



Influencia de algunas variables del proceso sol-gel en las propiedades texturales y estructurales de un soporte de NiAl_2O_4

A. ALMANZA^a, J.S. VALENCIA^b

^aLaboratorio de Catálisis Heterogénea, Departamento de Química, Universidad de Córdoba, Montería – Colombia

^bCentro de Catálisis Heterogénea, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C. – Colombia

En este trabajo se estudian algunos aspectos asociados con la síntesis, mediante procesamiento sol-gel, del aluminato de níquel. A los sólidos obtenidos se les determina la composición elemental mediante absorción atómica y fluorescencia de rayos-X, se les investiga la textura por sortometría de N_2 a 77 K, se les analiza la estructura por difracción de rayos-X y se les examina la morfología con microscopía electrónica de barrido. Los resultados muestran que la hidrólisis a 80 °C y pH 10 de tri-*sec*-butóxido de aluminio en presencia de nitrato de níquel conduce a un xerogel cuyo tratamiento a 900 °C resulta en un sólido azul brillante, finamente dividido, poroso y altamente compatible con la espinela NiAl_2O_4 . La textura de estos materiales se manifiesta por isoterma adsorción-desorción de nitrógeno tipo IV y anillos de histéresis tipo E; se verifica que la temperatura de hidrólisis no ejerce una marcada influencia sobre el área superficial de los sólidos y se comprueba que los sólidos poseen una distribución monomodal de tamaños de poro.

Palabras Clave: Procesamiento sol-gel, aluminato de níquel, espinelas cerámicas, soportes oxidicos.

Influence of some variables of the sol-gel process in the textural and structural properties of a NiAl_2O_4 support

In this work some aspects related to the synthesis of nickel aluminate as a ceramic material by the sol-gel processing, are studied. The solids obtained are analyzed by atomic absorption and x ray fluorescence in order to determine their chemical composition. Texture is investigated using N_2 adsorption-desorption isotherms, the structure is verified by x ray diffraction, and the morphology is looked using scanning electron microscope. The results show that the hydrolysis of aluminum tri-*sec*-butoxyde in presence of nickel nitrate at 80 °C and pH 10, produces a xerogel whose treatment at 900 °C results in a bright blue, fine, porous, spinel type solid, NiAl_2O_4 . Texture data of these materials as shown by type IV isotherms with hysteresis loops type E; it verifies that hydrolysis temperature does not influence the surface area and confirms that these solids have a monomodal pore size distribution.

Key Words: Sol-gel processing, nickel aluminate, spinels, oxide supports.

1. INTRODUCCIÓN

A escala industrial, la mayoría de los procesos de hidrogenación se llevan a cabo con la ayuda de catalizadores heterogéneos, utilizando como fase activa metales de reconocida actividad catalítica, soportados sobre materiales tales como: alúminas, sílica gel, magnesia, kieselguhr, titania, zeolita, zirconia y otros óxidos que tienen como función dispersar la fase activa, protegerla contra diversas formas de desactivación y mejorar el desempeño catalítico. Adicionalmente, en estos materiales, el soporte puede participar como un componente bifuncional, como fase sinérgica o como material de relleno que protege contra la sinterización e incrementa la resistencia a los tratamientos térmicos, a la abrasión y a la atrición.

Las técnicas de preparación de catalizadores más comunes son la precipitación, la impregnación y el intercambio iónico. Durante las etapas de preparación se presenta cierto tipo de interacción metal-soporte, generando una nueva fase en el catalizador, cuya incidencia en la actividad catalítica es difícil de evaluar.

El método sol-gel es un proceso alternativo, ya que permite la obtención de soportes y catalizadores altamente estequiométricos y estables, con propiedades fisicoquímicas reguladas. La técnica consiste en la hidrólisis y condensación de compuestos inorgánicos ó compuestos de coordinación (alcóxidos y complejos), bajo condiciones controladas de pH, cantidad y naturaleza de disolventes orgánicos, condiciones de reflujo y proporción de agua.

Con mucha frecuencia, en virtud de la naturaleza química, los sólidos porosos que se aplican como soportes catalíticos tienen im-

perfecciones (vacantes), impurezas y grupos de superficie (ácidos ó básicos) capaces de interactuar con iones metálicos durante alguna etapa de la preparación del catalizador soportado [1]. Aunque este fenómeno es típico entre ciertos metales de transición (Ni, Zn, Co) y algunos soportes como la alúmina y la sílica, se ha verificado muchas veces que el producto de la interacción hace compleja la estructura del catalizador e inclusive puede afectar su desempeño [2].

En este orden de ideas, se planteó esta investigación para estudiar aspectos básicos asociados con la preparación y caracterización de un soporte de NiAl_2O_4 por el método sol-gel a partir de la adaptación del procedimiento seguido por Otero Arean et al. [3] para la obtención de ZnAl_2O_4 , controlando las variables temperatura de hidrólisis (T_{hr} , 2 niveles), pH de hidrólisis (3 niveles) y temperatura de calcinación (T_c , 2 niveles).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del aluminato de níquel

La espinela de aluminato de níquel se sintetizó por el método sol-gel [4-6], mediante un procedimiento que consiste en la hidrólisis de tri-*sec*-butóxido de aluminio en presencia de nitrato de níquel ó acetato de níquel, secado del gel y posterior calcinación de la mezcla $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-AlOOH}$, de acuerdo con el diagrama de la figura 1 y en concordancia con el diseño experimental mostrado en la Tabla I.

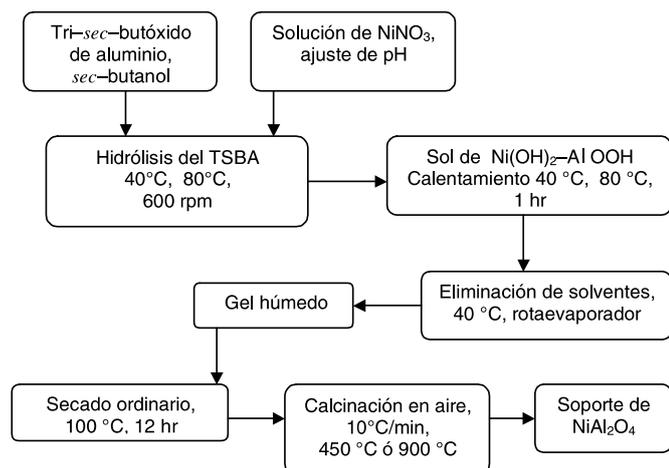


Figura 1. Diagrama de flujo para la preparación del soporte de NiAl_2O_4 .

Para la preparación del gel $\text{Ni(OH)}_2\text{-AlOOH}$ se utilizó un balón de tres bocas al que se acopló un condensador para reflujo, un embudo normalizado para adicionar la solución de nitrato de níquel y un pozo para ajustar un termómetro calibrado.

Debido a que el tri-sec-butóxido de aluminio es muy sensible a la humedad, el alcóxido se manipuló (almacenamiento, apertura del recipiente y pesaje) dentro de una cámara (construida en lámina acrílica) que contiene agente desecante (granulado de sílica gel) y que se purga con nitrógeno seco durante su uso. El recipiente que contiene el alcóxido remanente se guardó en bolsas plásticas termoselladas, en presencia de desecante. Una vez pesado, el tri-sec-butóxido se disolvió rápidamente en sec-butanol anhidro, se dispuso en el balón y se calentó hasta 40°C u 80°C .

Con ajuste previo del pH, el precursor de NiNO_3 se adicionó lentamente a la solución de alcóxido, con agitación constante (600 rpm) hasta reacción completa. Luego de dos horas se suspendió el calentamiento y la agitación, se dejó en reposo 1 hora; posteriormente se eliminó el solvente con la ayuda de un rotaevaporador, se recogió el sólido y secó durante 12 horas a 100°C . El material así obtenido se pulverizó en un molino de bolas y se calcinó en atmósfera de aire (con un gradiente de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) a 450°C o 900°C durante 6 horas.

2.2 Análisis químico

El contenido de níquel y de aluminio se determinó con el propósito de evaluar la relación molar $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para tal efecto se tomó 0,2 g del sólido molido y se adicionó 2,0 g de una mezcla 1:2 (en masa) de KHSO_4 y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; el conjunto se fundió en un crisol de platino a 800°C , durante 5 minutos; se agregaron 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado y se continuó el calentamiento hasta emisión de gases. Luego de enfriar, el residuo se disolvió en agua desionizada y se llevó a volumen. Las muestras se analizaron por absorción atómica.

2.2 Evaluación de la textura

El área superficial (S_{BET}), la porosidad, la distribución de tamaño de poro (PSD) y el volumen total de poro se cuantificó a partir de isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K [7]. Las medidas se tomaron en un sortómetro Quantachrome 1B. Para el análisis, las muestras se molieron finamente, se pesaron y se empacaron en celdas de vidrio ó

cuarzo limpias; se desgasificaron a 250°C y se sometieron a procesos de fisiorción de N_2 a 77 K . Los valores de área superficial se calcularon mediante aplicación del método BET [8], en el rango de presiones relativas comprendido entre 0,05 y 0,35.

2.3 Caracterización estructural

Para el análisis estructural [9, 10] de las muestras se usó un difractor Siemens Krystalloflex D-5000 y la radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ con $\lambda = 1,54060\text{ \AA}$; se hicieron barridos entre 15 y 75 grados 2θ , con etapas de $0,050$ grados 2θ a 3 s/etapa . La morfología de partículas se examinó mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo Philips XL-30 ESEM, dotado con microsonda EDAX. Los análisis se hicieron a alto vacío y 25 kV . Los materiales estudiados se cubrieron con una delgada película de oro (depositada mediante Chemical Vapour Deposition, CVD) y se magnificaron a $4000\times$ para evaluar el contenido de metales mediante EDS [11].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Composición química del aluminato de níquel

En la tabla II se muestra el contenido de níquel (como NiO) establecido en los soportes de NiAl_2O_4 preparados a partir de tri-sec-butóxido de aluminio y nitrato de níquel, por el método sol-gel. También se indica la relación molar $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, cuyos valores cercanos a la unidad, destacan la generación de los óxidos precursores en proporciones estequiométricas con relación a la composición del aluminato de níquel (NiAl_2O_4) [12,13]. Con pocas excepciones, en la mayoría de los sólidos el contenido de NiO se encuentra próximo a valor requerido ($42,3\%$) para la formación ideal de un óxido mixto ($\text{NiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) de estructura espinélica [14].

TABLA I. DISEÑO EXPERIMENTAL TIPO FACTORIAL CONSIDERANDO LOS FACTORES pH, TEMPERATURA DE HIDRÓLISIS Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.

		Temperatura de hidrólisis ($^\circ\text{C}$)			
		40°C	40°C	80°C	80°C
pH	5,0	$E_1 (M_2)$	$E_2 (M_4)$	$E_3 (M_1)$	$E_4 (M_3)$
	7,0	$E_5 (M_5)$	$E_6 (M_2)$	$E_7 (M_6)$	$E_8 (M_8)$
	10,0	$E_9 (M_{10})$	$E_{10} (M_{11})$	$E_{11} (M_{12})$	$E_{12} (M_9)$
		450°C	900°C	450°C	900°C
		Temperatura de calcinación ($^\circ\text{C}$)			

TABLA II. CONTENIDO PORCENTUAL DE NÍQUEL (COMO NiO) EN LOS SOPORTES DE NiAl_2O_4 OBTENIDOS POR EL PROCESO SOL-GEL. RELACIÓN MOLAR $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ENTRE PARÉNTESIS.

		Temperatura de hidrólisis ($^\circ\text{C}$)			
		40°C	40°C	80°C	80°C
pH	5,0	41,66 (0,98)	42,63 (1,02)	40,71 (0,95)	41,95 (1,05)
	7,0	41,51 (0,97)	39,23 (0,89)	40,85 (0,95)	39,27 (0,89)
	10,0	45,16 (1,14)	41,30 (0,96)	42,10 (1,00)	40,94 (0,95)
Coloración		Verde	Azul	Verde	Azul
		450°C	900°C	450°C	900°C
		Temperatura de calcinación ($^\circ\text{C}$)			

Por comparación directa se verifica que sin importar las condiciones del proceso, el material calcinado a 450 °C tiene una coloración verde mientras que los sólidos tratados a 900 °C presentan una coloración azul brillante, situación que indica la formación de NiAl₂O₄. Algunos resultados en los cuales la relación molar NiO/Al₂O₃ se aleja por arriba o por debajo de la unidad se explican en términos de las dificultades en la dosificación precisa de reactivos (el TSBA es una sustancia viscosa y muy sensible a la humedad) y una distribución poco homogénea del precursor de níquel en la matriz gelatinosa de alúmina.

Es evidente que las operaciones de secado y calentamiento (a 450 °C y 900 °C) promueven una mayor interacción entre la alúmina y el óxido de níquel para formar el aluminato de níquel. Diversas investigaciones han mostrado que la formación de aluminato de níquel (capas con espesor entre 1 y 4 Å) en sistemas NiO/Al₂O₃ preparados por impregnación de nitrato de níquel es un fenómeno que tiene lugar a temperaturas tan bajas como 350 °C [15–17]; esta situación significa que efectivamente el óxido de níquel reacciona con la alúmina a partir de 473 K para formar aluminato de níquel. Aunque aluminato de níquel es una espinela bien definida y difícil de reducir, la formación de pseudoespinelas no necesariamente se limita a las mezclas estequiométricas de óxido de níquel y de alúmina ya que los defectos tipo Al[Al_{2/3}M_{1/3}]O₄ favorecen la formación de soluciones sólidas con especies M²⁺ en las cuales los iones Ni²⁺ se desplazan desde vacancias octaédricas hacia posiciones con alta energía de estabilización [18–20]. Como compuesto intermedio el NiO es isomórfico con el aluminato de níquel, ya que posee una estructura tipo NaCl con una red de Bravais fcc; la celda unitaria contiene 4 iones Ni²⁺ y 4 iones O²⁻.

A pesar de estos hechos es posible admitir que el material resultante de calcinar durante 6 hr y 900 °C la mezcla precursora de boehmita e hidróxido de níquel, incluidas las modificaciones que estas sustancias puedan sufrir durante la rampa de temperatura, corresponde a una fase mixta que contiene una matriz de NiAl₂O₄ decorada con residuos de alguna variedad de alúmina (δ-Al₂O₃, θ-Al₂O₃ y corindón) y óxido de níquel [21–23]. Ante esta circunstancia, con el propósito de obtener una estructura espinélica estequiométrica, se procedió a lavar el material calcinado a 900 °C con soluciones de carbonato de amonio y citrato de amonio; luego de este tratamiento los sólidos se impregnaron con nitrato de níquel y se calcinaron nuevamente a 900 °C.

Los iones níquel poseen una fuerte tendencia a la formación de complejos estables con el amoníaco; por ello, el principal efecto del lavado con solución carbonato de amonio es la remoción del NiO residual que hace parte de la fase mixta de aluminato de níquel; los residuos de alúmina sin embargo no se retiran con este procedimiento. A diferencia del carbonato de amonio, el citrato de amonio puede remover el óxido de níquel y la alúmina (que no reaccionan) de la matriz de aluminato de níquel; este hecho se confirma al determinar tanto la composición de las aguas de lavado como el sólido tratado; en presencia de citrato de amonio, el níquel forma el complejo citrato (constante de estabilidad, β = 1,99x10¹⁴) en lugar del compuesto amoniacal; de igual manera el citrato es capaz de retirar la alúmina residual (constante de estabilidad, β = 1x10²⁰).

3.2 Textura de la espinela de níquel

Tal como se ilustra en la figura 2, la adsorción de nitrógeno a 77 K se manifiesta por isoterma tipo IV con anillos de histéresis tipo E ó clasificación H₁ (de acuerdo con la IUPAC) [24–27], particularmente para los sólidos obtenidos a una temperatura de hidrólisis de 40 °C y calcinados a 450 °C y, del tipo A para los soportes tratados a una temperatura de hidrólisis de 80 °C y calcinados a 900 °C.

Los datos de área obtenidos para los óxidos mixtos calentados a

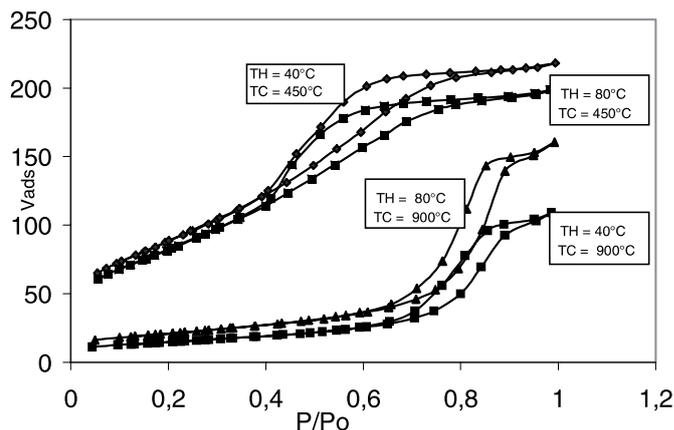


Figura 2. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para soportes NiAl₂O₄ obtenidas por el proceso sol-gel. Hidrólisis a pH 10.

450 °C corresponden a la expectativa que el método sol-gel conduce a la síntesis de materiales porosos con superficies de magnitud destacable frente a los resultados que se obtienen con un método tradicional como la coprecipitación. A 900 °C, las áreas BET alcanzadas pueden ser de hasta 74 m² g⁻¹, hecho compatible con los hallazgos de Peña et al., quienes reportan 96 m² g⁻¹ cuando una mezcla de hidróxidos de níquel y aluminio se seca a 378 K y se calcina a 1123 K. De acuerdo con Cesteros et al. [28], el tratamiento térmico de sistemas coprecipitados de NiO–Al₂O₃ entre 811 y 912 K arroja áreas BET que oscilan entre 220 y 112 m² g⁻¹. La forma de los anillos de histéresis observados en los sistemas tratados a 450 °C pone de manifiesto una situación extrema de poros a manera de frascos de tinta: talla media, cuello estrecho y cuerpo ensanchado; en este caso la adsorción toma grandes volúmenes de adsorbato mientras que la desorción debe llevarse hasta bajas presiones para lograr desocupar el cuello de los poros. Contrario a esto, la morfología de poros de los sólidos calcinados a 900 °C es compatible con una geometría cilíndrica ó poros en forma de rendijas, entremezclados quizás con algunos poros de boca ensanchada.

Por la apariencia de las isoterma es evidente el predominio de una estructura mesoporosa, situación que se traduce en la aparición de condensación capilar a presiones relativas mayores de 0,35. Se destaca una diferencia textural por efecto de la temperatura de calcinación; la morfología de poros en forma de frascos de tinta (cuellos angostos), se modifica a poros cilíndricos. También es evidente que el incremento de la temperatura de calcinación, conduce a una mayor sinterización en la medida en que se disminuye el pH, efecto que es más significativo cuando la hidrólisis se lleva a cabo a 40 °C.

A pH constante (pH 10), se destaca que la temperatura de hidrólisis no afecta sustancialmente la estructura de poros (las isoterma aparecen casi superpuestas); sin embargo, el efecto de este parámetro se pone de manifiesto en una mayor resistencia a la sinterización que muestran los sólidos cuando se calcinan a 900 °C. Este comportamiento parece extenderse en forma similar cuando el pH de hidrólisis es 5,0 ó 7,0.

Los datos mostrados en la tabla III indican que el tratamiento térmico a 450 °C de los productos de la hidrólisis (a 40 °C) del TSBA en presencia de nitrato de níquel, resulta con áreas superficiales similares si el pH es menor a 7,0 y sensiblemente mayores si el pH es básico. Cuando la temperatura de hidrólisis se modifica a 80 °C, se destaca que a pH 5,0 y 7,0 se obtienen áreas superiores que aquellas obtenidas a 40 °C, bajo las mismas condiciones; a pH 10, la superficie BET obtenida es (en promedio) idéntica a las distintas temperaturas de hidrólisis ensayadas. Es claro además que la temperatura de hidrólisis potencia el desarrollo de superficie a pH 5,0 y pH 7,0 y aunque en función de

este parámetro parecen existir problemas de reproducibilidad de la textura, es evidente que los sólidos exhiben mayor superficie cuando la hidrólisis se lleva a cabo a pH alcalino.

TABLA III. SUPERFICIE BET (m²g⁻¹) DE LOS SOPORTES DE NiAl₂O₄ OBTENIDOS POR EL MÉTODO SOL-GEL. INFLUENCIA DEL pH DE HIDRÓLISIS, TEMPERATURA DE HIDRÓLISIS Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.

		Temperatura de hidrólisis (°C)			
		40°C	40°C	80°C	80°C
pH	5,0	219	19,7	238	48,9
	7,0	208	16,8	320	42,5
	10,0	289	50,4	289	40,1
		450°C	900°C	450°C	900°C
		Temperatura de calcinación (°C)			

El efecto del pH sobre la superficie externa de los óxidos mixtos NiO·Al₂O₃, cuando la hidrólisis se lleva a cabo a 80 °C, difiere ligeramente de lo observado cuando la hidrólisis se lleva a cabo a 40 °C: en primer lugar existe una tendencia a la retención de área que varía en relación inversa con el pH y en segundo término, la pérdida de área BET a pH 5,0 y 7,0 es sensiblemente menor cuando la temperatura de calcinación se modifica de 400 °C a 900 °C (80% y 86%, respectivamente). En general puede afirmarse que cuando la hidrólisis se lleva a cabo a 80°C, el pH no ejerce un efecto muy marcado sobre el área superficial, mientras que a 40°C, la obtención de un valor significativo de área solo es posible a pH básico. De otra parte es evidente que las muestras preparadas a 80°C resultan con una mayor resistencia a la sinterización que aquellos obtenidos a 40°C.

Tal como se mostró en la figura 2, las isotermas muestran una capacidad de adsorción constante cuando la presión relativa se acerca a la unidad (en la mayoría de los casos). Ante esta situación, es posible aplicar la ecuación (6) para evaluar el volumen total de poro (como cantidad de adsorbato líquido).

$$V(l) = \frac{P_a V_{ads} V_M}{RT} \quad (6)$$

Donde P_a es la presión ambiente (0,736 atm), V_{ads} es el volumen adsorbido, V_M es el volumen molar del nitrógeno (34,7 cm³mol⁻¹), R la constante universal de los gases y T la temperatura ambiente (291,15 K), para calcular el volumen total de poro y desde luego, el radio promedio de poro.

Estos resultados se muestran en las tablas IV y V, en las cuales es posible establecer que la mayoría de los soportes se caracteriza por exhibir un volumen de poro muy pequeño y un radio que a 450°C responde a la presencia de un material microporoso. Aparentemente ni el pH ni la temperatura de hidrólisis manifiestan sus efectos cuando los sistemas NiO·Al₂O₃ se calientan a 450 °C por 6 hr; el promedio de las distintas réplicas (entre 0,0524 y 0,0779 cm³g⁻¹) indica un ligero aumento del volumen de poro cuando la hidrólisis se lleva a cabo a 80 °C (con respecto a 40 °C) y en la medida en que aumenta el pH.

TABLA IV. VOLUMEN DE PORO (cm³g⁻¹) DE LOS SOPORTES NiO·Al₂O₃ OBTENIDOS POR EL PROCESO SOL-GEL. INFLUENCIA DEL pH DE HIDRÓLISIS, TEMPERATURA DE HIDRÓLISIS Y TEMPERATURA CALCINACIÓN.

		Temperatura de hidrólisis (°C)			
		40°C	40°C	80°C	80°C
pH	5,0	0,0533	0,0048	0,0580	0,0119
	7,0	0,0524	0,0041	0,0779	0,0103
	10,0	0,0702	0,0269	0,0703	0,0124
		450°C	900°C	450°C	900°C
		Temperatura de calcinación (°C)			

TABLA V. RADIO PROMEDIO (Å) DE PORO DE LOS SOPORTES DE NiAl₂O₄, PREPARADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL. INFLUENCIA DEL pH DE HIDRÓLISIS, TEMPERATURA DE HIDRÓLISIS Y TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.

		Temperatura de hidrólisis (°C)			
		40°C	40°C	80°C	80°C
pH	5,0	16,1	39,4	16,6	47,1
	7,0	16,5	46,3	17,0	46,0
	10,0	14,6	49,7	13,7	42,9
		450°C	900°C	450°C	900°C
		Temperatura de calcinación (°C)			

La calcinación de los óxidos a 900 °C por 6 hr permite observar los siguientes hechos: (a). Cuando la hidrólisis se realiza a 40 °C y el pH es de 5,0 ó 7,0 el volumen de poro se reduce entre 11 y 13 veces al doblar la temperatura de calcinación; a pH 10, el volumen de poro disminuye cerca de 3 veces. (b). Cuando la hidrólisis se efectúa a 80 °C y el tratamiento térmico se modifica entre 450 °C y 900 °C, el volumen de poro cae entre 5 y 8 veces. (c). Es evidente que la temperatura de hidrólisis juega un papel importante en el volumen de poro toda vez que este parámetro a pH 5,0 y pH 7,0 (en los sólidos tratados a 900 °C) es 2,5 veces más grande en los productos obtenidos a 80 °C. (d). A pH 10, la temperatura de hidrólisis favorece, por un factor de 2 veces, el volumen de poro del óxido preparado a 40 °C.

Asumiendo una geometría cilíndrica de poros, a partir de las isotermas de desorción, que se analizaron numéricamente con la ayuda de un programa TCWin®, se estudió la distribución de tamaño de poros, de acuerdo con el método BJH [29-33].

La figura 3 muestra la evolución de la distribución de tamaño de poro (relación V_p/r_p), en función del pH de hidrólisis, para el soporte de NiAl₂O₄ obtenido a 40 °C y calcinado a 450 °C durante 6 horas.

En este caso se puede apreciar que el pH de hidrólisis no produce un efecto marcado en la forma de la distribución de tamaño de poro: de una parte, las distribuciones son monomodales por encima de 10 Å; en segundo lugar, la mayor frecuencia de radios promedio se ubica alrededor de 18,4 Å, que corresponde a la franja inferior de la mesoporosidad y de otra parte, es claro que la calcinación de estos sólidos a 450 °C no pone de manifiesto un desplazamiento de la distribución como consecuencia del pH de hidrólisis.

Desde un punto de vista cualitativo es evidente que la mayor población de poros (12 a 35 Å) se obtiene a pH ácido y básico (área bajo la curva) mientras que la hidrólisis en medio neutro conduce a un sólido donde la microporosidad es relativamente menor.

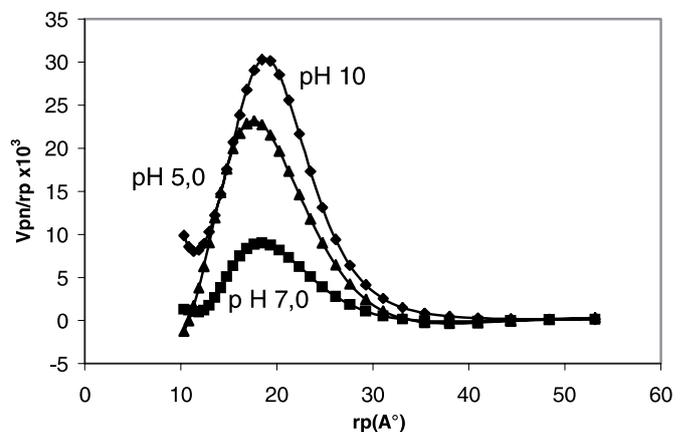


Figura 3. Distribución de tamaño de poros del óxido mixto NiO·Al₂O₃ obtenido por hidrólisis a 40 °C y calcinado a 450 °C. Variable: pH del medio de hidrólisis.

La figura 4 despliega la distribución de tamaño de poro que corresponde al óxido mixto, precursor del aluminato de níquel, preparados a 80 °C, y calcinado a 450 °C. De nuevo, los efectos causados por las variables del proceso sol-gel en la distribución de tamaño de poro no son de alto impacto si bien, las campanas de distribución se muestran mucho más angostas, hecho que sugiere una mayor uniformidad del tamaño de los poros y, se insinúa que la hidrólisis a pH 10 produce no sólo la menor población de poros sino que además resulta en un material que posee la mayor microporosidad. En este caso, la mayor cantidad de poros (12 a 40 Å) se alcanza a pH 5,0 y pH 7,0.

De acuerdo con las curvas de distribución de tamaño de poro (PSD) mostradas en la figura 5, el mayor efecto del pH de hidrólisis sobre la textura se observa en el soporte calcinado a 900 °C, cuando la preparación se realiza a 40 °C. Aunque las muestras son mesoporosas y la distribución es monomodal, aún persiste cierta microporosidad. El radio promedio de poro (región mesoporosa) avanza en el orden 30,2; 39,5 y 50,8 Å cuando el pH de la preparación se ubica en 5,0; 7,0 y 10,0, respectivamente. En este caso es evidente que todos los sólidos exhiben una alta heterogeneidad de tamaños de poro; a pH 5,0 y pH 7,0 la distribución se extiende entre 15 y 85 Å y además se describen bandas ensanchadas y achatadas; a pH 10 se describe un pico muy ensanchado (entre 15 y 100 Å) aunque 4 veces más alto que los anteriores, situación que indica una mayor población (frecuencia) relativa de poros.

Los datos de adsorción de nitrógeno (volumen de monocapa), de los soportes obtenidos mediante el proceso sol-gel, muestra que aquellos sólidos preparados a una temperatura de calcinación de 450°C despliegan mayor área superficial que aquellos obtenidos a una temperatura de 900°C; independientemente de la temperatura de hidrólisis, el pH también ejerce influencia sobre este parámetro, de tal manera que cuando los sistemas NiO-Al₂O₃ se preparan (hidrólisis de TSBA en presencia de nitrato de níquel) a pH de 10, la superficie BET se incrementa significativamente con relación a los materiales obtenidos a pH 7,0 y pH 5,0. Es claro a partir de estos resultados que el procesamiento sol-gel proporciona sólidos porosos con alta área y que esta característica se mantiene sustancialmente aún con el óxido mixto calcinado a 900°C.

3.3. Análisis estructural

El análisis estructural permite seguir la evolución del sistema binario NiO·Al₂O₃. A partir de los datos de difracción de rayos-X (XRD) se verifica que los óxidos tratados a 450 °C por 6 hr corresponden a sólidos relativamente amorfos mientras que aquellos materiales calcinados a 900°C (durante el mismo tiempo) son suficientemente cristalinos, con fases definidas para el aluminato de níquel, el óxido de níquel y alguna forma de transición de la alúmina.

Tal como se muestra en la figura 6, el análisis de XRD de la mezcla AlOOH- Ni(OH)₂ calentada a 450°C no pone en evidencia la formación de fases cristalinas relativas al aluminato de níquel [34]. Se sabe que los sistemas NiO-Al₂O₃ obtenidos por coprecipitación y calentados a 450 °C y 550 °C producen aluminato de níquel aunque es muy difícil discriminar las reflexiones correspondientes a la espinela puesto que existe sobreposición de señales de la alúmina; sin embargo, esta consideración no descarta la presencia de aluminato de níquel amorfo en los materiales tratados a 450 °C: los picos que aparecen cerca de 36, 44 y 65 grados (2θ) se pueden asociar a la presencia de la estructura espinélica. Es claro que la calcinación a 900 °C promueve una fuerte formación de NiAl₂O₄ [35,36].

Evidentemente la formación y la proporción de aluminato de níquel, a manera de una fase mixta (matriz de espinela decorada con re-

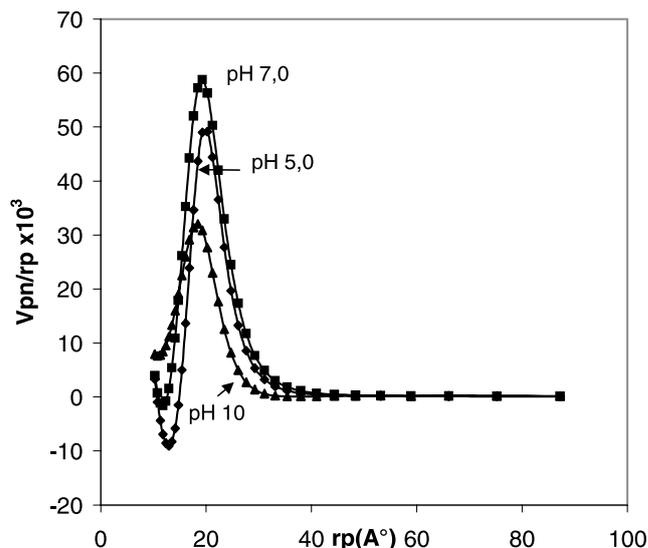


Figura 4. Distribución de tamaño de poros del soporte de NiAl₂O₄ obtenido por hidrólisis a 80 °C y calcinado a 450 °C. Variable: pH del medio de hidrólisis.

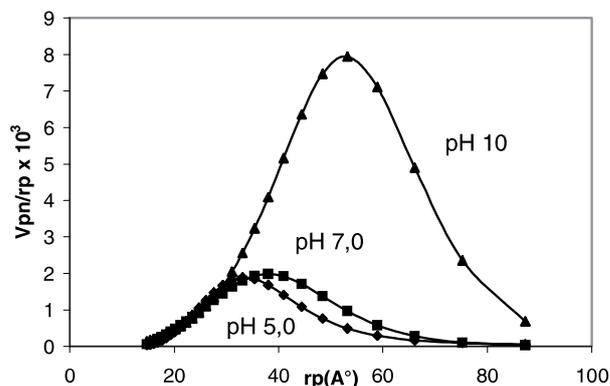


Figura 5. Distribución de tamaño de poros del soporte de NiAl₂O₄ obtenido por hidrólisis a 40 °C y calcinado a 900 °C. Variable: pH del medio de hidrólisis.

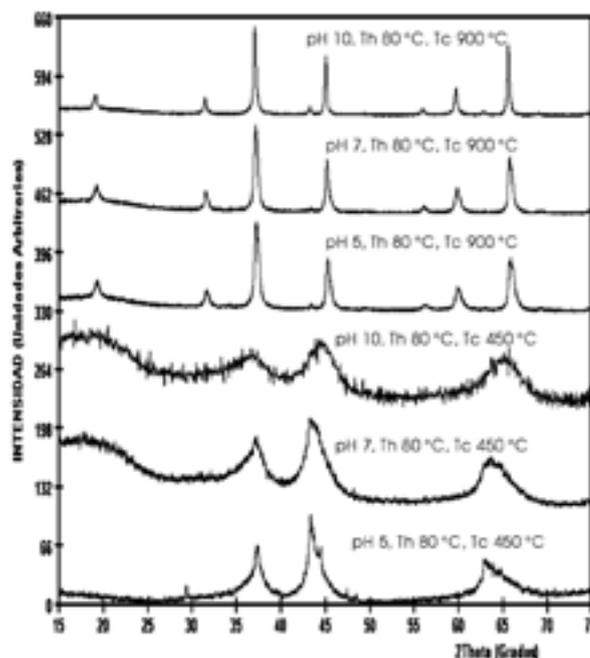


Figura 6. Difractogramas obtenidos para los soportes de NiAl₂O₄ calcinados a 450°C y 900°C durante 6 horas.

siduos de NiO y Al_2O_3) se incrementa con el aumento de temperatura y el tiempo de calcinación; la reacción de estado sólido se ve favorecida por el efecto térmico. Diversas investigaciones han mostrado que cuando el óxido mixto se reduce a temperaturas mayores de 900°C , se detectan cristales bien definidos de NiAl_2O_4 .

3.4 Análisis morfológico

Con el propósito de obtener mayor información acerca de la estructura y de la morfología de los catalizadores NiO/ NiAl_2O_4 , se lo sometió a estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Del análisis morfológico se puede observar que los sólidos preparados a pH básico y calcinados a 900°C , presentan una mejor homogeneidad a lo largo de toda la superficie, además señala la presencia de residuos de NiO y Al_2O_3 residuales sobre la superficie del sólido (figura 7).

Los mejores sólidos, en términos de cristalinidad y textura (área superficial y distribución de tamaños de poros) para su aplicación en la preparación de catalizadores soportados o su posible uso como pigmentos, se obtienen a pH básico y calcinación de 900°C . Bajo estas condiciones, no es evidente que la temperatura de hidrólisis ejerza una marcada influencia sobre la textura de las espinelas de níquel.

6. CONCLUSIONES

El proceso sol-gel permite la obtención de aluminato de níquel mesoporoso por hidrólisis de tri-sec-butóxido de aluminio en presencia de nitrato de níquel, cuando el gel se calcina a 900°C en atmósfera de aire. Tanto la temperatura de hidrólisis como el pH de hidrólisis concurren sus efectos sobre la textura del aluminato de níquel; cuando la hidrólisis se hace a 40°C , la superficie BET y el área de microporos aumenta con el pH, por el contrario cuando la hidrólisis se realiza a 80°C , el área BET y de microporos disminuyen con el incremento en el pH. En este mismo sentido, a 40°C el tamaño de promedio de poro disminuye cuando el pH de hidrólisis crece y a 80°C , el tamaño de poro se incrementa cuando el pH aumenta. Los mejores soportes de NiAl_2O_4 se obtienen a pH básico, a una temperatura de hidrólisis de 80°C y por calcinación a 900°C durante un tiempo mínimo de 6 horas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se adelantó gracias a la colaboración del personal técnico y científico de la Universidad de Córdoba (Colombia), la Universidad Nacional de Colombia (Centro de Catálisis Heterogénea), la Universidad del País Vasco (Departamento de Física Aplicada II) y la Universidad de Barcelona (Departamento de Química Inorgánica). Para todos ellos, nuestra sincera moción de gratitud.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Kumar; K. Shahi; F. H. P. M. Habraken; P. H. Bolt; Ten Grotenhuis; J. W. Geus. "The interaction of thin NiO layers with single crystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1120) substrates". *Surface Science* **329** (3) 227-240 (1995).
2. R. D. Peelamedu; R. Roy; D. K. Agrawal. "Microwave-induced reaction sintering of NiAl_2O_4 ". *Mater. Lett.*, **55**(4) 234-240 (2002).
3. C. Otero Arean; M. Penarroya Mentruit; A. J. López López; J. B. Parra. High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **180** (3) 253-258 (2001).
4. M. Veith; A. Altherr; N. Lecker; S. Mathur; K. Valtchev; E. Fritscher. "Molecular precursor approach to nano-scaled ceramics and metal/metal oxide composites". *Nanostructured Mater.*, **12** (1) 191-194 (1999).

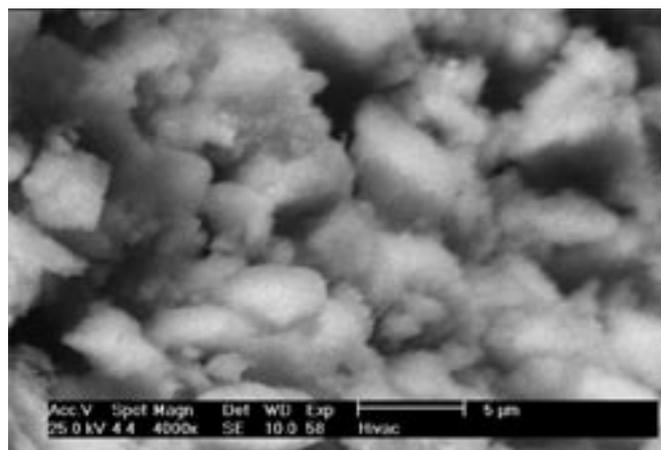


Figura 7. Imagen SEM tomada a 4000X, típica del soporte de NiAl_2O_4 calcinado a 900°C .

5. L.; Li, Y. Piao; J. Chen; L. Chang; J. Y. P. Lin. "Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst". *Catal. Today*, **74** (1) 145-155 (2002).
6. P. Jeevanadam; Y. Kolytyn; A Gedanken. "Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method". *Mater. Sci. Eng.: B*, **90** (1) 125-132 (2002).
7. M. Zayat; D. Levy. "Surface area study of high cobalt aluminate particles prepared by the sol-gel method". *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **25** (3) 201-206 (2002).
8. L. Clausen; I. Fabricius. "BET measurements: outgassing of minerals". *J. Colloid Interf. Sci.* **227** (1) 7-15 (2000).
9. J. Salmones; P. Bosch; V. H. Lara; J. M. Esparza; C. Felipe; I. Kornhauser; F Rojas. "Textural analysis of sulphated $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ sol-gel catalytic supports by N_2 adsorption and x-ray diffraction". *Adsorption Sci. Technol.* **19** (10) 851-869 (2001).
10. M. Jitianu; A. Jitianu; M. Zacharescu; D. Crisan; R. Marchidan. "IR structural evidence of hydroxalicates derived oxidic forms". *Vibrational Spectroscopy* **22** (1) 75-86 (2000).
11. S. Hanru; X. Qing. "Preparation of standard samples and standard reference materials for microbrean analysis". *Nucl. Instr. Met. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. Atoms*, **104** (1) 201-203 (1995).
12. R. D. Peelamedu; R. Roy; D. K. Agrawal. "Microwave induced reaction sintering of NiAl_2O_4 ". *Mater. Lett.* **55** (4) 234-240 (2002).
13. A. Kumar; K. Shali; F. H. P. M. Habraken; P. H. Bolt; E. Ten Grotenhuis; J. W. Geus. "The interaction of thin NiO layers with single crystalline 00001 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1120) substrates". *Surface Sci.* **329** (3) 227-240 (1995).
14. M. Goto; Y. Machino; T. Hirose. "Preparation of SiO_2 and $\text{NiO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ aerogels by supercritical CO_2 drying and their catalytic activity". *Microporous Mater.*, **7** (1) 41-49 (1996).
15. I. Halevy; D. Dragoi; E. Ustundag; A. F. Yue; E. H. Arredondo; J. Hu; M. S Somayazulu. "The effect of pressure on the structure of NiAl_2O_4 ". *J. Phys: Condensed Matter*, **14** (44) 10511-10516 (2002).
16. S. R. Wang; P. Shen. "On the spinel precipitation in Al-doped Ni_{1-x}O ". *J. Solid State Chem.*, **140** (1) 38-45 (1998).
17. W. H. Tuan; M. C. Lin; W. H. Tzing. "The coarsening behavior of duplex $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ composites". *Mater. Chem. Phys.*, **48** (2) 156-159 (1997).
18. T. Fujimura; S. I. Tanaka. "In situ high temperature x-ray diffraction study of Ni/ Al_2O_3 interface reactions". *Acta Mater.*, **45** (12) 4917-4921 (1997).
19. F. H. P. M. Habraken; P. H. Bolt; S. F. Lobner; J. W. Geus. "Interfacial reaction of NiO with Al_2O_3 (1120) and polycrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ". *Appl. Surface Sci.*, **89** (4), 339-349 (1995).
20. L. Chiuping; C. Yu-Wen. "Temperature programmed reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method". *Termochim. Acta*, **256** (2) 457-465 (1995).
21. Z. X. Cheng; X. G. Zhao; J. L. Li; Q. M. Zhu. "Role of support in CO_2 reforming of CH_4 over Ni/g- Al_2O_3 catalyst". *Appl. Catal.: A. General* **205** (1) 31-36 (2001).
22. T. Namaguchi; H. Eida; K. Shoji. "Reduction of NiAl_2O_4 containing catalysts for steam methane reforming reaction". *Internat. J. Hydrogen Energy* **22** (12) 1111-1115 (1997).
23. E. Ustundag; P. Rangaswamy; M. A. M. Bourke; J. A. Roberts; Z. Zhang; M. L. Stocker; S. Subramanian; S. L. Sass; K. E. Sickafus. "Influence of residual stress on the evolution of microstructure during the partial reduction of NiAl_2O_4 ". *Mater. Sci. Eng.: A*, **238** (1) 50-65 (1997).

24. M. Sychev; T. Shubina; M. Rowadowski; A. P. B. Sommen; V. H. J. De Beer; R. A. van Santen. "Characterization of the microporosity of chromia and titania pillared montmorillonites differing in pillar density. I. Adsorption of nitrogen". *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37** (1) 187-200 (2000).
25. A. Frennet; V. Citry, N. Kruse. "In situ measurement of the surface area during catalyst preparation: development of a new method". *Appl. Catal. A. General*, **229** (1) 273-281 (2002).
26. J. Choma; M. Jaroniec. "Determination of the specific surface areas of non-porous and macroporous carbons". *Adsorption Sci. Technol.*, **19** (9), 765 (2000).
27. V. Y. Gusev. "Hysteresis thermodynamics of capillary condensation in mesopores". *J. Colloid Interf. Sci.*, **194** (1) 256-259 (1997).
28. Y. Cesteros; P. Salagre; F. Medina; J. E. Sueiras. "Synthesis and characterization of several Ni/ NiAl_2O_4 catalysts active for the 1,2,3-trichlorobenzene hydrodechlorination". *Appl. Catal. B: Environmental* **25** (4) 213-227 (2000).
29. H. Naono; M. Hakuman; T. Shiono. "Analysis of nitrogen adsorption isotherms for a series of porous silicas with uniform and cylindrical pores: A new method of calculating pore size distribution of pore radius 1-2 nm". *J. Colloid Interf. Sci.*, **186** (2) 360-368 (1997).
30. S. Q. Zhang; J. Wang; J. Shen; Z. S. Deng; Z. Q. Lai; B. Zhou; S. M. Attia; L. Y. Chen. "The investigation of the adsorption character of carbon aerogels". *Nanostructured Mater.*, **11** (3) 375-381 (1999).
31. H. Naono; M. Hakuman; T. Tanaka; N. Tamura; K. Nakai. "Porous texture and surface character of dehydroxylated and rehydroxylated MCM-41 mesoporous silicas. Analysis of adsorption isotherms of nitrogen gas and water vapor". *J. Colloid Interf. Sci.*, **225** (2) 411-420 (2000).
32. M. Kruk; M. Jaroniec; A. Sayari. "Nitrogen adsorption study of MCM-41 molecular sieves synthesized using hydrothermal restructuring". *Adsorption* **6** (1) 47-51 (2000).
33. R. J. M. Pellenq; P. E. Levitz. "Capillary condensation in a disordered mesoporous medium: a grand canonical Monte Carlo study". *Molecular Phys.*, **100** (13) 2059-2077 (2002).
34. E. Kis; R. Marinkovic Neducin; G. Lomic; G. Boskovic; D. Z. Obadovic; J. Kiurski; P. Putanov. "Structural and textural properties of the NiO- Al_2O_3 catalyst". *Polyhedron* **17** (1) 27-34 (1998).
35. M. Lieberthal; W. D. Kaplan. "Processing and properties of Al_2O_3 nanocomposites reinforced with submicron Ni and NiAl_2O_4 ". *Mater. Sci. Eng.*, **302** (1), 83-91 (2001).
36. A. Aminzadeh; Far, H. Sarikhani. "Raman spectroscopic study of NiO/ Al_2O_3 catalyst". *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spect.*, **55** (7) 1421-1425 (1999).

