y 8-CP se traducen en incrementos en los valores del parámetro *a*, atribuibles al tamaño del radio iónico de los cationes Fe³⁺ (0,78 Å) y Ni²⁺ (0,83 Å) que poseen coordinaciones octaédricas diferentes [24]. En el método de radiación por microondas, se observan cambios en el valor de parámetro *a*, estos cambios no son significativos evidenciado por el resultado del factor de Fisher (ver Tabla 4), aunque es conocido que la relación molar está relacionada con estos cambios durante la síntesis de este tipo de materiales.

En consecuencia se ha encontrado durante la investigación, que la naturaleza del método de síntesis (radiación por microondas) no

Tabla 4. Factores de Fisher obtenidos en los parámetros de red: *a*, *c* para las hidrotalcitas Ni-Fe.

Variables	Factores de Fisher (Fc), hidrotalcitas Ni-Fe	
	Método coprecipitación	
	Parámetro <i>a</i>	Parámetro <i>c</i>
A (adim)	6,9014*	1,4915
B (adim)	1,9089	0,0485
C (h)	0,1670	2,8961
D (°C)	2,1301	28,5756*
Método radiación por microondas		
A (adim)	0,5684	0,8650
B (adim)	2,5982	0,0826
C (min)	1,3086	0,8946
D (°C)	0,2440	2,3708
Error	4	
Total	8	

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo

conllea a que los cambios de relación molar Ni/Fe sean de significancia en el parámetro *a* analizado, independientemente de la afectación por la contribución del tamaño iónico las especies presentes. Se ha empleado la herramienta estadística como método novedoso, a fin de establecer, la incidencia del cambio de las variables en las propiedades cristalinas de las hidrotalcitas en estudio.

En los valores del parámetro *c* sus diferencias no poseen una tendencia clara, por tal motivo no pueden ser fácilmente relacionadas en función de la fuerzas de atracción de Coulomb entre las cargas positivas en las capas de brucita y el anión localizado en la región interlamina por lo cercano de sus electronegatividades para los cationes Ni²⁺ (1,8) y el Fe³⁺ (1,7) [12].

En cuanto a la afectación del parámetro *c* por la temperatura, puede indicarse que aumenta 23,17 (2-CP); 23,06 (3-CP); 23,19 (5-CP) y 23,18 (8-CP), respectivamente cuando la temperatura de precipitación es de 60 °C, estos valores sugieren variación en la composición de las capas asociados a las interacciones entre los cationes en la capa de

brucita y los grupos OH⁻ que la conforman con el anión ubicado en el espacio interlaminar, lo que corresponde con lo observado en otras investigaciones [26-27]. El gradiente térmico durante la síntesis por el método de coprecipitación, posee una influencia que se ve reflejada en el valor del factor de Fisher. Para la temperatura de 60 °C en el método de coprecipitación se evidencia un incremento en el valor del parámetro *c*, que puede ser explicado por una reorganización estructural introducida por el calentamiento que conlleva al incremento del desplazamiento basal en el plano *d*(003), mejor empaquetamiento de las capas y el consecuente aumento del parámetro *c* directamente proporcional a los cambios existentes en desplazamiento antes citado (ver ecuación 2). Los incrementos en este desplazamiento están asociados al aumento de la temperatura previamente evidenciado por otros investigadores [1-2]. Para el caso del tratamiento por radiación de microondas, los valores del parámetro *c* obtenidos son ligeramente menores, lo que sugiere una interacción más estrecha entre las capas y el anión interlaminar por la naturaleza del calentamiento [13].

Los resultados del tamaño del cristal para las hidrotalcitas en estudio y las fases presentes se muestran en la Tabla 5, existe una correspondencia de los valores obtenidos en la presente investigación y los reportados por otras investigaciones [4,13,16].

Tabla 5. Tamaños del cristal (nm) en plano (003) para las hidrotalcitas Ni-Fe.

Síntesis	Hidrotalcitas Ni-Fe	
	Método de coprecipitación	Método radiación por microondas
1	7,70	9,00
2	4,80	8,80
3	5,30	7,20
4	3,30	3,50
5	9,40	7,70
6	2,50	5,40
7	5,90	6,20
8	7,60	5,90

3Ni(OH)₂2H₂O: $\epsilon_{(003)}$ = 2,50 nm; Ni₃(NO₃)₂(OH)₄: $\epsilon_{(003)}$ = 1,8 nm; NiFe₂O₄ $\epsilon_{(003)}$ = 1592,20 nm (2-M) Ni_{1,43}Fe_{1,7}O₄ $\epsilon_{(003)}$ = 1669,15 nm (3-M) y $\epsilon_{(003)}$ = 9,43 nm (5-M); Ni₂(CO₃)₂(OH)₂ $\epsilon_{(110)}$ = 2,9 nm.

Al comparar los valores del tamaño de cristal (ϵ) por radiación de microondas con los valores obtenidos por el método de coprecipitación, mediante los valores reportados del factor de Fisher (ver Tabla 6) para el rango de las variables en estudio, se evidencia que aun cuando existen cambios en el tamaño del cristal estos no son significativos.

Sin embargo, durante las síntesis llevadas a cabo por radiación de microondas, se evidencia un mayor crecimiento en el tamaño del cristal a tiempos de exposición cortos para los experimentos 1-M, 2-M y 3-M, respectivamente; con un débil aumento a tiempos de exposición mayores para 5-M, 6-M, 7-M y 8-M. Este tipo de comportamiento es asociado a la desagregación que suele ocurrir al principio de la radiación por microondas después de que el crecimiento de los cristallitos tiene lugar [13]. Para el experimento 4-M se atribuye el menor tamaño de cristal, posiblemente asociado a la alta relación molar entre los cationes, que se conjugan entre las capas de la hidrotalcita; así como al posible efecto de la temperatura (27 °C) a la que es preparada la mezcla de reacción [16].

Para las hidrotalcitas obtenidas en los experimentos 5-CP y 8-CP donde existe una transferencia de calor por conducción y convección desde el exterior del recipiente hacia el interior del sólido, se favorece el crecimiento de los cristales frente a la nucleación para aquellas síntesis realizadas a 60 °C y 18 h [8, 25-26]. Se observa también en los experimentos 2-CP y 3-CP, que los tamaños de cristal determinados son menores, posiblemente asociado a un menor tiempo de cristalización aunque la temperatura sea

Tabla 6. Factores de Fisher para el tamaño de cristal (ϵ) para las hidrotalcitas Ni-Fe.

Variables	Hidrotalcitas Ni-Fe	
	Método de coprecipitación	Método radiación por microondas
A (adim)	3,3837	4,1069
B (adim)	0,1755	6,3776
C (*h, ▼min)	0,6133	1,0586
D (°C)	1,9667	2,9405
Error	4	
Total	8	

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo.

de 60 °C que no permite el crecimiento de cristales. Adicionalmente, se encontró en los experimentos 4-CP, 6-CP y 7-CP que la temperatura de 27 °C inhibe el crecimiento de los cristales.

Para el experimento 1-CP se evidencia un tamaño de cristal similar a los obtenidos durante los experimentos 5-CP y 8-CP, respectivamente, este comportamiento es también evidenciado en estudios previos donde las relaciones molares entre los cationes Ni/Fe son bajas, se tiene que el tamaño de cristal aumenta, atribuible posiblemente las posiciones de estos metales entre las capas consecutivas dentro de la estructura tipo hidrotalcita [16].

En la Tabla 7 se muestra los *p*-valor obtenidos al comparar las características estructurales de las hidrotalcitas obtenidas por ambos métodos, empleándose un análisis de varianza, el que no encontró una diferencia significativa. Estos resultados resultados se corresponden con los ya obtenidos en investigación previa de nuestro grupo para las hidrotalcitas Co-Al y Ni-Al [10].

Tabla 7. *P*-valor obtenido al comparar el tamaño y cristal y los parámetros red por ambos métodos.

Características estructurales	<i>P</i> -valor
Tamaño del cristal, ϵ (nm)	0,7281
a (Å)	0,3509
c (Å)	0,3413

Estos resultados nos permiten ser optimistas en la utilización como método de síntesis la radiación por microondas. Además de obtener hidrotalcitas de características estructurales satisfactorias, se contribuye en la preservación del medio ambiente y al uso adecuado de los recursos energéticos disponibles a un bajo costo [13-14]. El uso de radiación de microondas para este tipo de síntesis involucra un ahorro de tiempo y dinero por gastos en energía eléctrica y agua de enfriamiento asociados al calentamiento y tiempos de reacción prolongados que se derivan de la síntesis por el método de coprecipitación.

CONCLUSIONES

La radiación microondas conduce a la formación de sólidos tipo hidrotalcita, aunque con la presencia de

fases colaterales que comprometen una satisfactoria cristalinidad al compararlos con los obtenidos por el método de coprecipitación. Se evidencia un mayor crecimiento en el tamaño del cristal a tiempos cortos de exposición para las síntesis por el método de radiación por microondas, con un débil aumento a tiempos de exposición mayores. Durante el método de coprecipitación transferencia de calor por conducción y convección favorece el crecimiento de los cristales.

En las síntesis se ven afectados el parámetro *a* por la variable A y el parámetro *c* por la variable D (temperatura de precipitación) solo en el caso de la síntesis utilizando el método de coprecipitación. Las variables de síntesis en el rango estudiado para el método de radiación por microonda no tienen efecto sobre las características estructurales de las hidrotalcitas obtenidas.

Por último, al emplear el diseño de experimentos de tipo factorial fraccionado se obtiene una adecuada correlación entre las variables en estudio y las propiedades cristalinas de las hidrotalcitas obtenidas, además de permitir una interpretación de los efectos principales asociados con cada variable. Por tanto, es una herramienta efectiva en estudios de tipo exploratorios cuando se desea mejorar las características estructurales de este tipo de materiales en función de una aplicación en particular.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue apoyado por una subvención del Proyecto Estratégico Valorización de Corrientes LCO, aprobado por el Ministerio del Poder Popular para Ciencia Tecnología e Innovación (MPPCTI) bajo el proyecto “Valorización de corrientes de LCO (201100379)”. Adicionalmente, los autores agradecen a la Unidad de Biología Celular y Biotecnología del Departamento de Biología-FACYT de la Universidad de Carabobo, por permitirnos realizar las síntesis por el método de radiación microondas en sus instalaciones.

REFERENCIAS

- [1] L. Liao, N. Zhao and Z. Xia. “Hydrothermal synthesis of Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and Al(OH)₃”.

- Materials Research Bulletin. Vol. 47, pp. 3897-3901. November, 2012. ISSN: 0025-5408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.07.007.
- [2] F. Djellal-Saiah, S. Bao-Lian and B. Nourredine. "Nickel-Iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption". Journal of Hazardous Materials. Vol. 165, pp. 206-217. June, 2009. ISSN: 0304-3894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.125.
- [3] L. Dias and A. Vieira. "Synthesis and properties of $A_6B_2(OH)_{16}C_{12}4H_2O$ (A = Mg, Ni, Zn, Co, Mn and B = Al, Fe) materials environmental applications". Materials Research Bulletin. Vol. 46, pp. 1346-1251. Mayo, 2011. ISSN: 0025-5408. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.05.022.
- [4] P. Benito, F. Labajos and V. Rives. "Microwares and layered double hydroxides: A smoth understanding". Pure and Applied Chemistry. Vol. 81 N° 8, pp. 1459-1471. July, 2009. ISSN: 0033-4545. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-07-01.
- [5] F. Cavaní, F. Trifiro and A. Vaccari. "Hidrotalcite-Type anionic clays: Preparation, properties and applications". Catalysis Today. Vol. 11, pp. 171-301. Diciembre, 1991. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [6] O. Ferreira, O. Alves, D. Gouveia, A. Souza-Filho, J. De Paiva and J. Mendes-Filho. "Thermal decomposition and structural reconstruction effect Mg-Fe-based hydrotalcite compounds". Journal of Solid State Chemistry. Vol. 177, pp. 3058-3069. September, 2004. ISSN: 0022-4596. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.04.030.
- [7] P. Benito, F. Labajos y V. Rives. "Incidencia de la radiación microondas en la cristalinidad de materiales laminares". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 43 N° 1, pp. 58-56. Enero, 2004. ISSN: 0366-3175. DOI: 10.3989/cyv.2004.v43.i1.615.
- [8] J. Prado-Gonjal y E. Morán. "Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos". Anales de la Real Sociedad Española de Química. Vol. 107 N° 2, pp. 129-136. Abril, 2011. ISSN: 1575-3417.
- [9] H. Gutiérrez y R. De la Vara. "Análisis y Diseño de Experimentos". Mc-GrawHill Interamericana. 1^{era} edición. México, México. Cap. 8, pp. 314-344. 2005. ISBN: 970-10-4017-1.
- [10] V. Mujica, C. Linares y I. Velásquez. "El efecto de los tratamientos: radiación microondas y coprecipitación sobre las propiedades cristalinas en hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 35 N° 2, pp. 344-356. Mayo, 2015. ISSN:2244-71.
- [11] B. Parthasarathi, M. Rajamathi, M. Hegde and V. Kamath. "Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites". Bulletin Materials Science. Vol. 23 N° 2, pp. 141-145. Abril, 2000. ISSN: 0250-4707. DOI: 10.1007/BF02706556.
- [12] M. Sánchez-Cantu, L. Pérez-Díaz, A. Maubert and J. Valente. "Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SOx reduction". Catalysis Today. Vol. 150, pp. 332-339. Marzo, 2010. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.09.010.
- [13] P. Benito, I. Guínea, M. Herrero, M. Labajos and V. Rives. "Incidencia the microwave hydrothermal treatments on the crystallinity properties of hydrotalcites like compounds". Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. Vol. 663, pp. 1815-1819. August, 2007. ISSN: 1521-3749. DOI: 10.1002/zaac.200700178.
- [14] G. Negrón, L. Soto, A. Guerra, L. Lomas y J. Méndez. "Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas". Revista de la Sociedad Química de Mexico. Vol. 44 N°4, pp. 251-256. Octubre, 2000. ISSN: 0583-7693.
- [15] G. Abellán, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, E. Pinilla-Cienfuegos and A. Ribera. "Hexagonal nanosheets from the exfoliation of Ni^{+2} - Fe^{+3} LDHs: a route towards layered multifunctional materials". Journal of Materials Chemistry. Vol. 20, pp. 7451-7455. August, 2010. ISSN: 0959-9428 DOI: 10.1039/C0JM01447H.
- [16] S. Abelló, E. Bolshak and D. Montané. "Ni-Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming". Applied Catalysis

- A: General. Vol. 450, pp. 261-274. January, 2013. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata. 2012.10.035.
- [17] A. Bookin and A. Drits. "Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals. I. Possible polytype and their diffraction features". *Clays and Clay Minerals*. Vol. 41 N° 5, pp. 551-557. Octubre, 1993. ISSN: 0009-8604.
- [18] A. Mendiboure and R. Schollhora. "Formation and anion exchange reactions of layered transition metal hydroxides $Ni_{1-x}M_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}(H_2O)_x$ (M = Fe,Co)". *Chem. Miner.* Vol. 23 N° 6, pp. 819-837. January, 1986. ISSN: 0035-1032.
- [19] J. Pérez- Ramírez, G. Mul and J. Moulijn. "In situ fourier transforms infrared and laser raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al; Ni-Al hydrotalcites". *Vibrational Spectroscopic*. Vol. 27, pp. 75-88. November, 2001. ISSN: 0924-2031. DOI: 10.1016/S0924-2031(01)00119-9.
- [20] J.A. Rivera-Ortega, G. Fetter y P. Bosch Giral. "Caracterización de catalizadores básicos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación de microondas". *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 5 N° 3, pp. 263-268. Diciembre 2006. ISSN: 1665-2738.
- [21] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey and J. Westman. "Microwave assisted organic synthesis - a review". *Tetrahedron*. Vol. 57, pp. 9225-9283. November, 2001. ISSN: 0040-4020. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00906-1.
- [22] L. Perreux and A. Loupy. "A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations". *Tetrahedron*. Vol. 57, pp. 9199-9223. July, 2001. ISSN: 0040-4020. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00905-X
- [23] S. Mills, P. Whitfield, A. Kampf, S. Wilson, G. Dipple and M Raudsepp. "Contribution to the crystallography of hydrotalcites: the crystal structures of woodallite and takovite". *Journal of Geosciences*. Vol. 57, pp. 273-279. December, 2012. ISSN: 1226-4806. DOI: 10.3190/jgeosci.127.
- [24] R. Ruano-Casero, M. Pérez-Bernal and V. Rives. "Preparation and properties of nickel and iron oxides obtained by calcination of layered double hydroxides". *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. Vol. 611, pp. 2142-2150. Agosto, 2005. ISSN: 1521-3749. DOI: 10.1002/zaac.200570031.
- [25] M. del Arco, P. Malet, R. Trujillano and V. Rives. "Synthesis and characterization of hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) and their calcination products". *Chemistry of Materials*. Vol. 11, pp. 624-633. January, 1999. ISSN: 1520-5002. DOI: 10.1021/cm9804923.
- [26] K. Han, E. Narita and F. Lawson. "The coprecipitation of Co(II) and Ni(II) with Fe(III), Cr(III) and Al (III) from aqueous ammoniacals solutions". *Hidrometallurgy*. Vol. 8, pp. 365-377. July, 1982 ISSN: 0304-386X. DOI: 10.1016/0304-386X(82)90062-7.
- [27] M. Gabrovska, R. Edreva-Kardjieva, K. Tenchev and P. Tzvetkov. "Effect of Co-content on the structure and activity of Co-Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation". *Applied Catalysis A: General*. Vol. 399, pp. 242-251. May, 2011. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata. 2011.04.007.
- [28] Z. Ruiyu, Y. Changlong, Z. Huiji and L. Chenguang. "Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasolina". *Fuel Processing Technology*. Vol. 81 N° 3, pp. 201-209. January, 2003. ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/S0378-3820(03)00012-2.
- [29] J.-M. Oh, S.-H. Hwang and J-H. Choy. "The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles". *Solid State Ionics*. Vol. 151, pp. 285-291. January, 2002. ISSN: 0167-2738. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00725-7.