


Incorporación del óxido de hierro en alúmina por el método de precipitación

Vite Palacios Salma Lizeth, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, García Viquez Andy Eliu, Mugica-Álvarez Violeta, Torres-Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

*Autor para correspondencia: gam@azc.uam.mx

ORCID : 0000-0002-4699-1087

Recibido:

15/mayo/2023

Aceptado:

30/octubre/2023

Palabras clave:

Óxido de hierro,
catalizador soportado,
alúmina

Keywords:

Iron oxide,
supported catalyst,
alumina

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta el estudio de la síntesis de catalizadores heterogéneos con óxido de hierro y soportados en dos diferentes tipos de alúmina. Se empleó el método de síntesis por precipitación con dos diferentes agentes precipitantes: urea e hidróxido de amonio sobre dos soportes de alúmina comercial con morfologías y diferentes tamaños de partícula, con el fin de identificar la mejor superficie para soportar el óxido metálico. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por técnicas convencionales. Se concluyó que después de emplear diferentes métodos de incorporación del Fe en alúmina y con base a los resultados de caracterización se determinó que el mejor método es el de precipitación usando como agente precipitante la urea, dado que permitió tener un mayor porcentaje de hierro impregnado en el soporte manteniendo la estructura cristalina del soporte y además una buena distribución del óxido de hierro en fase hematita sobre la alúmina.

ABSTRACT

This research work presents the synthesis of heterogeneous catalysts with iron oxide and supported on two different types of alumina. The precipitation synthesis method was used with two different precipitating agents: urea and ammonium hydroxide on two commercial alumina supports with different morphologies and particle sizes, in order to identify the best surface to support the metal oxide. The catalysts obtained were characterized by conventional techniques. It was concluded that after using different methods for incorporating Fe into alumina and based on the characterization results, it was determined that the best method is precipitation using urea as a precipitating agent, since it allowed having a higher percentage of iron impregnated in the support maintaining the crystalline structure of the support and also a good distribution of the iron oxide in the hematite phase on the alumina.

Introducción

Los catalizadores soportados de óxidos metálicos se utilizan ampliamente en las industrias de petróleo, de químicos, y de control de la contaminación. Sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas son altamente influenciadas por varios factores tales como la cantidad y la naturaleza de los óxidos metálicos, los métodos de preparación, el pH de la solución de impregnación y la temperatura de secado y calcinación (Yassir et al., 2007).

Un soporte catalítico debe poseer además de alta área superficial, estabilidad térmica y química (dentro de un intervalo dado de temperatura) y resistencia mecánica (Di Prinzi & NG Lee, 2008), por lo anterior, la alúmina (Al_2O_3) es un sólido comúnmente empleado como soporte para la síntesis de catalizadores que en combinación con diversos metales permite la formación de catalizadores eficientes. El óxido de aluminio (Al_2O_3) es un óxido altamente refractario, presenta temperaturas de fusión de 2400°C , es insoluble en agua y solo se disuelve lentamente con en ácidos y bases con calentamiento debido a su carácter anfotérico. La alúmina ocurre en una variedad de formas, presenta dureza de 9 en la escala de dureza de Mohs (Bertrand et al., 2003).

Por otra parte, la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro se ha desarrollado intensamente, no solo por su interés científico fundamental, sino también por sus múltiples aplicaciones tecnológicas, dentro de las cuales destacan aplicaciones medio ambientales como remediación y tratamientos de agua mediante eliminación de contaminantes (Escobaro et al, 2019). De esta manera gracias a sus propiedades fisicoquímicas como su gran área superficial, baja toxicidad, facilidad de síntesis y viabilidad económica, hace que la síntesis de los catalizadores a base de óxidos de hierro sea un procedimiento simple, ambientalmente amigable, económico y prometedor para aplicaciones tanto en la industria química como farmacéutica (Escobaro et al, 2019).

Para la síntesis de catalizadores metálicos existe una amplia variedad de métodos entre los que destacan la impregnación por humedad incipiente y el método de precipitación, siendo este último el utilizado en este proyecto. El método de agente precipitante es un método común para la síntesis de catalizadores en casos donde la síntesis se realiza a partir de sales de hierro diluidas en un medio básico e inerte. La base desprotona los ligandos hidratados que rodean los cationes de hierro y forma ligandos hidroxilo, para posteriormente producirse la condensación y formación del óxido (Escobaro et al, 2019).

Este proyecto de investigación se centra en la síntesis de catalizadores heterogéneos en fase sólida, mediante el método de agente precipitante el cual permitirá la búsqueda de las mejores condiciones para la síntesis de un catalizador a base de Fe soportado en alúmina comercial, considerando el porcentaje de incorporación y lograr una mejor distribución de las partículas del óxido metálico sobre el soporte.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Con el fin de encontrar el método idóneo para obtener un catalizador con especies de óxido de hierro (principalmente hematita) soportado en alúmina comercial se probó el método de precipitación con dos diferentes agentes, los cuales se describen a continuación, y se usaron dos diferentes soportes de alúmina, el primero fue Al_2O_3 1 (Aluminium oxide, calcined, +325 mesh, Sigma-Aldrich), y el segundo fue Al_2O_3 2 (Aluminium oxide, +350 mesh, Merck).

Método 1

Con el método 1 se obtuvo el catalizador A, para el que se agregó 1.0016 g de alúmina (Al_2O_3 1) en un vaso de precipitado en el cual primero se le agregó 1 mL de la solución de NH_4OH como agente precipitante del hierro y posteriormente 0.6 ml de la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Después de la preparación, se llevó a ultrasonido durante 5 minutos para lograr una mejor dispersión del hierro en la alúmina. Se dejó secar a temperatura ambiente por 5 días, al lograrse un secado completo se procedió a hacer el lavado hasta que el agua de lavado ya no presentó coloración.

La muestra fue secada por un día a una temperatura de 80°C , posteriormente la muestra fue calcinada en la mufla a 250°C durante 2 h con una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Método 2

Con el método 2 se obtuvo el material denominado B y se preparó agregando 1.0024 g de alúmina 1 en un vaso de precipitado en el cual primero se le agregó 0.6 mL de la solución de nitrato de hierro y posteriormente se agregó 1 mL de NH_4OH .

Después de la preparación, se llevó al ultrasonido durante 5 minutos para tener una mejor dispersión del hierro en la alúmina. Se dejó secar a temperatura ambiente por 5 días y se procedió a hacer el lavado, secado y calcinado como en el método anterior.

Método 3

Se pesó 1.0046 g de Al_2O_3 1, en un vaso de precipitado donde se agregó 0.6 mL de la solución de Fe, consecutivamente se le agregó una gota de HCl y se llevó al equipo de ultrasonido. Posteriormente se le agregó 1 mL del agente precipitante de NH_4OH y se llevó nuevamente al equipo de ultrasonido por 5 minutos. Para esta muestra se repitieron nuevamente los pasos de los métodos anteriores después de ser impregnados con la solución de Fe. Después de la calcinación se le realizó una impregnación sucesiva con el mismo método de impregnación con las mismas cantidades de reactivos y a las mismas condiciones de operación. Con el método 3 se obtuvo el material denominado C.

Método 4

Se pesaron 1.0042 g de Al_2O_3 1, a la cual se le añadió 1.2 mL de la solución de Fe. Para este método se modificó el agente precipitante, usando ahora $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (urea) a 2 M, se agregaron 2 mL de esta solución. Se llevó al rotavapor para homogeneizar las soluciones y se mantuvo a 30°C por 12 horas, posteriormente se elevó la temperatura de 67°C en el rotavapor durante media hora. Pasado el tiempo de reacción se lavó y secó la muestra. Se dejó en la estufa por 24 horas. Después del secado se metió a la mufla a 250°C por 2 h a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Con el método 4 se obtuvo el material denominado D.

Método 5

Se prepararon dos catalizadores siguiendo el procedimiento del método 4 con algunas pequeñas variantes:

a. Método 5A

Se tomó 1.0130 g de Al_2O_3 1, se adicionó 1.2 mL de la solución de Fe y 2 mL de urea y se llevó al rotavapor por 15 minutos para homogeneizar. Después se dejó en reposo durante toda una noche. Posteriormente se elevó la temperatura de 80°C por 30 minutos. Finalmente se lavó, seco y calcinó a las mismas condiciones que los métodos anteriores. Con el método 5A se obtuvo el material denominado EA.

b. Método 5B

Se tomó 1.0052 g de Al_2O_3 1, se le adicionó 1.2 mL de la solución de Fe y se llevó al rotavapor por 15 minutos para homogeneizar, después se agregaron 2 mL de urea y se llevó al rotavapor por 30 minutos a 80°C . A diferencia del método EA este no se dejó en reposo durante toda la noche. Finalmente se lavó y se dejó secando en la estufa por 24 horas.

Al ver una falta de coloración en la muestra, se realizó una impregnación sucesiva en la cual se le agregaron las mismas cantidades de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y urea. Nuevamente se pasó al rotavapor por 30 minutos a 80°C y se repitieron los mismos pasos de lavado y secado. Igualmente se procedió a calcinar a las mismas condiciones que en los métodos anteriores. Con el método 5B se obtuvo el material denominado EB.

Método 6

Se pesó 1 g de Al_2O_3 2 en un matraz de bola, se le añadió 1.2 mL de la solución de Fe y 2 mL de la solución de urea. Se pasó al rotavapor a temperatura ambiente y se mezclaron durante 15 minutos. Posteriormente, se dejó reposar 12 h a temperatura ambiente. La muestra se volvió a colocar en el rotavapor a una temperatura de 80°C por 30 minutos, esto con la finalidad de que la urea se descomponga y precipite al Fe se prosiguió con el lavado del material y secado por 24 h a una temperatura de 80°C . Pasado el tiempo de secado, el material se trasladó a la mufla para su calcinación a 250°C , por 2 h y con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ partiendo de una temperatura inicial de 25°C . Con el método 6 se obtuvo el material denominado FuN. En la tabla 1 se describen los diferentes materiales obtenidos.

Tabla 1. Descripción de los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos.

Catalizador	Método	Descripción del método	Tipo de Alúmina
A	1	Agente precipitante NH_4OH con solución de Fe en ultrasonido por 5 min.	Al_2O_3 1
B	2	Solución de Fe con agente precipitante NH_4OH en ultrasonido por 5 min.	Al_2O_3 1
C	3	Agente precipitante NH_4OH y acidificación con HCl en ultrasonido por 5 min.	Al_2O_3 1
D	4	Agente precipitante urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) en rotavapor por 15 min a $T=33^\circ\text{C}$	Al_2O_3 1
EA	5A	Agente precipitante urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) y reposo de 12 h, en rotavapor a 80°C por 15 min.	Al_2O_3 1
EB	5B	Agente precipitante urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) y sin reposo de 12 h, en rotavapor a 80°C por 30 min, e impregnación sucesiva.	Al_2O_3 1
FuN	6	Agente precipitante urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) y reposo de 12 h, en rotavapor a 80°C por 30 min.	Al_2O_3 2

Caracterización de catalizadores

Para la caracterización base de todos los catalizadores sintetizados se utilizó el equipo Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, este microscopio cuenta con un detector de electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (ER) y con un detector de energía dispersiva de rayos X para obtener el análisis elemental (MEB/EDX).

Solo el catalizador que presentó la mayor carga metálica y mejor distribución sobre el soporte de alúmina fue caracterizado por otras técnicas como: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IRTF) y análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Resultados y discusión

Resultados del catalizador A

En la figura 1 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador A obtenido por el método 1, en las figuras 1a, 1b se muestran las micrografías a 1000 y 5000 aumentos y en la figura 1c, el porcentaje en peso del análisis elemental y en la figura 1d el mapeo para el Fe.

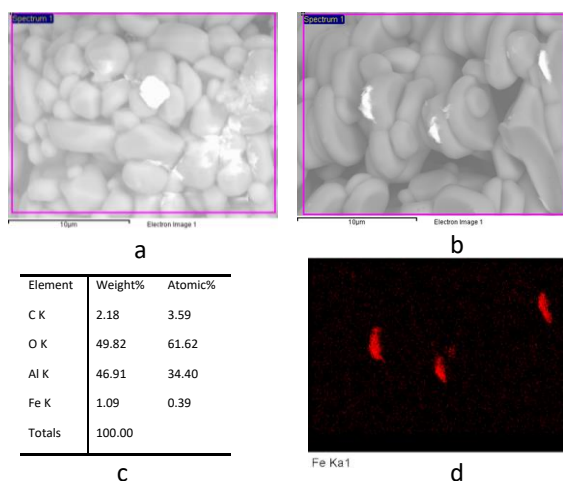


Figura 1. MEB/EDX del catalizador A, (a) Micrografías a 1000X, (b) Micrografía a 5000X, (c) Análisis elemental por EDX y (d) Mapeo de Fe.

El análisis de MEB permitió observar la presencia del Fe en el soporte, con un porcentaje en peso cercano al 1% en algunas zonas, sin embargo, la distribución del metal no fue homogénea sobre la superficie del soporte de acuerdo a lo mostrado en el mapeo elemental ya que se observaron zonas con un alto contenido de Fe y granos de alúmina sin presencia del metal.

Resultados del catalizador B

En la figura 2 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador B obtenido por el método 2, en la figura 2a se muestra la micrografía a 5000 aumentos, y en las figuras 2b y 2c el análisis por EDX, los porcentajes en peso y el espectro correspondiente.

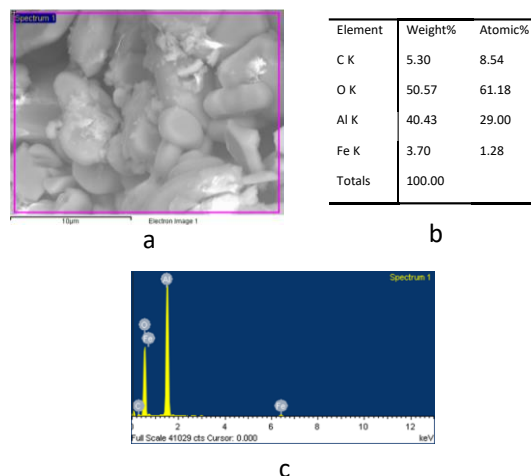


Figura 2. MEB/EDX del catalizador B, (a) Micrografías a 5000X, (b) Análisis elemental por EDX, (c) Espectro de análisis EDX.

El MEB/EDX demostró la baja presencia de Fe sobre la alúmina, en la mayor parte del soporte no se encontró presencia del metal, sin embargo, en las zonas donde se observó se presentó como cúmulos de metal.

Resultados del catalizador C

En la figura 3 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador C obtenido por el método 3, en la figura 3a se muestra la micrografía a 5000X y en las figuras 3b y 3c los resultados del análisis por EDX.

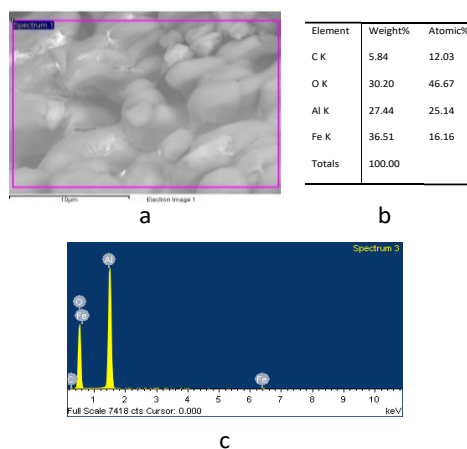


Figura 3. Caracterización por MEB/EDX del catalizador C, (a) Micrografía a 5000X, (b) Análisis elemental por EDX, (c) Espectro de EDX.

Nuevamente la distribución del metal no fue homogénea sobre la superficie del soporte de acuerdo a lo mostrado en la micrografía y en el EDX.

Resultados del catalizador D

En la figura 4 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador D obtenido por el método 4, en la figura 4a se presenta la micrografía del soporte de alúmina y en las figuras 4b y 4c se presentan micrografías a una magnificación de 5000X y en las figuras 4d se presentan micrografías a una magnificación de 1000X.

El análisis MEB mostró claramente la morfología de la alúmina, y permitió observar que en algunos granos se distribuyó bastante bien el hierro sobre la alúmina (figura 4b), sin embargo, en otras zonas se observó que no había hierro (figura 4c) o estaba concentrado en ciertos puntos (figura 4d).

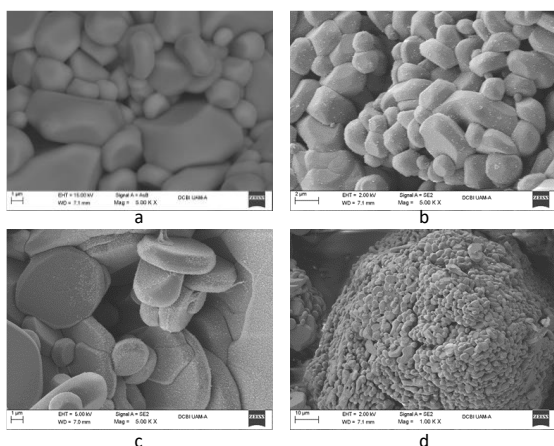


Figura 4. (a) Micrografía del soporte de alúmina, (b) y (c) Micrografía a 5000X, del catalizador D, (d) Micrografía a 1000X del catalizador D.

Resultados del catalizador EA

En la figura 5 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador EA obtenido por el método 5A, en la figura 5a y 5d se muestran micrografías a 5000X de dos diferentes zonas del catalizador y en las figuras 5b y 5e los resultados del análisis elemental por EDX y en las figuras 5c y 5f el mapeo para el Fe.

El análisis MEB/EDX mostró una buena distribución de las partículas de hierro, sin embargo, algunas zonas al igual que en los materiales preparados por los métodos anteriores, tuvieron una mayor presencia de hierro, por ejemplo, de hasta 3.36 % en peso, y en algunas otras zonas solo alcanzó solo el 0.21 % en peso.

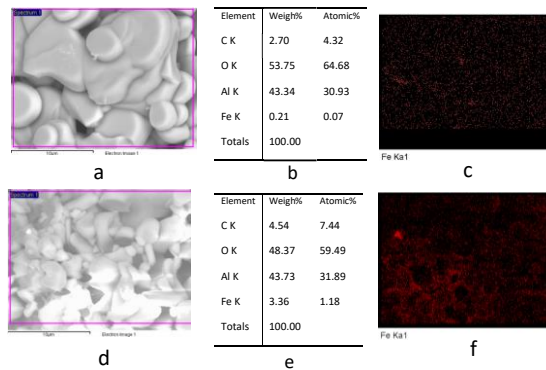


Figura 5. MEB/EDX del catalizador EA, (a) y (d) Micrografías, (b) y (e) Análisis elemental, (c) y (f) Mapeo de Fe.

Resultados del catalizador EB

En la figura 6 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador EB obtenido por el método 5B, en la figura 6a y 6c se muestran las micrografías y en las figuras 6b y 6d los resultados del análisis por EDX: porcentajes en peso y el mapeo.

El MEB mostró que la presencia del hierro fue por cúmulos, es decir, solo se concentró en ciertas partes del soporte, lo cual dio como resultado una baja distribución encontrando muchas zonas de la alúmina sin presencia de hierro.

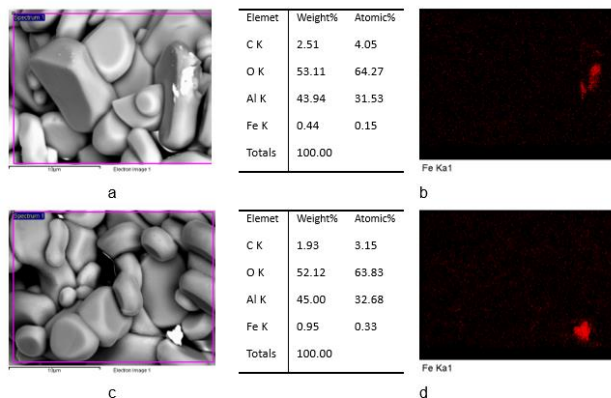


Figura 6. MEB/EDX del catalizador EA, (a) y (c) Micrografías, (b) y (d) Análisis elemental y Mapeo de Fe.

Resultados del catalizador FuN

En la figura 7 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador FuN obtenido por el método 6, en la figura 7a se muestran las micrografías y en las figuras 7b los resultados del análisis por EDX y en la figura 7c, el mapeo de los tres elementos de la muestra.

En análisis MEB mostró una buena impregnación del hierro sobre la alúmina alcanzando cantidades de hasta 5.15% en peso. Igualmente se observó que el hierro tuvo una muy buena distribución sobre la alúmina (figura 7c), no hubo presencia de cúmulos del metal significativos lo cual demostró que este método ha sido el más adecuado para la síntesis del catalizador.

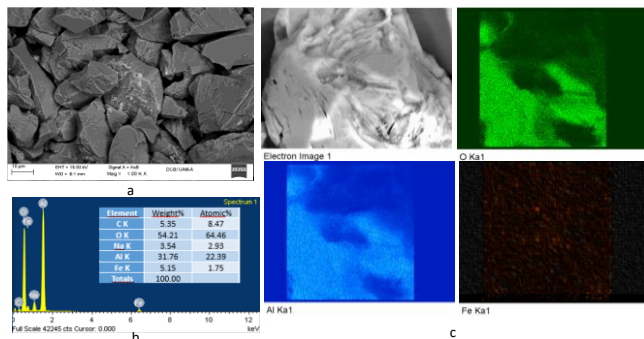


Figura 7. MEB/EDX del catalizador FuN, (a) Micrografía, (b) Análisis elemental y (c) mapeo elemental.

A este catalizador (FuN) sintetizado por método 6, también fue caracterizado por las técnicas de caracterización: el IRTF, RTP y DRX para comprobar la presencia de los grupos funcionales y la estructura del material respectivamente.

En la figura 8, se presenta el resultado del análisis IRTF, en donde se presenta el espectro del soporte de alúmina y del catalizador FuN, el espectro del catalizador presenta bandas de mayor intensidad con respecto a la alúmina y no se observa ninguna banda extra por la presencia del óxido de hierro.

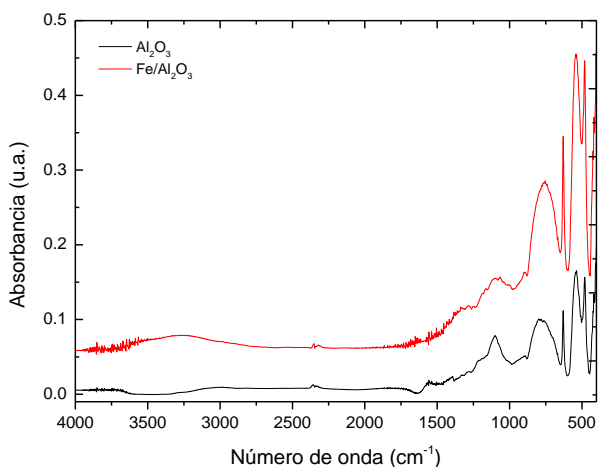


Figura 8. Espectros de IRTF del catalizador FuN y del soporte de alúmina.

Las bandas anchas a 3433 cm⁻¹ son indicativas de agua adsorbida en los catalizadores, y su presencia fue confirmada por la banda de deformación a 1634 cm⁻¹. Las bandas a 760 y 556 cm⁻¹ corresponden al modo de vibración del octaedro AlO₆ (Ji et al., 2012). La región de 1300-400 cm⁻¹ indica la vibración del marco de la celda de red (unidad T-O-T, T es tetraedro AlO₄) y las bandas a 802 cm⁻¹ corresponden a vibraciones Al-O. No se encontraron bandas relacionados con el óxido de hierro en los catalizadores (Wei et al., 2012; Safari et al., 2016, Cui et al., 2019).

En la figura 9, se presenta el resultado del análisis DRX, tanto del soporte de alúmina como del catalizador FuN, el difractograma del catalizador presenta picos del patrón de difracción del Fe, que coinciden con los picos de difracción de la alúmina, por lo que estos presentan una mayor intensidad. los picos del patrón de difracción de Fe₂O₃ que coinciden son en el ángulo 2θ= 33.117°, 35.604° y 49.401° que corresponden a los planos (104), (110) y (024) respectivamente (Cui et al., 2019, Du et al., 2022) y lo que se observa es que estos presentan una mayor intensidad con respecto a los picos del soporte de alúmina, los picos del patrón de difracción de especie Fe₃O₄ que coinciden son en el ángulo 2θ= 35.6°, 44.4° y 57°, que corresponden a los planos (311), (400) y (511) respectivamente (Loh et al., 2008).

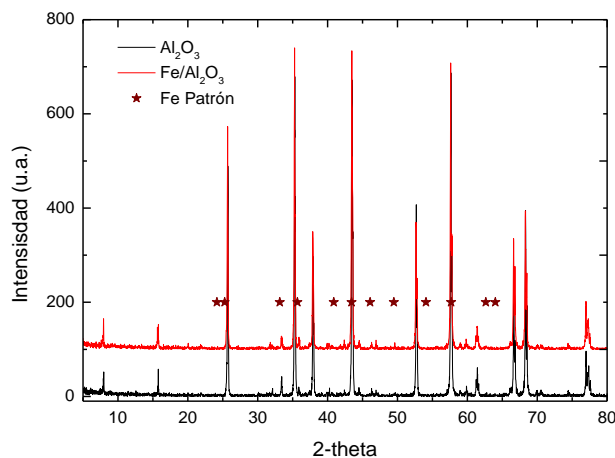
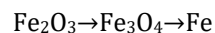


Figura 9. Difractogramas de DRX del catalizador FuN y del soporte de alúmina.

En el análisis de RTP se presenta en la figura 10, en el gráfico se observan dos picos de consumo de hidrógeno, de acuerdo a lo reportado por Zielinski, et al., la reducción del Fe₂O₃ ocurre como una reacción de dos pasos:



Por lo que, el pico en torno a 300°C corresponde a la reducción a Fe₃O₄ y el segundo pico a la reducción a Fe metálico (Zielinski, et al., 2010).

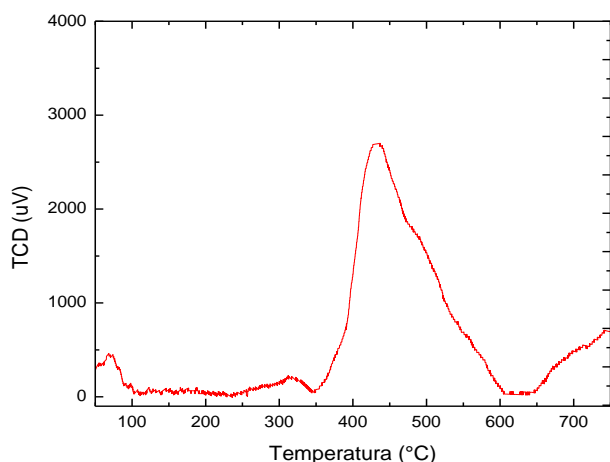


Figura 10. Análisis de RTP del catalizador FuN.

Conclusiones

Se logró encontrar el método más adecuado para la síntesis de un catalizador de hierro soportado en alúmina, siendo el método seis, el que permitió tener la mayor cantidad de hierro impregnado en el soporte manteniendo la estructura cristalina del soporte y además una buena distribución del metal sobre la alúmina.

Con el estudio de TPR se demostró que el óxido de hierro se depositó en el soporte como hematita (Fe₂O₃), sin embargo, sería recomendable corroborarlo por el estudio de XRD haciendo un análisis más detallado sobre el material.

Además, aún se podría probar diferentes porcentajes de incorporación de Fe a la alúmina y, además probar diferentes temperaturas de calcinación, con el fin de determinar la fase más estable del óxido de hierro, para así poder contar con un mejor catalizador de óxido de hierro soportado en alúmina, a ser usado por ejemplo en reacciones de oxidación de especies orgánicas contaminantes presentes tanto en aire como en agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

- Bertrand, G., Filiatre, C., Mahdjoub, H., Foissy, A., & Coddet, C. (2003). Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(2), 263–271. [https://doi.uam.elogim.com/10.1016/S0955-2219\(02\)00171-1](https://doi.uam.elogim.com/10.1016/S0955-2219(02)00171-1)
- Cui R., Ma S, Wang J. & Sun S. (2019). NO oxidation over Fe-based catalysts supported on montmorillonite K10, g-alumina and ZSM-5 with gas-phase H₂O₂. *Chemosphere*, Vol. 234, 302-309.
- Di Prinzi, Anna y NG Lee, Yolanda. (2008). Preparación y caracterización de soportes catalíticos esféricos de y-alúmina. *Rev. Fac. Ing. UCV* [online]. 23(4),47-54.
- Escobaro A. M., Pizzio L. R., Romanelli G. P. (2019). Catalizadores Magnéticos basados en Óxidos de Hierro: síntesis, propiedades y aplicaciones. *Ciencia en Desarrollo*, 10(1), 79-101.
- Ji, G., Li, M., Li, G., Gao, G., Zou, H., Gan, S., Xu, X., 2012. Hydrothermal synthesis of hierarchical micron flower-like g-AlOOH and g-Al₂O₃ superstructures from oil shale ash. *Powder Technol.* 215e216, 54-58.
- Loh K., Lee Y., Musa A., Salmah A. & Zamri I. (2008). Use of Fe₃O₄ Nanoparticles for Enhancement of Biosensor Response to the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. *Sensors*. 8.
- Safari, J., Zarnegar, Z., Hekmatara, H. (2016). Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and survey their magnetic properties. *Synth. React. Inorg. Met.* 46, 1047-1052.
- Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., Deng, X. (2012). Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Eng.* 27, 632-637.
- Yassir, N. A., Van Mao, R. L. (2007). Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: An investigation of its textural and structural properties. *Applied Catalysis A: General.* 317, 275-283.
- Zielinski, J., Zglinicka, I., Znak, L., Kaszkur, Z., (2010). Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 381, 191–196.