

Diferencias en la formación de especies Fe_xO_y sobre dos matrices de H-ZSM-5

Differences in the formation of Fe_xO_y species on two H-ZSM-5 matrices

Presentación: 6-7/10/20206

Doctorando:

Ariel José Vinuesa

Centro de Investigación y Tecnología Química, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina
arielvinuesa@gmail.com

Director/es:

Clara Saux

Co-director/es:

María Soledad Renzini

Resumen

Se determinaron diferentes interacciones entre las especies de Fe_xO_y nucleantes y dos soportes zeolíticos. A partir de una síntesis hidrotermal de nanopartículas de hematita, se obtuvieron dos catalizadores zeolíticos con actividades diferentes en la reacción de degradación Foto-Fenton de un colorante azoico. El catalizador sintetizado con una zeolita con porosidad jerarquizada mostró mayor actividad catalítica que las nanopartículas aisladas y que el catalizador zeolítico microporoso. Este incremento en actividad se atribuye a la presencia de Al octaédrico en su estructura, el cual actuaría como sitio de nucleación, dando lugar a un mayor número de cristales de hematita mucho más pequeños. Los materiales se caracterizaron por XRD, DRS-UV vis, TPR, FT-IR, NMR, SEM, EDS, TEM e isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

Palabras clave: Cristalización, Epitaxial, Hematita, Nanopartículas, Zeolita.

Abstract

Different interactions between the nucleating Fe_xO_y species and two zeolitic supports were determined. Based on a hydrothermal synthesis of nano hæmatite, two zeolitic catalysts with different activities in a Photo-Fenton reaction were obtained. The higher activity of the catalyst synthesized with a hierarchical zeolite is attributed to the presence of octahedral Al that act as a nucleation site and give rise to a greater number of much smaller hæmatite crystals. The materials were thoroughly characterized by XRD, DRS-UV vis, TPR, FIT-IR, NMR, SEM, EDS, TEM and N_2 adsorption-desorption isotherms.

Keywords: Crystallization, Epitaxial, Hematite, Nanoparticles, Zeolite

Introducción

El desarrollo de catalizadores capaces de dar respuesta a algunos de los desafíos que nos enfrenta la contaminación ambiental es de vital importancia e interés para la comunidad. Las zeolitas, catalizadores microporosos tradicionalmente utilizados en la industria petrolera, son un gran punto de partida para el desarrollo de nuevos materiales. Sus estructuras son resistentes química y térmicamente, han sido ampliamente estudiadas y se dispone de numerosas técnicas para incorporar otras especies activas como por

ejemplo, impregnación por vía húmeda, intercambio iónico y deposición química en fase vapor por nombrar algunos.

El desarrollo de catalizadores zeolíticos con Fe como fase activa no es nuevo. Bordiga, Berlier, Maturano, Zecchina, Pérez-Ramírez, son solo algunos de los exponentes de los grupos de investigación más destacados en el desarrollo de este tipo de materiales, generalmente empleado para la reducción de NO_xs. A pesar del extenso estudio por parte de estos grupos, todavía existen interrogantes con respecto a la formación y caracterización de la fase activa, su estabilidad y actividad catalítica. Comprender el mecanismo de formación de las especies activas de catalizador es de fundamental importancia para mejorar su formulación. En esta línea, el enfoque del presente trabajo es determinar la influencia del soporte en la vía de formación de las especies de hierro en Fe-ZSM-5 preparadas con dos matrices zeolíticas diferentes.

Desarrollo

Experimental

Materiales

Las nanopartículas de hematita se sintetizaron con FeCl₃·6H₂O (Anhedra, 97%); NaOH (proanálisis, 97%, Ciccarelli); ácido acético glacial (p.a, 99,7%, Biopack); etanol absoluto (99,5%, pro análisis, Ciccarelli) y agua ultrapura obtenida de un equipo Osmoion.

Para la síntesis de zeolitas: aluminato de sodio (NaAlO₂, Strem Chemical); tetraetilortosilicato (TEOS, Fluka); hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, solución al 20% en agua, Fluka) y almidón soluble (Anedra) como agentes plantilla.

Síntesis

Se empleó la técnica de Yubao Zhao et al. (2013) para la síntesis de dodecaedros truncados de α-Fe₂O₃ con el fin de obtener nanopartículas de hematita (NH). El procedimiento consistió en una síntesis hidrotermal de un gel con una composición final de FeCl₃ 5,2 mM, NaOH 0,07 M y ácido acético 0,63 M. La mezcla se llevó a una estufa a 180°C durante 10 horas en un autoclave revestido con Teflón. Las nanopartículas resultantes se lavaron luego con agua destilada y etanol hasta pH neutro y se separaron por decantación. El precipitado se secó en un horno a 140 ° C.

Para mejorar la dispersión de las nanopartículas y su reutilización después de la reacción, se emplearon dos matrices zeolíticas diferentes como soportes. Las zeolitas microporosas ZSM-5 fueron sintetizadas por el protocolo previamente informado por nuestro grupo (Saux, 2014). La forma protónica de la zeolita se obtuvo después de un intercambio de amonio seguido de un tratamiento de desorción en flujo de N₂ y una posterior calcinación a 500°C.

Teniendo en cuenta las limitaciones estéricas que los canales microporosos podrían representar para determinadas reacciones, se generó mesoporosidad adicional en estos materiales mediante agentes porógenos naturales. Se obtuvo una matriz ZSM-5 con porosidad jerarquizada empleando el método hidrotermal utilizado para la zeolita microporosa, pero con la incorporación de almidón soluble en el gel de síntesis. A partir de ahora, usaremos la letra Z para referirnos a la matriz microporosa y ZA a la que tiene porosidad añadida.

Como afirman Xu et al. (Xu, 2020), las nanopartículas están cargadas. Teniendo en cuenta que las zeolitas tienen muchos grupos funcionales diferentes a lo largo de su superficie, el NH puede incorporarse en ellas mediante una combinación de interacciones de grupos funcionales y electrostáticas. Nuestro método para obtener las nanopartículas soportadas consistió en incorporar cada matriz zeolítica al gel de síntesis de NH en el paso final, 10 min antes de ser vertida en el autoclave. A partir de aquí, el proceso siguió los mismos pasos del protocolo estándar para la síntesis de NH.

Caracterización de materiales

Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) en un dispositivo Philips PW 3020 que emplea radiación CuKα de una longitud de onda de 0,15418 nm entre 2θ = 5-60 °, a intervalos de 0,1° y una velocidad de 2° por minuto. La superficie de los materiales se determinó mediante el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un instrumento Pulse Chemisorb 270 Micromeritics con absorción de N₂ a 77K. También se caracterizaron por espectroscopia de reflectancia difusa UV visible (DRS UV- Vis), utilizando un espectrofotómetro JASCO V 650, equipado con una esfera integrada, en el rango de 200-900 nm. Se realizaron micrografías electrónicas de barrido (SEM) y espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS) en un dispositivo Carl Zeiss NTS SUPRA 40 SEM en soportes de muestras de silicio no metalizado. TEM de alta

resolución (HRTEM) se realizó utilizando un microscopio de pistola de emisión de campo Tecnai G2-F30 con una lente super-twin. El análisis de reducción de temperatura programada (TPR) se realizó en un dispositivo Pulse Chemisorb 2720 Micromeritics; se calentaron muestras de 50 mg a una velocidad de 10 K / min de 473 a 1173 K en presencia de H₂ (5% H₂ / N₂).

La composición elemental se determinó mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en un equipo ICP-OPTIMA 2100.DV. Perkin Elmer, después de la digestión de las muestras en microondas. Para determinar las propiedades texturales de los materiales, se llevaron a cabo isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics ASAP 2000 que opera a 77K.

Resultados

XRD

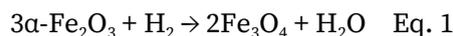
Los patrones de difracción de rayos X de ambas muestras muestran las reflexiones características ($2\theta = 7, 9, 23$ y 24°) de los materiales de soporte parentales, H-ZSM-5. Esta observación indica que los tratamientos hidrotermales usados para sintetizar NH en las zeolitas no alteraron su estructura cristalina. Sin embargo, es posible observar un incremento de intensidad en los ángulos correspondientes a las reflexiones características de α -Fe₂O₃ en el patrón Z-Fe. Esas señales no se identificaron en ZA-Fe, lo que indica que las partículas de NH son más pequeñas y podrían estar muy dispersas en la superficie de la zeolita.

²⁷Al MAS NMR

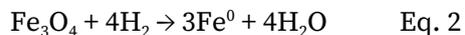
Se realizaron espectroscopías ²⁷Al NMR en ambos soportes zeolíticos de partida con el fin de evaluar la integridad de la estructura. Esta técnica puede proporcionar información precisa sobre el entorno y, por tanto, la coordinación de los átomos de Al en la red. Z mostró solo una banda clara a 54 ppm atribuible a Al en coordinación tetraédrica; se puede asumir que el Al en esta muestra está completamente integrado en la red de zeolita. Sin embargo, una señal a 0 ppm, que se asigna a Al en coordinación octaédrica, se identificó claramente en las muestras de ZA; es decir, Al extra-red no incorporado a la estructura zeolítica. Se puede esperar la presencia de Al en esta coordinación en esta síntesis, ya que se utilizó una plantilla adicional para dar porosidad extra a este material. El almidón puede obstaculizar la incorporación total del Al durante la síntesis o podría haber causado más defectos de red. Luego, durante la calcinación para eliminar las plantillas, algunos átomos de Al de estas áreas menos cristalinas podrían formar clusters de óxidos fuera de la matriz zeolítica.

H₂-TPR

Los perfiles de reducción de H₂ están representados en la Figura 1. Se observaron marcadas diferencias entre las muestras de ZA-Fe y Z-Fe. Para comprender mejor estas diferencias, se evaluó una mezcla mecánica compuesta por 7,8% de α -Fe₂O₃ y 92,2% de Z en las mismas condiciones. En esta muestra (Z- α -Fe₂O₃) se observan dos señales de reducción que se han reportado ampliamente en la literatura con algunas variaciones debido a diferentes velocidades de calentamiento, tamaño de muestra y composición de gas reductor. La primera señal a 650 K podría asignarse a la reducción de hematita a magnetita, según Eq. 1:



La segunda señal representa la reducción completa del hierro de la magnetita, según la ecuación. 2:



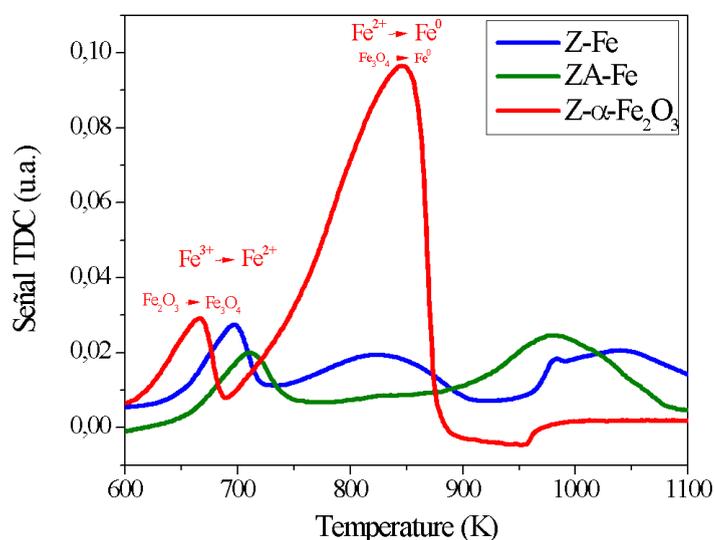


Figura 1: Perfiles de reducción a temperatura controlada, TPR. (Rojo) Mezcla mecánica de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y H-ZSM-5, Z- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Verde) Nanopartículas de hematita sintetizadas sobre zeolita con porosidad jerarquizada, ZA-Fe. (Azul) Nanopartículas de hematita sintetizadas sobre matriz microporosa de H-ZSM-5, Z-Fe.

Según Lin et al. (2003) (a partir de las ecuaciones 1 y 2), la relación entre el área del primer pico y la del segundo en los perfiles de TPR debe ser 1: 8 para asegurarse de que se haya completado el proceso de reducción. Tal relación implica un valor teórico del 11% del consumo de hidrógeno para la primera etapa y del 89% para la segunda. Nuestros resultados para Z- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son 9% y 91%, respectivamente. Las muestras Z-Fe y ZA-Fe no produjeron las mismas señales, lo que indica que las especies de hierro formadas durante la síntesis difieren con respecto a Z- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y además entre sí. La señal asociada a la ecuación 1 se desplaza a temperaturas más altas en las muestras zeolíticas. Esto puede indicar que la fuerza de la interacción entre el óxido de hierro y el soporte es más fuerte cuando el óxido es sintetizado sobre el soporte en vez de mezclado mecánicamente. Además, este desplazamiento puede dar una idea de la ubicación de las nanopartículas formadas, ya que puede señalar una accesibilidad reducida del gas reductor a esta fase. Las nanopartículas de hierro son más resistentes a la reducción cuando están soportadas sobre la zeolita, particularmente en ZA-Fe. La primera señal se desplaza casi 50K hacia temperaturas más altas para ZA-Fe, con respecto a la de Z- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Alrededor de 823 K, Z-Fe muestra un pico que está ausente en ZA-Fe. Se ha informado que la reducción del hierro en la posición extrared como entidades de Fe^{3+} compensadoras de carga ocurre a esta temperatura (Meloni, 2003; Zuo & Klemm, 2019). Finalmente, se observa un pico a 980 K en ambos materiales zeolíticos que ha sido reportado en materiales que contienen hierro isomórficamente enlazado en la red tetraédrica que conforma este tipo de estructuras (Meloni, 2003; Bordiga, 1996).

DRS UV-Vis

Los espectros DRS UV-Vis medidos se convirtieron a la función Kubelka-Munk y se representan frente a la longitud de onda en la Figura 2. Los mismos se han dividido en tres secciones correspondientes a tres grados diferentes de agregación de las especies de hierro (Kumar, 2004; Pérez-Ramírez, 2004). Hasta 280 nm, las bandas corresponden a iones Fe^{3+} aislados. Entre 280 y 450 nm, las bandas se asocian con pequeñas especies oligonucleares de óxido de hierro $\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$, mientras que en longitudes superiores a 450 nm aparecen las bandas características de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en masa (Pérez-Ramírez, 2004). ZA-Fe tiene la contribución más baja de la fracción correspondiente a grandes agregados de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de todas las muestras. Esto se puede esperar ya que las imágenes SEM de ZA-Fe no muestran evidencia de formación de aglomerados de óxido, ni las reflexiones características de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en su patrón DRX. El incremento constante en la absorbancia UV-Vis después de cada uso de este material es digno de mención. Esto sugiere la presencia de una proporción significativa de Fe^{2+} en él, que es invisible en UV-Vis y podría oxidarse después de cada reacción, contribuyendo así a aumentar la intensidad de los espectros. La presencia de Fe^{2+} se ha asignado a la autorreducción de Fe^{3+} en la red zeolítica, formación de pequeños grupos de Fe_3O_4 (Marturano, 2001) y especies de hierro binuclear (Dubkov, 2002; Zuo, 2019).

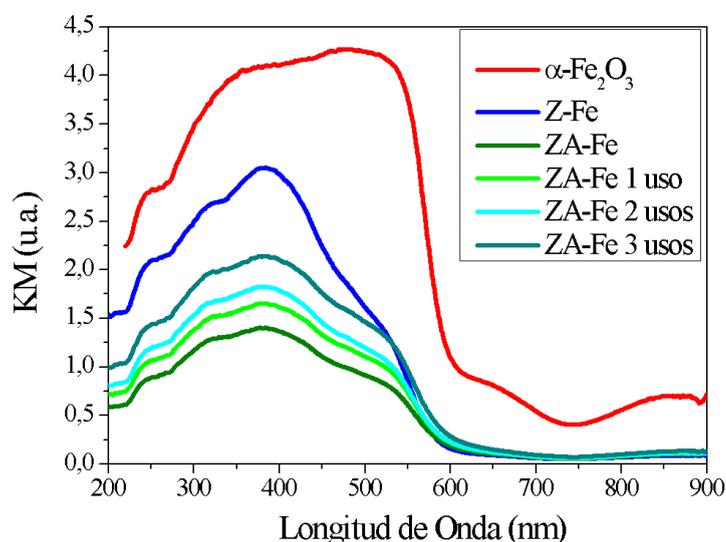


Figura 2: Espectros de DRS UV-Vis (Rojo) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (Tonos de verde) ZA-Fe fresca y luego de tres usos en la degradación Foto-Fenton de naranja de metilo. (Azul) Z-Fe.

Microscopia

Las micrografías se utilizaron para evaluar el hábito cristalino del NH. La síntesis, siguiendo el procedimiento de Zhao (2013), produjo nanopartículas dodecaédricas como se esperaba (Figura 3, A). Estas nanopartículas muestran una actividad foto-Fenton mejorada atribuida a una mayor densidad de cationes de Fe expuestos en su faceta {1012}. Por otro lado, las dos zeolitas muestran diferencias en el tamaño de los cristales y un ligero cambio en la morfología. Los cristales Z son casi el doble de grandes que los ZA. Ambas matrices muestran cierto nivel de agregación e intercrecimiento.

La distribución del tamaño de NH se midió con el software ImageJ utilizando imágenes de SEM con un campo de aumento de 100 K, comprendiendo 100 partículas igualmente iluminadas. El diámetro medio del NH fue de $54,02 \pm 6,6$ nm con una polidispersidad del 12,3%. Un análisis similar en Z-Fe indica que las nanopartículas formadas en esta síntesis son ligeramente más grandes, $66,25 \pm 8,6$ nm con una polidispersidad del 13,02% (Figura 3, B). Además, podemos ver que la forma del dodecaedro truncado de las nanopartículas está al menos distorsionada; parecen ser menos facetadas y tener una forma más laminar. En el caso de ZA-Fe, no se observan cambios en la superficie. Estos datos concuerdan con lo observado en los patrones de difracción de rayos X; en Z-Fe los reflejos correspondientes a la hematita son claramente distinguibles, no así en ZA-Fe. Sin embargo, con HRTEM (Figura 3, C) sí podemos observar los cristales formados en ZA-Fe.

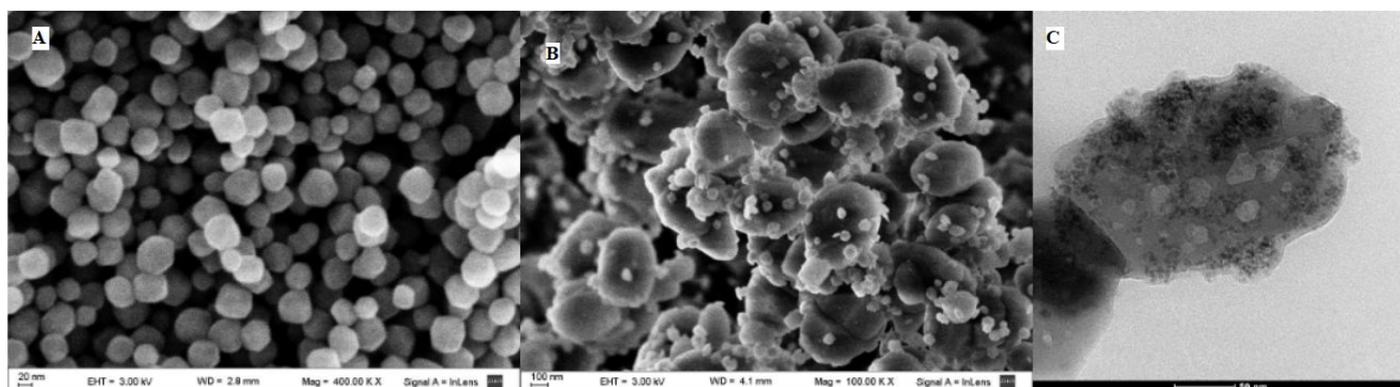


Figura 3: A: SEM de NH. B: SEM de Z-Fe. C: HRTEM de ZA-Fe.

Conclusiones

Los resultados de la caracterización evidencian las diferencias en las dos matrices zeolíticas, siendo la presencia de Al extra-red y el tamaño del cristal las más notables. Maturano (2001) y Berlier et al. (2002) han

estudiado en profundidad las zeolitas Fe-ZSM-5. Aunque el procedimiento para la incorporación de Fe es muy diferente (deposición química en fase vapor en ambos casos), ambos llegaron a la conclusión de que el Al en la red puede influir en las especies de Fe que se encuentran en los catalizadores resultantes. Maturano (2001) sugirió que la presencia de especies binucleares de hidr(oxo) Fe podría depender de la naturaleza del Al en la matriz zeolítica. Dado que los óxidos de Al y Fe tienen la estructura de corindón con una celda unitaria hexagonal y sus parámetros de red son cercanos, se podría esperar un crecimiento epitaxial promovido por el Al extra-red (Li, 2012). La existencia de este tipo de Al en ZA podría explicar la aparición de cristales mucho más pequeños de lo previsto por la síntesis. El Al octaédricamente coordinado podría actuar como un sitio de nucleación para las nanopartículas de Fe₂O₃ incipientes, generando así un mayor número de pequeños cristales.

Referencias

- Berlier, G., Spoto, G., Bordiga, S., Ricchiardi, G., Fiscaro, P., Zecchina, A., ... & Lamberti, C. (2002). Evolution of extraframework iron species in Fe silicalite: 1. Effect of Fe content, activation temperature, and interaction with redox agents. *Journal of Catalysis*, 208(1), 64-82.
- Bordiga, S., Buzzoni, R., Geobaldo, F., Lamberti, C., Giamello, E., Zecchina, A., ... & Vlaic, G. (1996). Structure and Reactivity of Framework and Extra-framework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods. *Journal of Catalysis*, 158(2), 486-501.
- Dubkov, K. A., Ovanesyan, N. S., Shteinman, A. A., Starokon, E. V., & Panov, G. I. (2002). Evolution of iron states and formation of α -sites upon activation of FeZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis*, 207(2), 341-352.
- Kumar, M. S., Schwidder, M., Grünert, W., & Brückner, A. (2004). On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNOx catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. *Journal of catalysis*, 227(2), 384-397.
- Li, S., Qin, G. W., & Zuo, L. (2012). Epitaxial growth of α -Fe₂O₃ thin films on c-plane sapphire substrate by hydrothermal method. In *Materials Science Forum* (Vol. 702, pp. 999-1002). Trans Tech Publications Ltd.
- Lin, H. Y., Chen, Y. W., & Li, C. (2003). The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. *Thermochimica Acta*, 400(1-2), 61-67.
- Maturano, P., Drozdová, L., Pirngruber, G. D., Kogelbauer, A., & Prins, R. (2001). The mechanism of formation of the Fe species in Fe/ZSM-5 prepared by CVD. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(24), 5585-5595.
- Meloni, D., Monaci, R., Solinas, V., Berlier, G., Bordiga, S., Rossetti, I., ... & Forni, L. (2003). Activity and deactivation of Fe-MFI catalysts for benzene hydroxylation to phenol by N₂O. *Journal of Catalysis*, 214(2), 169-178.
- Pérez-Ramírez, J., Kumar, M. S., & Brückner, A. (2004). Reduction of N₂O with CO over FeMFI zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior. *Journal of Catalysis*, 223(1), 13-27.
- Saux, C., Renzini, M. S., Gomez, S., & Pierella, L. B. (2014). Greener method to obtain a key intermediate of vitamin e over cu-zsm-5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(28), 11276-11283.
- Xu, Q., Li, W., Ma, L., Cao, D., Owens, G., & Chen, Z. (2020). Simultaneous removal of ammonia and phosphate using green synthesized iron oxide nanoparticles dispersed onto zeolite. *Science of The Total Environment*, 703, 135002.
- Zhao, Y., Pan, F., Li, H., Niu, T., Xu, G., & Chen, W. (2013). Facile synthesis of uniform α -Fe₂O₃ crystals and their facet-dependent catalytic performance in the photo-Fenton reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(24), 7242-7246.
- Zuo, H., & Klemm, E. (2019). Selective oxidation of methane with H₂O₂ over Fe-silicalite-1: An investigation of the influence of crystal sizes, calcination temperatures and acidities. *Applied Catalysis A: General*, 583, 117121.