

# Síntesis y caracterización de óxidos mesoporosos de hierro

## Synthesis and Characterization of Mesoporous Iron Oxides

Presentación: 18/10/2023

### **Emiliano Fornasin**

Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina  
efornasin@utn.frc.edu.ar

### **Natalia Cuello**

Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina  
ncuello@frc.utn.edu.ar

### **Marcos Oliva**

Instituto de Física Enrique Gaviola, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina  
marcos.oliva@unc.edu.ar

### **Griselda Eimer**

Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina  
geimer@frc.utn.edu.ar

### **Verónica Elías**

Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina  
velias@frc.utn.edu.ar

## **Resumen**

En este trabajo se presenta la síntesis de óxidos de hierro mediante la metodología de moldeado duro con fines de ser usados en procesos de fotocatalisis. Luego se procedió a la caracterización de las propiedades estructurales y fisicoquímicas de éstos por medio de DRX (Difracción de rayos X), sortometría, y análisis de composición superficial por medio de XPS (Espectroscopía de Rayos X). Además, se evaluaron sus propiedades magnéticas por medio curvas de magnetización a temperatura ambiente.

Palabras clave: MATERIALES NANO-ESTRUCTURADOS, ÓXIDOS DE HIERRO, ESPECIES MAGNÉTICAS

## **Abstract**

In this work, the synthesis of iron oxides using the hard template methodology is presented, in order to use the solids in photocatalysis processes. Then we proceeded to the characterization of the structural and physicochemical properties of these materials by means of XRD (X-ray diffraction), area and a surface

composition analysis by means of XPS (X-ray Spectroscopy). In addition, the magnetic properties were evaluated obtaining magnetization curves at room temperature.

Keywords: NANO-STRUCTURED MATERIALS, IRON OXIDES, MAGNETIC SPECIES

## Introducción

El interés en las nanotecnologías y materiales a nanoescala, en particular en las nanopartículas magnéticas (NPM), ha crecido recientemente y sus aplicaciones han atraído la atención tanto de la investigación como de las comunidades industriales en los sectores químico, ambiental y médico. Por ejemplo, muchas NPM han mostrado un rendimiento prometedor en la eliminación de contaminantes o en la mitigación de su toxicidad (Dou et al., 2020; Farmany et al., 2016; Roto et al., 2016). En este sentido se ha demostrado su aplicación efectiva en procesos de purificación y tratamiento de aguas por separación con membrana (Al-Hobaib et al., 2016). De igual manera, en el campo de la medicina se han obtenido interesantes resultados, particularmente en las áreas de administración de medicamentos con el objetivo de dirigirlos al sitio afectado mediante un campo magnético externo, con efectos secundarios mínimos y reduciendo dosis a través de una focalización más eficiente. Asimismo, las NPM basadas en especies de hierro, tienen interesantes propiedades redox bajo radiación UVA-Vis que pueden dar lugar a la degradación de una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en fuentes de agua contaminada, tales como los solventes fenólicos, los cuales pueden ser transformados en sustancias menos dañinas (Xu & Wang, 2012).

## Desarrollo

Los precursores de hierro que se usaron fueron nitrato férrico nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y acetilacetonato férrico  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ . La matriz a impregnar fue la sílice SBA-15 y se usaron como solventes etilenglicol (EG) y etanol (ET). Para eliminar la sílice, se usó una solución 2 M de hidróxido de sodio (NaOH) como agente de disgregación de la matriz. Para el lavado y neutralización, se usó agua destilada y alcohol etílico al 96 % v/v.

El procedimiento consistió en una impregnación bajo agitación por 24 h de la matriz de sílice mesoporosa SBA-15 manteniéndola en contacto con una solución de la fuente de hierro correspondiente en uno de los solventes seleccionados (EG o ET). Posteriormente se procedió a un secado a 65 °C por 24 h y a una calcinación de 5 h a 250 °C con una rampa de 1 °C/min. Los sólidos obtenidos se sometieron a una segunda impregnación con las mismas cantidades de precursor y solvente. Luego, se procedió a una calcinación de 2 etapas continuas: la primera donde se aplicó una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar los 250°C y manteniendo esa temperatura por 5 h; seguida de una segunda etapa donde aplicando una rampa de 1 °C/min la temperatura se elevó a 600 °C y se mantuvo la misma por 6 h. Posteriormente, se pasó a la etapa de eliminación del molde silíceo SBA-15. Para esto el material calcinado fue incorporado a una solución 2M de NaOH y se lo dejó bajo agitación a 55°C por 24 h. El material obtenido se lavó con agua destilada y alcohol etílico, centrifugando hasta alcanzar un pH=7. Finalmente se secó a 65 °C por 24 h.

Se sintetizaron 3 muestras de óxidos mesoporosos de hierro, los cuales se nombraron como sigue: Fe(1)/EG, Fe(1)/ET y Fe(2)/ET1, donde 1 indica que se usó  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 2 que se usó  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  como precursores de Fe, y ET o EG indican el solvente empleado. En la etapa de lavado de la muestra Fe(1)/EG, hubo dificultad para separar las partículas generadas, por lo que se optó por el uso de etanol como solvente en las demás síntesis, lo cual resultó en una mejor separación de partículas.

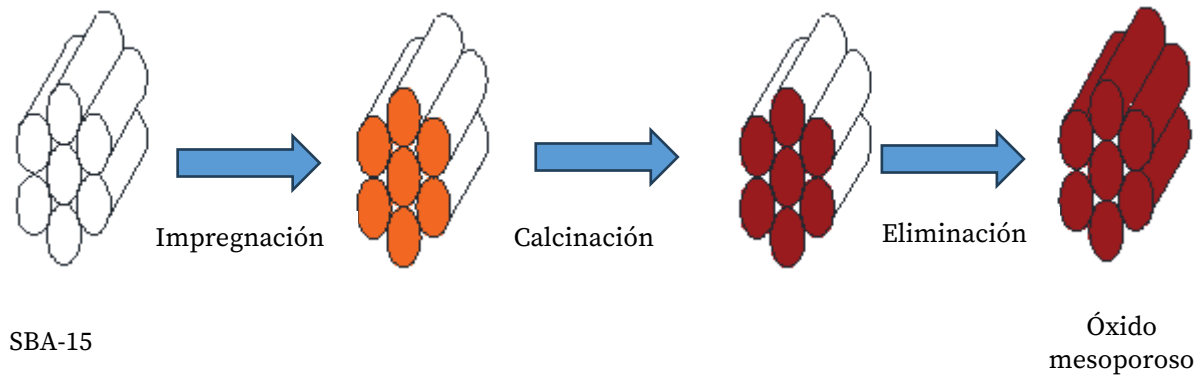


Figura 1: procedimiento

## Resultados

Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) con un equipo Panalytical X'pert Pro y los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 1. Se observa para todos los materiales picos que corresponden a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en los ángulos 24, 33, 35, 40, 50, 54, 57, 62, 64, 72, 75 (Can et al., 2012; Zainuri, 2017). Asimismo, la muestra Fe(2)/ET presenta picos pertenecientes a la fase maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Can et al., 2012) en los ángulos 30 y 43, además de los pertenecientes a la fase hematita mencionados anteriormente, indicando que este material se compone de una mezcla de ambas fases.

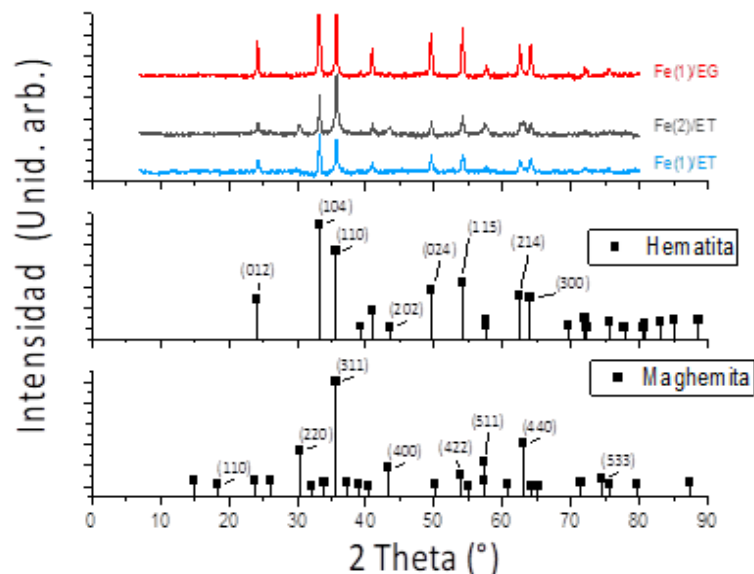


Figura 2: Difractogramas DRX

En las curvas correspondientes al análisis por espectroscopía de rayos X (XPS) (Figura 2), obtenidas utilizando un equipo Thermo scientific K-alfa, se observan los picos de los fotoelectrones Fe 2p que aparecieron a 710,5 eV y 724,2 eV con un pico satélite en 718,8 eV, siendo la separación del doblete 2p de 13,7 eV (Solsona et al., 2016). Estas características corresponden al  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

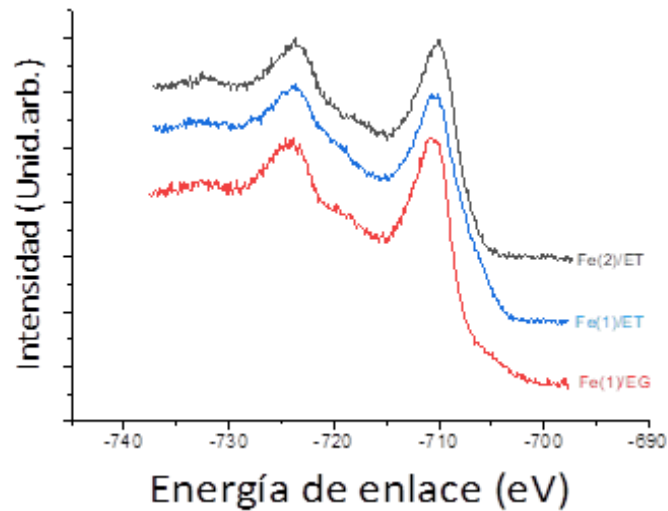


Figura 3: Espectros XPS

En las curvas de magnetización (Figura 3), obtenidas utilizando un equipo VSM LakeShore 7300, se observa que todas las muestras presentan baja coercitividad (alrededor de  $7 \cdot 10^{-4}$  T) pudiendo considerarse como magnéticamente blandas. Por su parte, la curva de magnetización del material Fe(2)/ET presenta el mayor momento de saturación ( $M_s \approx 28,62$  Am<sup>2</sup>/Kg), seguida de la curva de Fe(1)/EG ( $M_s \approx 5,06$  Am<sup>2</sup>/Kg), y por último, la curva de Fe(1)/ET ( $M_s \approx 2,58$  Am<sup>2</sup>/Kg). El mayor valor de momento de saturación de Fe(2)/ET se debe a la presencia de la fase maghemita, como fue evidenciado en el análisis DRX. Aunque el hierro tiene propiedades ferromagnéticas, las diferentes formas de óxido de hierro no presentan las mismas características magnéticas.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta comportamiento ferrimagnético mientras que  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibe un comportamiento antiferromagnético cantedo debido a sus diferentes ordenamientos estructurales (Randrianantoandro et al., 2001)

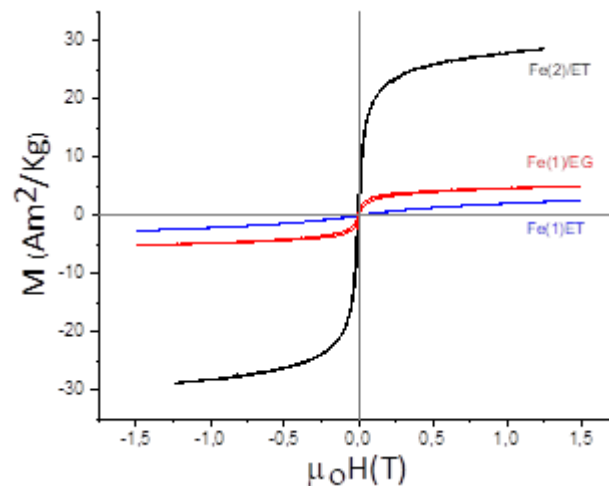


Figura 4: Curvas de magnetización de los materiales sintetizados

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> determinaron con un sortómetro ASAP 2020 plus. Estas son del tipo IV que corresponde a los materiales mesoporosos con un ciclo de histéresis H3 (Figura 5)(Thommes et al., 2015). Los óxidos presentan mesoporos con diámetros de 20 a 25 nm (Tabla 1), mientras que la sílice SBA-15 tiene mesoporos de alrededor de 5 nm con un ciclo H1.

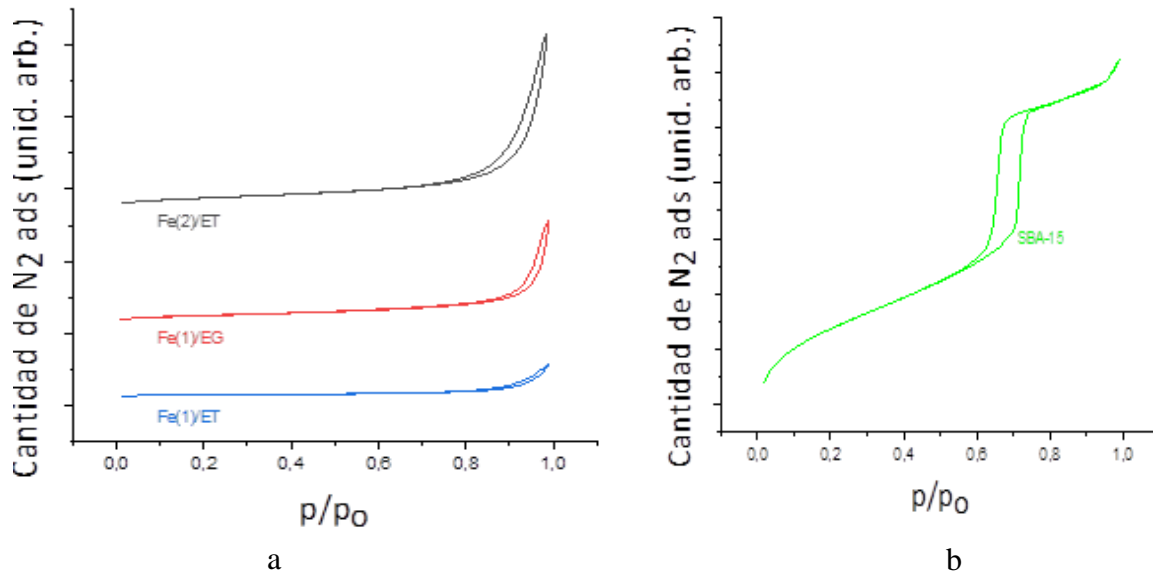


Figura 5: Isothermas de adsorción a) Óxidos mesoporosos b) SBA-15

Muestra	Área BET m <sup>2</sup> /g
Fe/EG1	46,2
Fe/ET1	11,7
FeAcAc/ET1	72,8
SBA-15	656,4

Tabla 1: parámetros texturales de los materiales sintetizados

Los resultados sugieren que al usar  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ , la presencia del contraíón orgánico de mayor tamaño estaría influyendo marcadamente en el desarrollo de las fases cristalinas de los óxidos formados, así como en el área específica.

## Conclusiones

Se sintetizaron con éxito óxidos mesoporosos de hierro. Cuando se usó nitrato férrico (Fe(1)/EG y Fe(1)/ET) la fase predominante que se formó fue hematita. En tanto que al utilizar acetilacetato férrico como precursor (Fe(2)/ET1) resultó en la presencia de una mezcla de fases (hematita y maghemita), siendo la presencia de esta última fase la responsable de que esta muestra presentara el mayor momento magnético observado.

## Referencias

- Al-Hobaib, A. S., Al-Sheetan, K. M., & El Mir, L. (2016). Effect of iron oxide nanoparticles on the performance of polyamide membrane for ground water purification. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 107–110. doi: 10.1016/j.mssp.2015.08.004
- Can, M. M., Coşkun, M., & Firat, T. (2012). A comparative study of nanosized iron oxide particles; Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), using ferromagnetic resonance. *Journal of Alloys and Compounds*, 542, 241–247. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.091
- Dou, R., Cheng, H., Ma, J., & Komarneni, S. (2020). Manganese doped magnetic cobalt ferrite nanoparticles for dye degradation via a novel heterogeneous chemical catalysis. *Materials Chemistry and Physics*, 240. doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122181

Farmany, A., Mortazavi, S. S., & Mahdavi, H. (2016). Ultrasound-assisted synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core/shell with enhanced adsorption capacity for diazinon removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 75–80. doi: 10.1016/j.jmmm.2016.04.007

Randrianantoandro, N., Mercier, A. M., Hervieu, M., & Grenèche, J. M. (2001). Direct phase transformation from hematite to maghemite during high energy ball milling. *Materials Letters*, 47(3), 150–158. doi: 10.1016/S0167-577X(00)00227-5

Roto, R., Yusran, Y., & Kuncaka, A. (2016). Magnetic adsorbent of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption. *Applied Surface Science*, 377, 30–36. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.099

Solsona, B., García, T., Sanchis, R., Soriano, M. D., Moreno, M., Rodríguez-Castellón, E., Agouram, S., Dejoz, A., & López Nieto, J. M. (2016). Total oxidation of VOCs on mesoporous iron oxide catalysts: Soft chemistry route versus hard template method. *Chemical Engineering Journal*, 290, 273–281. doi: 10.1016/J.CEJ.2015.12.109

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. doi: 10.1039/C5PY00000A

Xu, L., & Wang, J. (2012). Magnetic nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite as an efficient fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol. *Environmental Science and Technology*, 46(18), 10145–10153. doi: 10.1021/es300303f