

Efecto de la atmósfera de calcinación en la modificación de SBA-15 con nitrato férrico por impregnación húmeda

Natalia I. CUELLO⁽¹⁾, Verónica R. ELÍAS⁽¹⁾, Pablo OCHOA⁽¹⁾ Griselda A. EIMER⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Tecnología Química (UTN-CONICET), Ciudad Universitaria, CP.5016, Córdoba, Argentina

E-mail de contacto: nataliaquimica@gmail.com

Resumen

En este trabajo se modificaron materiales SBA-15 con hierro por un método sencillo y económico conocido como impregnación húmeda, haciendo énfasis en las condiciones de calcinación. Se observó que este paso final es especialmente influyente en las nanoespecies formadas dentro de los mesocanales y sobre la superficie externa. La estructura regular de estos materiales fue verificada por DRX a bajo ángulo, TEM e isotermas de adsorción de N₂ mientras que las nanoespecies de hierro formadas se analizaron por UV-Vis RD y TPR. Los primeros resultados indicarían que tanto el tamaño como la estructura cristalina se ven modificados y por ende sus propiedades catalíticas, adsorbentes y magnéticas deberán ser estudiadas.

Palabras Claves: Fe/SBA-15; Impregnación húmeda; nanoespecies

Abstract

In this work SBA-15 materials were modified with iron by a simple and economical method known as wet impregnation. Emphasizing about the influence of the temperature and the atmosphere used in the final calcination step. It is observed that this final step has a special influence in the nanospecies formed within the mesochannels and on the external surface. The regular structure of these materials was verified by XRD at low angle, TEM and N₂ adsorption isotherms while the iron nanospecies formed were analyzed by UV-Vis RD and TPR and magnetization curves M vs H. The first results would indicate that both, size and crystalline structure, are affected and therefore their catalytic, adsorptive and magnetic properties should be studied.

Keywords: Fe/SBA-15; wet impregnation; nanospecies

Introducción y Objetivos

En los años 90, se obtuvieron por primera vez materiales mesoporosos ordenados del tipo SBA (Santa Barbara Amorphus) [Elías et al. (2016)]. La SBA-15 tiene una alta regularidad estructural, con diversos tamaños de poros y un espesor de pared que le brinda estabilidad térmica [Cuello et al. (2015)]. Sin embargo, los materiales mesoporosos silíceos puros no tienen actividades intrínsecas suficientes. Respecto a esto, se ha encontrado que se pueden implantar iones metálicos en la matriz de sílice por diferentes métodos de síntesis extendiendo el campo de aplicación de estos materiales. El control del tamaño de partícula de metales incorporados con dimensiones nanométricas resulta de gran importancia en las propiedades de nuevos materiales. Específicamente en el área de adsorción de metales pesados, tiene gran influencia sobre la capacidad de retención y selectividad de adsorción. En base a lo planteado, se propuso sintetizar SBA-15 modificado con Fe por el método de impregnación húmeda (IH) consiguiendo materiales con posibles aplicaciones como adsorbentes. En este sentido, se trata de estudiar la relación entre las nanoespecies formadas y los tratamientos térmicos utilizados luego de la impregnación. Por ello, la misma síntesis es dividida y tratada a diferente temperatura y atmósfera de calcinación.

2. Metodología

2.1. Síntesis de la matriz de sílice

El tamiz molecular SBA-15 se sintetizó siguiendo el método descrito en la literatura empleando el surfactante Pluronic P123 como agente moldeante en condiciones ácidas [Elías et al. (2016)]. Se controla el pH utilizando HCl 2 M. La mezcla se llevó a 40 °C de temperatura y cuando la solución se tornó homogénea se adicionó tetraetoxisilano (TEOS) continuando la agitación por 4 h. Luego se dejó durante 20 h sin agitación y se llevó a estufa por 48 h a 80 °C (proceso denominado envejecimiento). Posteriormente se filtró, lavó con agua desionizada hasta alcanzar pH 5 y secó a 60 °C por 24 h. Finalmente, el surfactante se removió mediante calcinación en atmósfera de aire.

2.2. Impregnación húmeda

Luego de sintetizar el tamiz molecular mesoporoso tipo SBA-15, el mismo fue modificado por el método de impregnación húmeda (IH) [Elías et al. (2016), Cuello et al. (2013)], con una carga teórica correspondiente a 10 %p/p de Fe utilizando nitrato de hierro (III) noahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) como fuente del metal. Posteriormente la muestra fue dividida en dos alícuotas, una fue calcinada en aire a 350°C por 3 h mientras que la segunda fue calcinada bajo flujo de N_2 a 500 °C por 6 h. Obteniéndose las muestras Fe/IH(aire) y Fe/IH(N_2), respectivamente.

2.3. Caracterización

La estructura altamente ordenada de todas las muestras fue verificada por DRX a bajo ángulo. La superficie específica, y el volumen total de poros se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de N_2 . La superficie se determinó por el método de BET. Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UVvis-RD) se determinaron en el rango de longitudes de onda entre 250 y 850 nm. La interacción entre nanopartículas y matriz fue estudiada por medio de experimentos de reducción térmica programada (TPR).

3. Resultados y Discusión

Los patrones de DRX a bajo ángulo de los materiales sintetizados en este estudio se exponen en la figura 1A) confirmando la estructura característica de la SBA-15 para todas las muestras, sin embargo, estos patrones aparecen menos resueltos y con menor intensidad para las muestras con carga de Fe. La estructura se ve más perjudicada para la muestra calcinada con flujo de N_2 . Esto se puede atribuir al tamaño nanométrico de las especies de Fe posiblemente ocluidas dentro de los poros. En la figura 1B) se exponen los patrones a alto ángulo de ambas muestras observándose en el caso de la muestra $Fe/IH(N_2)$ un pico muy intenso alrededor de 35.5° , el cual es típico de los óxidos de hierro, Fe_2O_3 y/o Fe_3O_4 . Es importante destacar que en el caso de la atmósfera de N_2 la calcinación se hizo bajo una corriente del gas, en tanto que para la atmósfera de O_2 la calcinación se realizó en mufla, sin la presencia de flujo. Así, es posible que el flujo de N_2 favorezca una segregación y aglomeración de las especies metálicas resultando en el aumento de tamaño de las nanopartículas. Es evidente que el tamaño de nanopartículas de óxido de Fe es mayor para el caso de la muestra $Fe/IH(N_2)$ lo que concordaría con el hecho de que la regularidad de su estructura sea la más perjudicada como se observa en el patrón a bajo ángulo.

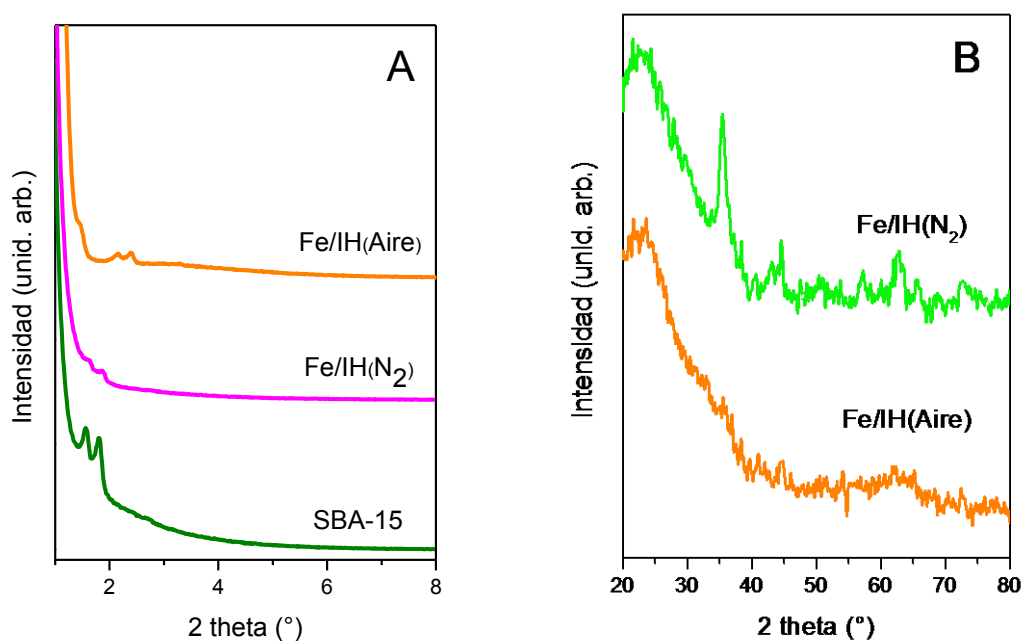


Figura 1. A) DRX a bajo ángulo B) DRX a alto ángulo de ambas muestras

Para corroborar las estructuras regulares se tomaron imágenes TEM de ambas muestras modificadas (Figura 2).

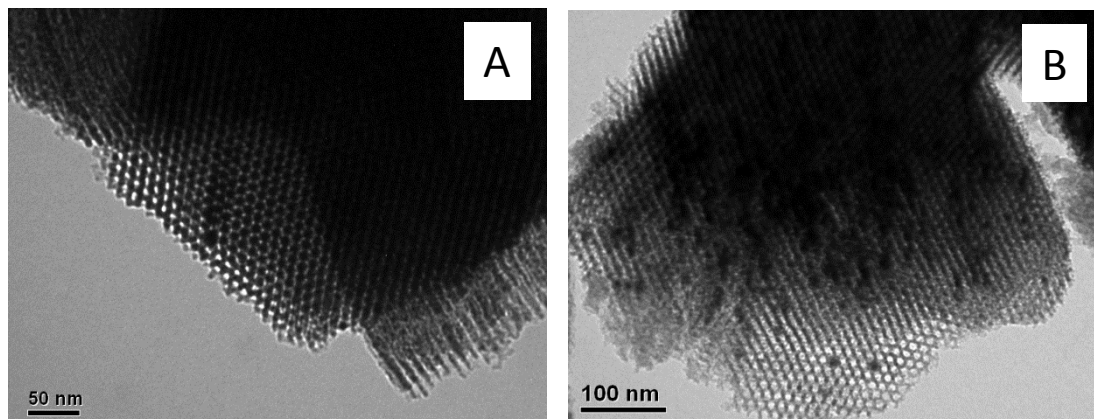


Figura 2. A) Fe/IH(N₂) B) Fe/IH(Aire)

En la Figura 3 se muestra la adsorción-desorción de N₂ de los soportes de SBA-15 y de los materiales soportados Fe/IH(N₂) y Fe/IH(aire). Dichas isothermas son de tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H1 característico de materiales mesoporosos que presentan mesoporos cilíndricos de tamaños de poro bien definidos, lo cual indicaría que los catalizadores mantienen el ordenamiento de la mesoestructura.

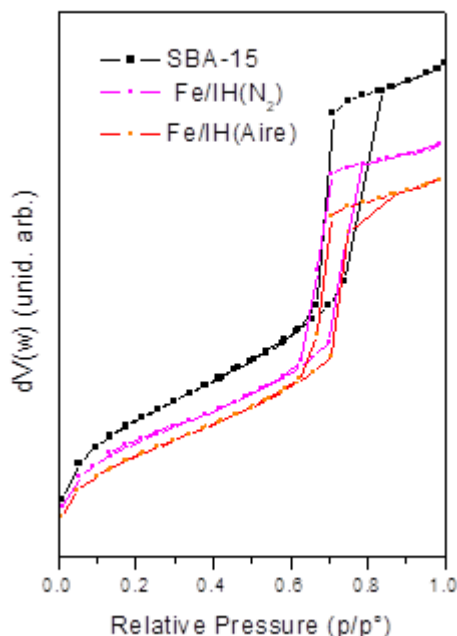


Figura 3. Isothermas de adsorción de N₂

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las propiedades texturales de los materiales, donde se evidencia una disminución de la superficie específica del ~13% en el caso Fe/IH(N₂) y

del ~20% en el caso Fe/IH(aire), y una disminución del volumen total de poros en similares porcentajes. Si bien hay que considerar la variación de las propiedades texturales debido a un factor de peso, ya que el material soportado contiene aproximadamente 10 % p/p del metal incorporado, la presencia de diferentes especies metálicas influye notablemente las propiedades de los materiales obtenidos. Así, la disminución del área y volumen de poros estarían relacionados a la presencia de nanopartículas de óxido que se estarían depositando dentro de los mesocanales del material, o en la superficie externa, provocando obstrucciones que impiden el acceso a la porosidad y generan un bloqueo de poros. Por su parte, el Dp en el material calcinado en aire se vio más afectado que en al caso del material calcinado en N₂. Este hecho puede considerarse una evidencia de la presencia de especies metálicas finamente dispersas en las paredes de los mesoporos. En tanto que para el material calcinado bajo flujo de N₂ existe un arrastre de las especies metálicas hacia afuera de los canales evitando que se produzca un ensanchamiento de las paredes y por ende una reducción del Dp.

Tabla 1. Propiedades estructurales de las muestras sintetizadas

| | Área (m ² /g) | Dp (nm) | V _{TP} (Cm ³ g ⁻¹) |
|------------------------|-----------------------------|------------|---|
| SBA-15 | 839 | 6.4 | 1.01 |
| Fe/IH(N ₂) | 728 | 6.3 | 0.84 |
| Fe/IH(Aire) | 671 | 6.0 | 0.79 |

Para obtener una visión de la geometría de coordinación y la posición del Fe en nuestros materiales, se registraron espectros de UVvis con reflectancia difusa (RD) de las muestras calcinadas, los cuales se presentan en la Figura 4. Se sabe que las bandas UV-Vis RD se desplazan hacia longitudes de onda más cortas cuando el tamaño de las especies (nanoclusters o nanopartículas) disminuye, lo que se conoce como efecto cuántico de tamaño. Luego, observamos que ambos espectros pueden ser deconvolucionados en 3 bandas principales. La primera banda generalmente presenta un máximo a los ~ 260 nm y está asociada a la transferencia de carga dπ-pπ entre Fe y O, indicando que algunos átomos del metal son capaces de vincularse a átomos de O en la superficie, ligándose al soporte como cationes de hierro aislados [De Stefanis et al (2007), Lu (2007)]. La segunda banda del espectro deconvolucionado, incluye las contribuciones detectadas en longitudes de onda más larga con un máximo a los ~ 350 nm que evidencian la presencia de hierro con mayor número de coordinación que se puede atribuir a pequeños nanoclusters de óxido de hierro oligonucleares (FeO)_n [De Stefanis et al (2007), Liu (2004), Lu (2007)] y nanopartículas de óxido de hierro de tamaño extremadamente pequeño. Finalmente, la tercera banda con un máximo alrededor de 500 nm se puede asignar a la presencia de nanopartículas de óxido de hierro de mayor tamaño donde el metal puede considerarse en coordinación octaédrica [Chmielarz (2006), Liu (2004)]. Así, la deconvolución de los espectros (Tabla 2) muestra que la calcinación en flujo de N₂ incrementa el porcentaje asociado a la presencia de nanopartículas de óxidos de mayor tamaño. Además, el hecho que la calcinación ocurra en una atmósfera deficiente de O₂ favorece la formación de especies donde el Fe no está totalmente oxidado. En tanto que el espectro del material calcinado en aire presenta un porcentaje muy elevado de nanoclusters con baja proporción de nanopartículas más grandes.

Estos resultados son coincidentes con lo observado por las otras técnicas (DRX y fisisorción de N₂) que dieron indicios de la presencia de especies metálicas más finamente dispersas en el material calcinado en aire.

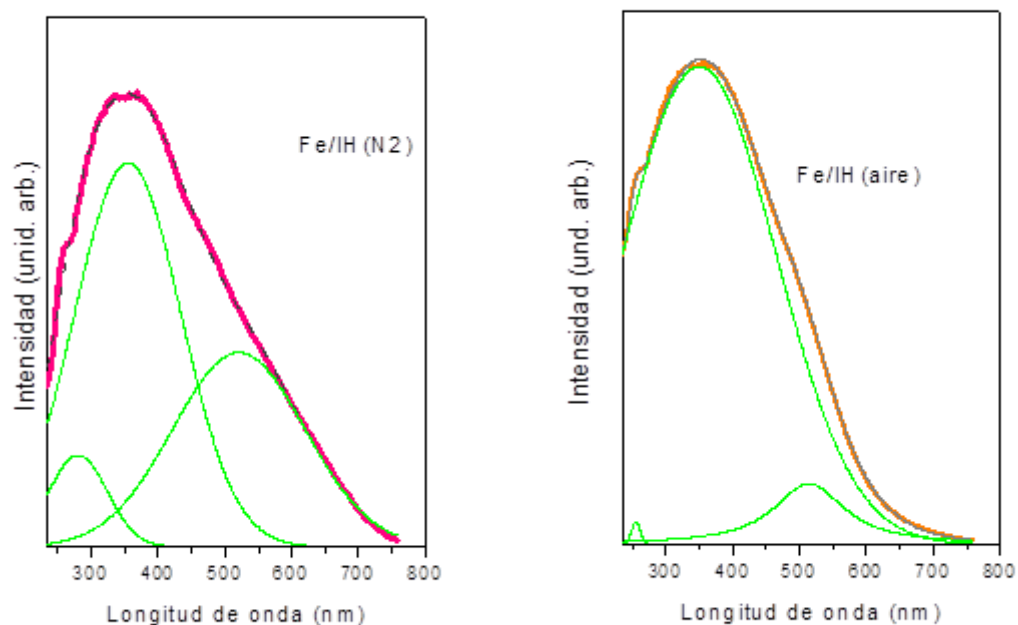


Figura 4. Espectro de UV-Vis RD deconvolucionados de las muestras modificadas

Tabla 2. Composición química y distribución relativa de las especies de Fe presentes en los sólidos sintetizados.

| Distribución de las especies de Fe | | | | | | | |
|------------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------|--|-------------|--------------------------|-------------|
| Muestras | Contenido de Fe (%p/p) | Cation Fe ⁺³ | | Nanoclusters y/o pequeñas nanopartículas | | Nanopartículas de óxidos | |
| | | % área | % p/p de Fe | % área | % p/p de Fe | % área | % p/p de Fe |
| Fe/IH(N ₂) | 8,5 | 7,43 | 0,64 | 56,85 | 4,83 | 35,72 | 3,03 |
| Fe/IH(Aire) | 9,9 | 0,25 | 0.03 | 91,79 | 9,08 | 7,96 | 0,79 |

Debido a que la técnica TPR (Figura 5) es un proceso “bulk”, no todas las partículas están expuestas a hidrógeno al mismo tiempo, convirtiéndose en un medio útil para la detección de las interacciones entre el metal y el soporte [Hao (2006)]. Se sabe que una disminución en el tamaño de las partículas de óxido metálico hace que la reducción sea más rápida debido a una mayor

relación superficie/volumen, aunque al mismo tiempo, estas partículas más pequeñas pueden interactuar más intensamente con el soporte y ralentizar así la reducción. Por lo tanto, la reducibilidad de los materiales sería el resultado de la competencia de estos dos factores. Respecto a los materiales impregnados con óxidos de hierro se espera encontrar en los perfiles de reducción tres picos principales relacionados con los siguientes procesos: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+/2+}$; $\text{Fe}^{3+/2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ [Coq (2000)]. Los mismos pueden observarse para ambas muestras con temperaturas de ~ 380 , ~ 508 , ~ 585 - 637 °C para la muestra Fe/IH(N_2) y de ~ 372 , ~ 501 , ~ 615 °C para la muestra Fe/IH(Aire). Cómo puede observarse la muestra calcinada en N_2 presenta dos consumos de H_2 bien marcados, a diferencia de la calcinada en aire que solo presenta el primero y solo un hombro a mayor temperatura. Este comportamiento vuelve a dar indicios de la presencia de partículas de mayor tamaño en la superficie de la muestra tratada con N_2 que por su tamaño son más fácilmente reducidas. En tanto que la muestra tratada con aire presenta partículas más dispersas que interactúan más fuertemente con el soporte dificultando su reducibilidad [Hayashi (2002)].

Por último, el consumo de hidrógeno a temperaturas superiores a 700 °C se puede atribuir a especies Fe^{3+} aislados en la superficie y que son de difícil reducibilidad. Esta alta temperatura de reducción es indicativa del efecto de apantallamiento del soporte mesoporoso, que protege a las especies más dispersas de Fe^{3+} del ataque de H_2 [Bordiga (1996)].

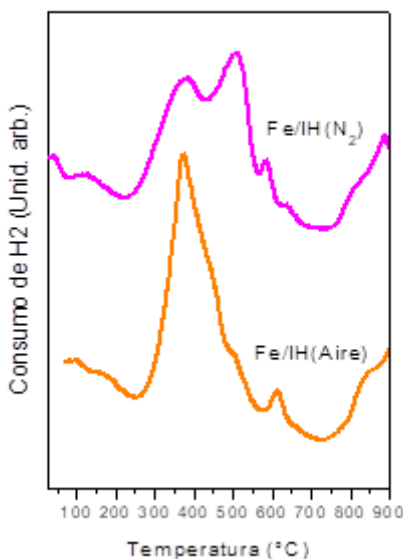


Figura 5. Perfiles de TPR de las muestras modificadas.

4. Conclusiones

Se sintetizaron con éxito materiales SBA-15 modificados con Fe, con una carga teórica del 10%p/p, por impregnación húmeda. Se observó que aquella muestra calcinada en aire a 350°C formó sobre su superficie una mayor cantidad de nanoclusters y pequeñas nanopartículas, con posibilidad de encontrarse dentro de los mesocanales. Mientras que la muestra calcinada en bajo flujo de N_2 formó una mayor cantidad de nanopartículas de óxidos de hierro, con mayor probabilidad de encontrarse en la superficie externa, a expensas de una menor cantidad de

nanoclusters. Se sabe que, distintos tamaños y estructuras cristalinas implican diferentes propiedades catalíticas, magnéticas y adsorbancia que deben ser estudiadas con profundidad.

Referencias

- Bordiga S, Buzzoni R., Geobaldo F, Lamberti C., Giamello E., Zecchina A, Leofanti G, Petrini G., Tozzola G., Vlaic G. (1996) Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods. *J. Catal.* 158, 486-501.
- Coq B., Mauvezin M., Delahay G., Kieger S. (2000) Kinetics and Mechanism of the N₂O Reduction by NH₃ on a Fe-Zeolite-Beta Catalyst. *J. Catal.* 195, 298-303.
- Cuello N., Elías V., Rodriguez Torres C., Crivello M., Oliva M., Eimer G. (2015) Development of iron modified MCM-41 as promising nano-composites with specific magnetic behavior. *Microp. and Mesop. Materials*, 203, 106–115).
- Cuello N., Elías V., Crivello M., Oliva M. (2013) Synthesis, characterization and magnetic behavior of Co/MCM-41 nano-composites. Eimer G., *J. of Solid State Chemistry*, 205, 91–96.
- Chmielarz L., Kustrowski P., Dziembaj R., Cool P., Vansant E. (2006) Catalytic performance of various mesoporous silicas modified with copper or iron oxides introduced by different ways in the selective reduction of NO by ammonia. Synthesis, characterization and magnetic behavior of Co/MCM-41 nano-composites. *Appl. Catal.* 62, 369-380.
- Decyk P, Trejda M., Ziolk M., Kujawa J., Glaszczka K., Bettahar M., Monteverdi S., Mercy M., (2003) Physicochemical and catalytic properties of iron-doped silica—the effect of preparation and pretreatment. *J. Catal.* 219, 146-155.
- De Stefanis A., Kaciulis S., Pandolfi L. (2007) Preparation and characterization of Fe-MCM-41 catalysts employed in the degradation of plastic materials. *Micropor. Mesopor. Mater.* 99, 140-148.
- Elías V., Ferrero G., Oliveira R., Eimer G. (2016) Improved stability in SBA-15 mesoporous materials as catalysts for photo-degradation processes. *Improved stability in SBA-15 Mesoporous materials as catalysts for photo-degradation processes*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 236, 218-227.
- Hayashi H., Chen L., Tago T., Kishida M., Wakabayashi k. (2002) Catalytic properties of Fe/SiO₂ catalysts prepared using microemulsion for CO hydrogenation *Appl. Catal. A* 231, 81-89.
- Hao X., Zhang Y., Wang J., Zhou W, Zhang C, Liu S. (2006) A novel approach to prepare MCM-41 supported CuO catalyst with high metal loading and dispersion. *Micropor. Mesopor. Mater.* 88, 38-47.
- Liu S., Wang Q., Van Der Voort P., Cool P., Vansant E., Jiang M. (2004) Magnetism of iron-containing MCM-41 spheres. *J. Magn. Mater.* 280, 31-36.
- Lu Y., Zheng J., Liu J., Mu J. (2007) Fe-containing mesoporous silicates with macro-lamellar morphology. *Micropor. Mesopor. Mater.* 106, 28-34.