



INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO POSTSÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE SBA-15 IMPREGNADOS CON CLORURO FERROSO

Natalia I. Cuello^{(1)*}, **Verónica R. Elías**⁽¹⁾, **Nicolás Amiune**⁽²⁾, **Gina A. Pecchi**⁽³⁾,
Marcos I. Oliva⁽⁴⁾ y **Griselda A. Eimer**⁽¹⁾

(1) *Centro de Investigación y Tecnología Química (UTN-CONICET) Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina.*

(2) *Facultad de Matemática, Astronomía Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina.*

(3) *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile*

(4) *Instituto de Física Enrique Gaviola (UNC-CONICET), Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina.*

* *Correo Electrónico: nataliaquimica@gmail.com*

Se modificaron materiales del tipo SBA-15 con cloruro ferroso por impregnación húmeda. Luego se estudió la influencia de su posterior calcinación en mufla con atmósfera de aire y bajo flujo de N₂. Sus características estructurales y fisicoquímicas se estudiaron por DRX, isoterma de adsorción de N₂. Mientras que sus propiedades magnéticas se evaluaron midiendo sus ciclos de magnetización y curvas FC-ZFC. Los resultados indican que tanto el tamaño como la naturaleza de las nanoespecies formadas varían según la atmósfera utilizada y por ende sus propiedades se vieron drásticamente modificadas.

Los materiales mesoporosos ordenados del tipo SBA-15 (Santa Barbara Amorphus) de alta regularidad estructural, se obtuvieron por primera vez en los años 90. Estos materiales mesoporosos silíceos 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. En base a lo planteado, se sintetizó SBA-15 siguiendo el método descrito en la literatura empleando el surfactante Pluronic P123 como agente moldeante en condiciones ácidas [1]. Luego, el mismo fue modificado por el método de impregnación húmeda [2] con una carga teórica correspondiente a 10%p/p de Fe utilizando cloruro férrico tetrahidratado (FeCl₂·4H₂O) como precursor metálico y etanol como solvente. Posteriormente el sólido fue separado en dos alícuotas, la primera fue calcinada en aire a 350 °C durante 3 h y la segunda en atmósfera de N₂ a 500°C por 6 h. Los materiales se denominaron Fe/SBA-Aire y Fe/SBA-N₂ en ese orden.

En la Figura 1 se muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte de sílice SBA-15 puro y de los materiales soportados Fe/SBA-Aire y Fe/SBA-N₂. Dichas isotermas 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 luego de la impregnación.

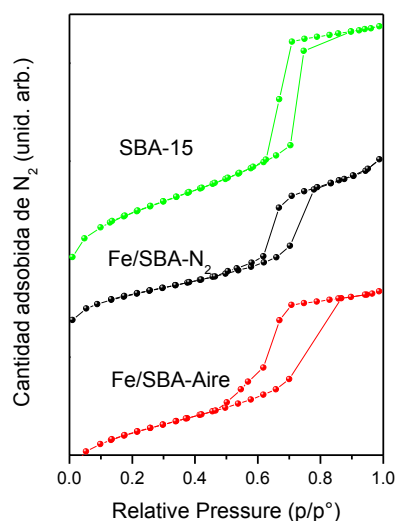


Figura 1: Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras sintetizadas

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 $\sim 25\%$ en el caso de la muestra calcinada en aire y de $\sim 44\%$ para la muestra calcinada en atmosfera de N₂. Esta disminución del área estaría relacionada 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.

muestras	Área ^a (m ² /g)	Dp ^b (nm)	D _p Máximo de curva	V _{TP} ^c (cm ³ g ⁻¹)	Fe ^d %p/p
SBA-15	839	6.4	9.4	1.01	
Fe/SBA-Aire	629	6.0	8.3	0.71	9.7
Fe/SBA-N2	470	6.4	8.0	0.64	9.9

^aMétodo BET, ^bDiámetro de poro promedio por BJH, ^cVolumen Total de Poro por BJH, ^dMétodo de Fenaltrolina.

Tabla 1. Propiedades estructurales de las muestras sintetizadas

En la Figura 2 se exponen los patrones DRX a alto ángulo de todas muestras modificadas observándose en el caso de la muestra Fe/SBA-Aire tres picos intensos alrededor de $\sim 24^\circ$, $\sim 33^\circ$, $\sim 35.5^\circ$ correspondiente a la hematita (α -Fe₂O₃), en tanto que muestra Fe/SBA-N₂, impregnada en atmosfera inerte, evidencia un pico muy intenso alrededor de 35.5° , el cual es típico de los óxidos de hierro, Fe₂O₃ y/o Fe₃O₄ por lo que para éstas muestras se requerirá el uso de otras técnicas para poder identificar la naturaleza cristalina de las nanopartículas de óxido de hierro formadas.

En este caso, podemos dar cuenta de algunas conclusiones acerca de las especies formadas según los comportamientos magnéticos registrados de cada muestra a temperatura ambiente (Figura 3). En la misma se observa notables diferencias entre ambas muestras. Se puede inferir que el óxido de nanopartículas formadas la muestra Fe/SBA-Aire es hematita ya que el mismo es de baja intensidad magnética. La presencia de éste fue verificada por DRX. En cambio, la muestra Fe/SBA-N₂ presenta un comportamiento magnético de mayor intensidad por lo que es evidente la formación de algún óxido de hierro con mayor momento por unidad magnética que la hematita, pudiéndose tratar de magnetita.

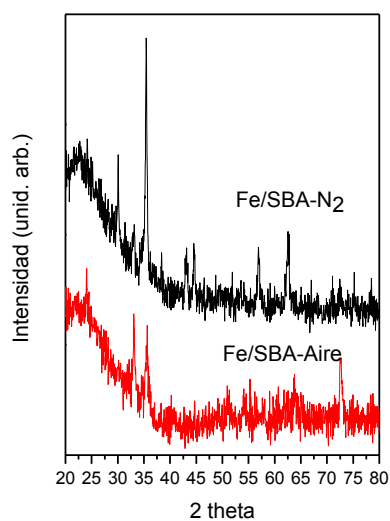


Figura 2: DRX a alto ángulo de las muestras impregnadas con hierro.

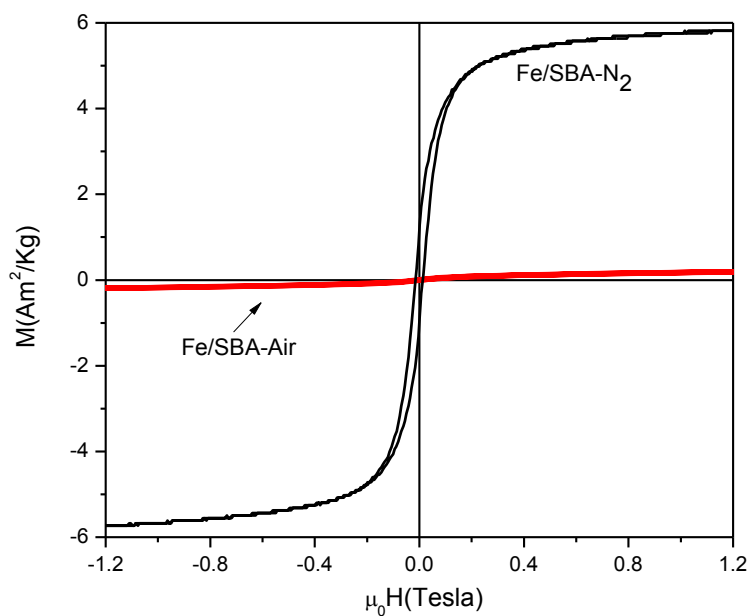


Figura 3: Curva de magnetización de las muestras impregnadas con hierro.

Finalmente, se sintetizó con éxito materiales del tipo SBA-15 modificados con hierro por un método sencillo lograndose intensificar notablemente sus propiedades magnéticas cambiando la atmosfera de calcinación.

Referencias

- [1] V. Elías, G. Ferrero, R. Oliveira, G. Eimer, Improved stability in SBA-15 mesoporous materials as catalysts for photo-degradation processes, *Microporous and Mesoporous Materials* 236 (2016) 218-227.
- [2] N. Cuello, V. Elías, C. Rodriguez Torres, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer; Development of iron modified MCM-41 as promising nano-composites with specific magnetic behavior, *Microporous and Mesoporous Materials* 203 (2015) 106-115.