

## CARACTERIZACIÓN Y DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LAS ESPECIES DE Fe PRESENTES EN Fe-SILICALITA

Biangardi, María del Rosario<sup>a</sup>; Moreno, M. Sergio<sup>b</sup> Pereyra, Andrea M.<sup>a,c</sup>

a. CINDECA, (CONICET-CIC-UNLP) 47 No 257, B1900 AJK La Plata, Argentina.

b. Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-CONICET, 8400 - San Carlos de Bariloche, Argentina.

c. Universidad Tecnológica Nacional, 124 y 60, 1900- La Plata, Argentina.

\*rosariobiangardi@gmail.com

Palabras clave: Fe-SILICALITA, NANOPARTÍCULAS DE OXIHIDRÓXIDOS, Fe-ESTRUCTURAL, EELS, TEM

### RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó Fe-Silicalita por su potencial interés en diferentes aplicaciones. El material fue caracterizado mediante DRX, SEM, HRTEM y EELS. Se confirmó la formación de la estructura MFI, con una morfología globular constituida por prismas rectangulares. El análisis mediante EELS permitió confirmar la existencia de Fe estructural. En las imágenes de TEM se observó la formación de nanopartículas sobre los cristales de la silicalita, con dimensiones entre 2-18 nm. El análisis de las imágenes de alta resolución permitió identificar la composición de las nanopartículas de Fe, las cuales no fueron detectadas mediante DRX. Como fases mayoritarias se determinaron goethita ( $\alpha$ -FeOOH) y ferrihidrita ( $\beta$ -FeOOH), y en menor proporción se encontraron lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), hematita, magnetita y wüstita. Las condiciones de tratamiento térmico aplicadas para la eliminación del agente director de la estructura habrían influido en la composición final de las fases nanométricas de Fe obtenidas.

### Introducción

La Fe-silicalita es una clase de zeolita en la que el catión del metal de transición ocupa sitios con coordinación tetraédrica. La incorporación de ion férrico se produce durante la síntesis a través de la sustitución isomórfica de una fracción minoritaria de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura MFI (Movil Five). Este material muestra actividad catalítica en una serie de procesos entre los que pueden mencionarse reacciones de isomerización, deshidrogenación, reducción de  $\text{NO}_x$ , etc. [1, 2]. Se ha propuesto que la actividad de este material estaría fuertemente relacionada con las



especies de hierro que se generan luego del tratamiento térmico post-síntesis y que se disponen fuera de la estructura en forma de nanopartículas. No obstante, hasta el presente sólo se han proporcionado datos experimentales promediados para la determinación del estado de oxidación del hierro. Las técnicas espectroscópicas utilizadas tales como FTIR y NMR no permiten una clara diferenciación entre el hierro que constituye la red tetraédrica y las especies que se encuentran en forma de óxidos estabilizadas por fuera de la red cristalina.

El objetivo de este trabajo fue determinar la naturaleza química de las especies de hierro presentes en una Fe-silicalita sintetizada en nuestro laboratorio, buscando identificar las fases cristalinas, su distribución espacial, tamaño y distribución de tamaño. Para tal fin se utilizaron técnicas de análisis local tales como microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS), la cual es emergente en nuestro país.

## Experimental

### *Materiales*

Para la síntesis de Fe-silicalita se utilizaron los siguientes reactivos: Metasilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Baker p.a.), Sulfato de hierro (III) ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Anedra reactivo analítico), Bromuro de tetrapropilamonio (TPABr 98%, Aldrich p.a.), Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Baker), agua deionizada.

### *Síntesis Fe-silicalita*

Las muestras se prepararon según el método general descrito por Brükner et al. [3]. Primero se disolvieron  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agua deionizada. Posteriormente, se adicionó lentamente una solución de metasilicato de sodio agitando hasta disolución completa. Finalmente, a la mezcla anterior se le añadió el agente director de la estructura (TPABr). Después de una vigorosa agitación, la mezcla se colocó en un reactor Parr a  $170^\circ\text{C}$  durante 72 horas a presión autógena. El sólido resultante se filtró, se lavó con agua y se secó sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . La muestra se calcinó a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas en atmósfera de oxígeno con una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## Resultados y discusión

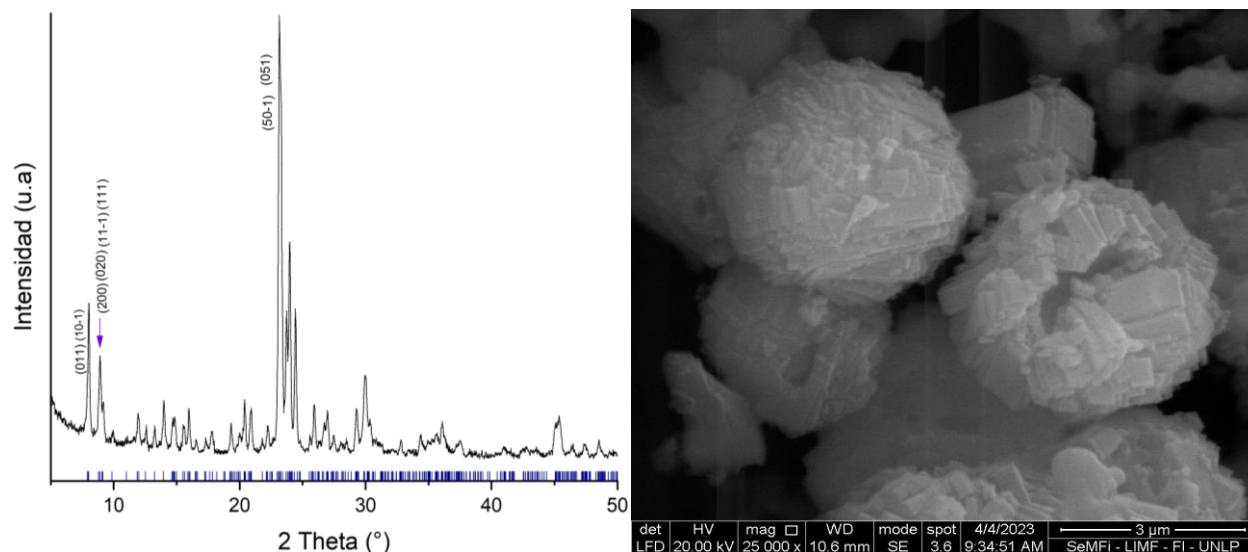


Figura 1: (Izq.) Difractograma de Fe-silicalita. Las líneas azules corresponden a la posición de las reflexiones calculadas. (Der.) Imagen de SEM de la Fe-silicalita.

El difractograma de rayos X (Fig. 1 izquierda) mostró únicamente las reflexiones de la estructura MFI. No se evidenció la formación de fases que contienen Fe, lo que puede atribuirse a la alta dispersión y/o baja concentración de los mismos en la estructura del material.

Las imágenes de SEM de la Fe-silicalita (Fig. 1 derecha) mostraron una morfología globular con un tamaño entre 3 y 5  $\mu\text{m}$ . Las partículas globulares están conformadas por cristales rectangulares elongados. Los prismas poseen un tamaño máximo de 0,8 x 0,4  $\mu\text{m}$ .

Mediante TEM (Fig. 2) se observaron nanopartículas dispuestas sobre la superficie de la Fe-silicalita. Los estudios realizados en imágenes de alta resolución, utilizando la transformada de Fourier, permitieron identificar las fases cristalinas de las nanopartículas que se atribuyen a oxihidróxidos y óxidos, tales como  $\alpha$ -FeOOH (goethita) y  $\beta$ -FeOOH (ferrihidrita), y en menor cantidad se determinó la presencia de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita), FeO (wüstita) y  $\gamma$ -FeOOH (lepidocrocita). En zonas del material que no presentaban nanopartículas, como la indicada por el círculo de la Fig. 2 (izq.), mediante EELS se determinó la presencia de hierro coordinado en la estructura del material. En el inset se incluye un espectro de EELS que muestra el borde L<sub>2,3</sub> del hierro a 708 eV y 721 eV. El tamaño de las nanopartículas varió entre 2 y 18 nm, siguiendo una distribución Lognormal centrada en 6,5 nm. En la Fig. 2 (der.) se observan aglomerados de nanopartículas sobre la superficie. En el inset superior se muestra la FFT de la zona indicada por el recuadro, que contiene más de una partícula. Las fases observadas en esta

región son ferrihidrita y goethita. En el inset inferior se muestra la imagen segmentada donde se identifican en verde la goethita y en azul la ferrihidrita.

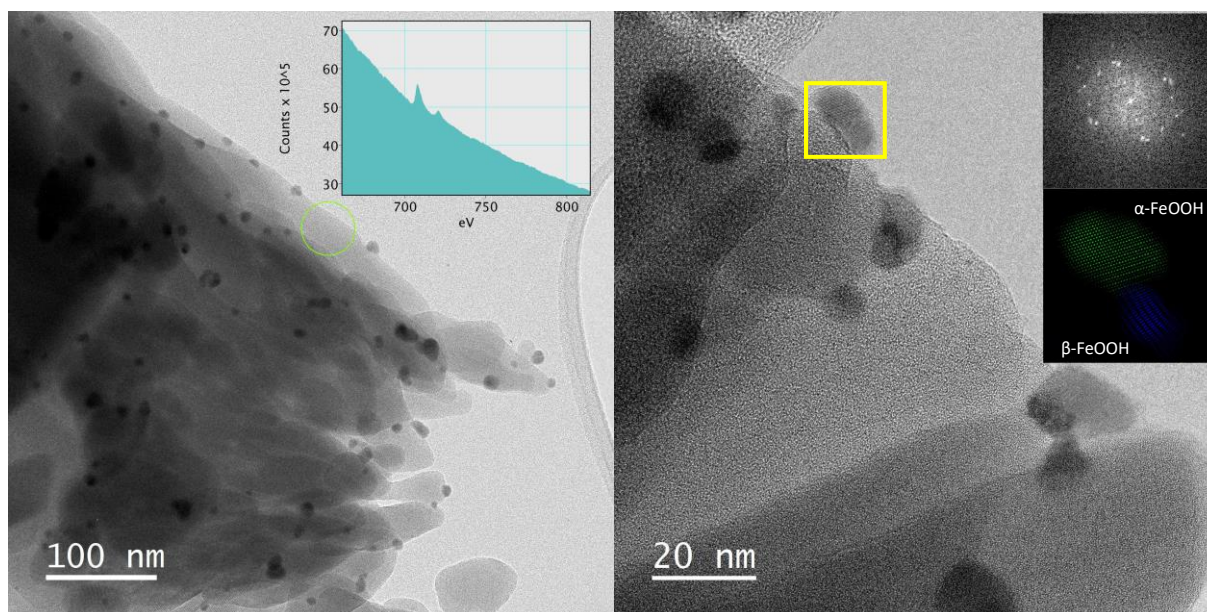


Figura 2: Imágenes de HRTEM de la Fe-Silicalita. (Izq.) Nanopartículas de especies de Fe sobre la superficie. Inset: Espectro de EELS. (Der.) Inset superior FFT de la región indicada. Inset inferior imagen segmentada.

## Conclusiones

La combinación de HRTEM y de EELS permitió determinar que, luego del tratamiento térmico realizado para la eliminación del estructurante, el hierro se encuentra presente en forma sustitucional en la estructura y además en forma de nanopartículas de oxihidróxidos y de óxidos dispersas en la superficie.

## Referencias

- [1] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo. *Journal of Catalysis* 158 (1996) 486–501
- [2] Kseniya A. Sashkina, Alexander V. Polukhina. *Applied Catalysis B: Environmental* 185 (2016) 353–361
- [3] A. Briickner, R. Liick, W. Wieker, and B. Fahlke, H. Mehner. *Zeolites* 12 (1992) 380-385