

ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN DE PROPIEDADES SUPERFICIALES CON LA TEMPERATURA, A TEMPERATURAS MENORES DE 300°C, DE ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN DEL PRIMER PERÍODO

Ignacio Daniel Coria, Ana Carina Morero, Yair F. Malik*

RESUMEN: Este artículo presenta los resultados de un proyecto de investigación (CsB 909, continuación de un proyecto anterior, ALI 117) que nos permitió ampliar los conocimientos de las propiedades superficiales de los óxidos de metales de transición (cromo, hierro y vanadio) y cómo estas propiedades varían con la temperatura. Estas variaciones son las responsables de los comportamientos superficiales de los óxidos en reacciones ácido-base y redox superficiales, dentro del rango de temperatura ensayado. Esto permitirá avanzar a posteriori en su grado de aplicación para adsorbedores de gases de chimeneas industriales que trabajan con efluentes gaseosos a temperaturas menores de 300°C. La caracterización de los catalizadores se realizará mediante análisis tales como Difracción de Rayos X, Superficie BET y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Palabras Clave: Óxidos de metales de transición – Catálisis – Adsorción - Bajas temperaturas

ABSTRACT: *Analysis of Changes in Property with Surface Temperature. Lower temperatures of 300C, Oxides Transition metal First Period*

This paper presents the results of a research (CsB 909, which continues a previous one, ALI 117) that enabled us to broaden the knowledge of the surface properties of transition metals oxides (chromium, iron and vanadium) and how those properties vary with temperature. These variations are responsible for surface behaviors of the oxides in acid-base and redox surface reactions, within the range of temperatures tested. This will allow us to advance in the future in their degree of application for gas adsorbers at smokestacks of industries which work with gaseous effluents at temperatures lower than 300 ° C. The characterization of the catalysts will be made by analysis in X-ray diffraction, BET Surface and X-Ray Photoelectronic Spectroscopy (XPS).

Keys Words: Transition Metals Oxides - Catalysis - Adsorption - Low Temperatures.

1.- Introducción

Los catalizadores son de amplia aplicación industrial. El costo relativamente bajo de los óxidos empleados, su alta estabilidad térmica y su posibilidad de reutilización por desorción con aire a altas temperaturas hace que estos materiales tengan interés

* Ignacio Daniel Coria: Doctor en Ciencias Químicas y Magíster en Gestión Ambiental de la Empresa y Energías Renovables. Rector de la Universidad del Centro Educativo Latinoamericano. Docente e Investigador. E mail: dcoria@ucel.edu.ar

Ana Carina Morero: Licenciada en Química Industrial. Docente e Investigadora en la carrera de Ingeniería en Tecnología de los Alimentos en la Universidad del Centro Educativo Latinoamericano. E mail: acmorero@hotmail.com

Yair Malik: Coordinador de laboratorios de Investigación y Laboratorista en líneas de investigación en la Universidad del Centro Educativo Latinoamericano. E mail: ymalik@ucel.edu.ar

industrial en reacciones a diferentes temperaturas, en las que debe aumentarse la eficiencia del catalizador, su vida útil y versatilidad. Por esto, el proyecto CsB 909, radicado en la Universidad del Centro Educativo Latinoamericano y cuyos resultados se presentan en este artículo, formó parte de una línea de investigación que debería continuarse en el tiempo para lograr transferencia a la industria.

Existe muy poca información actualmente sobre el comportamiento de superficies como los óxidos de metales de transición del primer período cuando se los somete a temperaturas entre 200°C y 300°C y se los pretende utilizar como catalizadores en reacciones de interés industrial. La propuesta de utilizar óxidos de metales como vanadio, hierro y cromo se basa en su resistencia térmica y en sus diferentes propiedades en reacciones ácido-base y redox superficiales, además de las posibles sinergias entre ellas.

La capacidad de adsorción de los óxidos metálicos depende de la fortaleza de distintos tipos de centros básicos y del número de ellos que haya en la superficie. Esta capacidad de adsorción de gases es función también de la temperatura, del tipo de gas que circula y del flujo. Para determinar esta capacidad, estos sólidos, luego de prepararse, deben caracterizarse antes y después de su utilización a distintas temperaturas para evaluar las diferencias superficiales existentes provocadas por la exposición a bajas temperaturas y distintos tiempos. Esto permite deducir para cada óxido las mejores condiciones de utilización en reacciones catalíticas que impliquen adsorción de gases como etapa previa.

Se pretende encontrar la variación de propiedades superficiales (superficie BET, distribución de tamaño de poros, difracción de rayos X y espectroscopía XPS) para óxidos de metales de transición del primer período (vanadio, cromo, hierro) cuando se los somete a temperaturas desde la ambiente hasta 300°C. Estas variaciones se analizarán en forma comparativa para establecer cómo responden los óxidos estudiados en sus propiedades superficiales a la variación de temperaturas a la que son sometidos. Estas variaciones son las responsables de los comportamientos superficiales de los óxidos en reacciones ácido-base y redox superficiales dentro del rango de temperaturas ensayadas.

2.- Objetivos

Los objetivos del proyecto de investigación fueron los siguientes:

Objetivo general:

- Determinar la influencia de las temperaturas en las propiedades superficiales de óxidos de metales de transición

Objetivos específicos:

- Determinar cómo se modifica la superficie BET y distribución de tamaño de poros desde óxidos de metales de transición en el entorno de temperaturas desde el ambiente hasta 300° C.

- Verificar el grado de cristalinidad de óxido de metales de transición con la temperatura (XRD)
- Analizar las variaciones producidas en la distribución de tamaños de poros superficiales con la temperatura.
- Analizar las variaciones producidas cuando se modifica la variable tiempo de exposición a una misma temperatura.

3.- Metodología. Preparación y caracterización de catalizadores

Luego de la búsqueda y análisis de la bibliografía específica y más actualizada sobre el tema, comenzaron las tareas de laboratorio en el mes de junio de 2014, durante el cual se realizó la curva de desviación estándar de la temperatura de la mufla, y se sometieron muestras a 200°C y 300°C durante 5 horas para enviar a laboratorio y obtener los primeros resultados

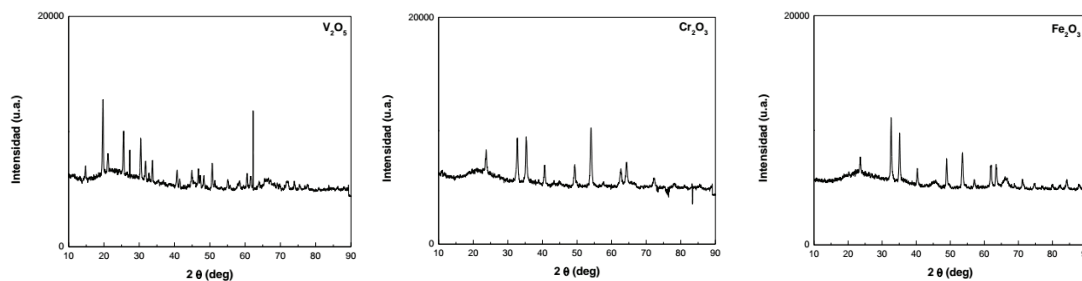
Se trabajó con óxidos de Fe, Cr y V debido a su alta resistencia térmica y mecánica.

La Difracción de Rayos X consiste en el estudio de las estructuras cristalinas, mientras que el análisis de superficie BET es la medición de la superficie específica de cada óxido. La Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS), por su parte, consiste en incidir con radiación X sobre la muestra. Esta radiación es transferida a los electrones internos de los átomos presentes como energía cinética. Cuando los electrones son emitidos, esta energía cinética es medida por el equipo, sabiéndose así las diferentes clases de átomos presentes en la muestra (análisis cualitativo). El área bajo la curva en el proceso de deconvolución de los picos obtenidos en el espectro nos brinda la relación cuantitativa entre las diferentes clases de átomos existentes en la superficie:

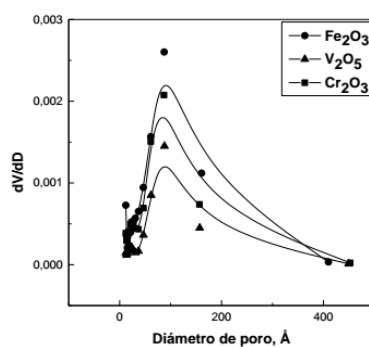
3.1 Resumen de resultados de óxidos tratados a 200°C durante 5 horas:

ÓXIDO	SUPERFICIE			XRD		
	BET	Diámetro medio Wheeler [Å]	Volumen de poros [mg/g]	Fórmula	Sistema Cristalino	Cristalinidad (%)
Vanadio (5 hs)	51.54	11,65	0.01502	V ₂ O ₅	Ortorrómico	76,7
Cromo (5 hs)	6.76	11,92	0.02811	Cr ₂ O ₃	Romboédrico	81,2
Hierro (5 hs)	115.1	11,71	0.03371	Fe ₂ O ₃	Romboédrico	71,7

Difractogramas a 200°C



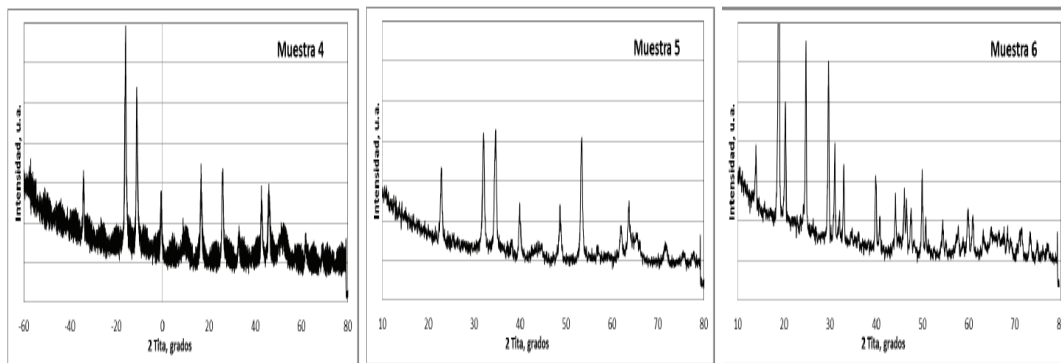
Distribución de poros a 200°C



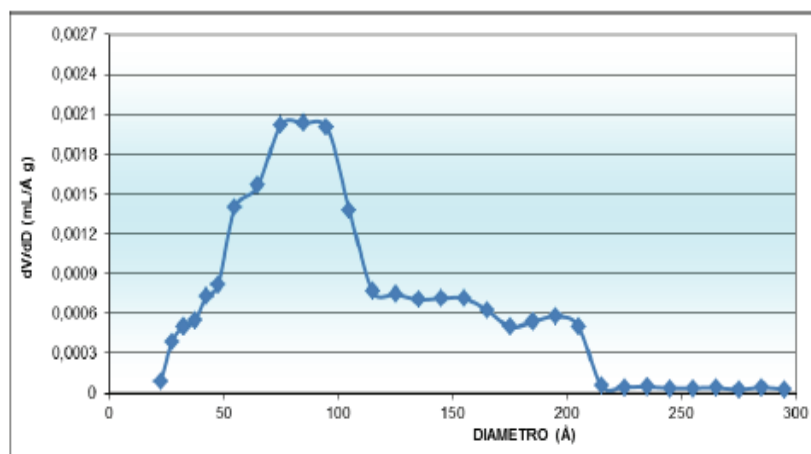
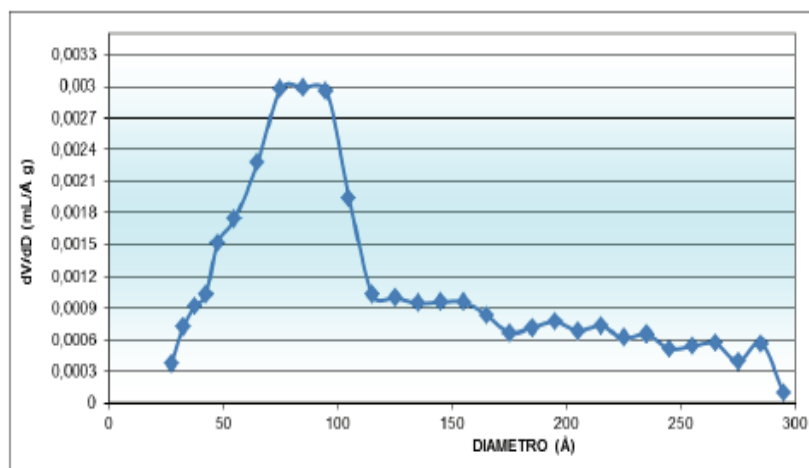
3.2. Resumen de resultados de óxidos tratados a 300°C durante 5 horas:

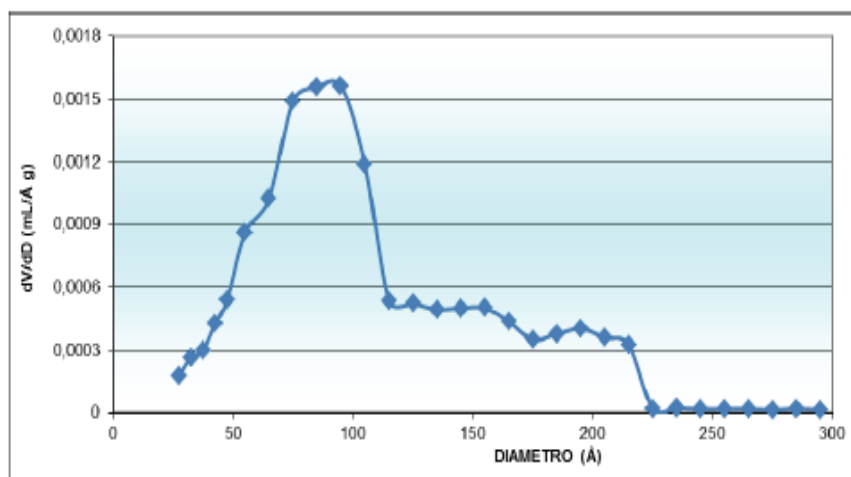
ÓXIDO	SUPERFICIE			XRD		
	BET	Diámetro medio Wheeler [Å]	Volumen de poros [mg/g]	Fórmula	Sistema Cristalino	Cristalinidad (%)
Vanadio (5 hs)	55.22	95.9	0.1324	V ₂ O ₅	Ortorrómico	90.5
Cromo (5 hs)	85.28	87.1	0.1858	Cr ₂ O ₃	Romboédrico	93.6
Hierro (5 hs)	121.34	99.1	0.3006	Fe ₂ O ₃	Romboédrico	84.6

Difractogramas a 300°C



Distribución de Poros a 300°C:

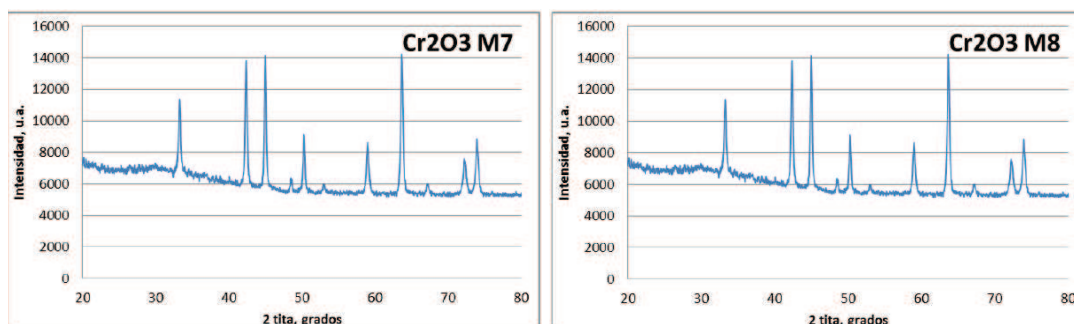




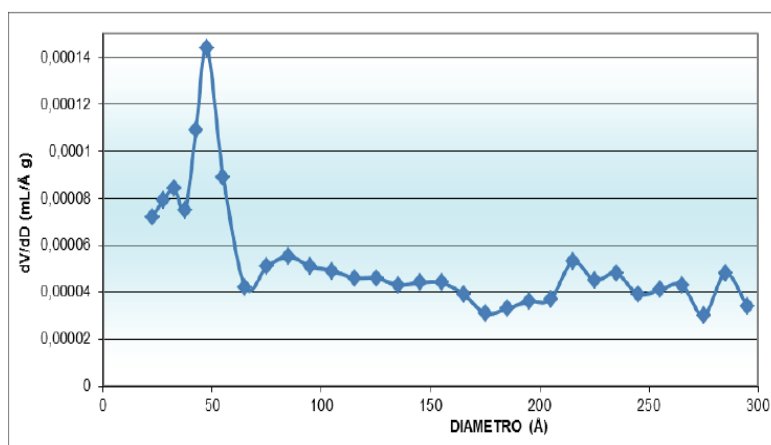
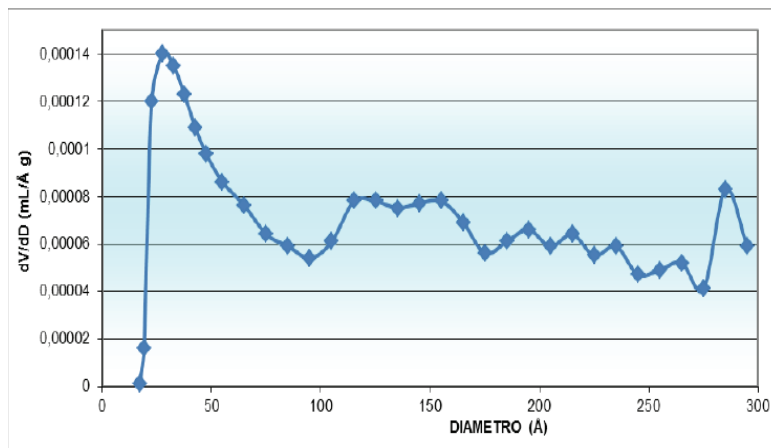
3.3 Resumen de resultados de óxido de cromo tratado durante 1 hora:

ÓXIDO	SUPERFICIE			XRD		
	BET	Diámetro medio Wheeler [Å]	Volumen de poros [mg/g]	Fórmula	Sistema Cristalino	Cristalinidad (%)
Cromo (200 °C)	8.64	90.2	0.0195	Cr ₂ O ₃	Romboédrico	93
Cromo (300 °C)	7.34	77.9	0.0143	Cr ₂ O ₃	Romboédrico	98.4

Difractogramas del óxido de cromo durante 1 hora:



Distribución de poros del óxido de cromo durante 1 hora:



3.4 Resumen de resultados de óxidos tratados a diferentes temperaturas y tiempos:

VANADIO						
Condiciones	BET	Wheeler	Volumen poros	Fórmula	Estructura	% Cristalinidad
900°C (5 horas)	-	-	-	V2O5	Ortorrómbica	-
800°C (5 horas)	-	-	-	V2O5	Ortorrómbica	-
700°C (5 horas)	-	-	-	V2O5	Ortorrómbica	-
600°C (5 horas)	168,94	94,7	0,4	V2O5	Ortorrómbica	-
300°C (5 horas)	55,22	95,9	0,1324	V2O5	Ortorrómbica	90,5
300°C (1 hora)	-	-	-	V2O5	Ortorrómbica	-
200°C (5 horas)	51,54	11,65	0,01502	V2O5	Ortorrómbica	76,7

HIERRO						
Condiciones	BET	Wheeler	Volumen poros	Fórmula	Estructura	% Cristalinidad
900°C (5 hs)	-	-	-	Fe ₂ O ₃	Romboédrica	94,4
800°C (5 hs)	-	-	-	Fe ₂ O ₃	Romboédrica	-
700°C (5 hs)	-	-	-	Fe ₂ O ₃	Romboédrica	82
600°C (5 hs)	146,63	98,2	0,36	Fe ₂ O ₃	Romboédrica	-
300°C (5 hs)	121,34	99,1	0,3006	Fe ₂ O ₃	Romboédrica	84,6
300°C (1 h)	-	-	-	Fe ₂ O ₃	Romboédrica	-
200°C (5 hs)	115,1	11,71	0,03371	Fe ₂ O ₃	Romboédrica	71,7

CROMO						
Condiciones	BET	Wheeler	Volumen poros	Fórmula	Estructura	% Cristalinidad
900°C (5 hs)	124	-	-	Cr ₂ O ₃	Romboédrica	97,2
800°C (5 hs)	149	-	-	Cr ₂ O ₃	Romboédrica	-
700°C (5 hs)	-	-	-	Cr ₂ O ₃	Romboédrica	85
600°C (5 hs)	165	86,52	-	Cr ₂ O ₃	Romboédrica	-
300°C (5 hs)	85,28	87,1	0,1858	Cr ₂ O ₃	Romboédrica	93,6
300°C (1 h)	7,34	77,9	0,0143	Cr ₂ O ₃	Romboédrica	98,4
200°C (5 hs)	67,6	11,92	0,02811	Cr ₂ O ₃	Romboédrica	81,2
200°C (1 h)	8,64	90,2	0,0195	Cr ₂ O ₃	Romboédrica	93

4.- Discusión de resultados

4.1. Superficie BET

La variación en la superficie de los óxidos es más sensible a los cambios de temperatura que a los tiempos en los cuales los óxidos fueron sometidos a dicha temperatura.

Se observó un mayor nivel de ruido en las determinaciones de XRD en los óxidos sometidos a 300°C que a 200°C. Esto se puede deber al incremento en la cristalinidad de la superficie.

Con respecto al vanadio, a medida que la temperatura de tratamiento aumenta, aumenta la superficie BET. En el caso del hierro ocurre lo mismo, pero en menor medida que el vanadio.

Para el cromo, la Superficie BET para 600°C de tratamiento del óxido durante cinco horas toma el valor máximo, valor que disminuye cuando aumentamos la temperatura hasta 900°C.

Trabajando el óxido a la misma temperatura e igual cantidad de tiempo, los valores de superficie BET no cambian significativamente, mientras que sí lo hacen a la misma temperatura cuando pasamos de una hora a cinco horas de tratamiento.

4.2. Diámetro de poros en superficie

El diámetro de poros en el vanadio se incrementa significativamente al pasar del tratamiento del óxido a 200°C con respecto a 300°C, manteniéndose en un valor similar cuando pasamos de 300°C a 600°C.

Similar situación se observa para el hierro y para el cromo. Para el óxido de cromo, el diámetro de poros disminuye significativamente a 200°C con el tratamiento del óxido a una hora con respecto a cinco horas, siendo mucho menor para este último caso. Esta diferencia, basada en el tiempo de tratamiento, se reduce cuando tratamos el óxido a 300°C a una hora y a cinco horas.

4.3. Volumen de poros

Para el vanadio, a medida que aumentamos la temperatura, aumenta el volumen de poros. En cuanto al hierro, hay un incremento significativo al pasar de 200°C a 300°C, que no se verifica cuando pasamos de 300°C a 600°C. En el caso del cromo, hay un incremento significativo cuando pasamos de 200°C a 300°C con un tiempo de cinco horas, lo que no sucede para el cambio de 200°C a 300°C manteniéndolo una hora.

4.4 Fórmula

En el caso del vanadio y el hierro, aparecen óxidos con una estequiometría dada por el mayor número de oxidación de los cationes. En el del cromo, se obtiene a cualquier temperatura entre 200°C y 900°C el Cr_2O_3 con estructura romboédrica, independientemente de la temperatura de formación del óxido.

4.5. Cristalinidad

Vemos que para el vanadio, aumenta su porcentaje una vez que aumentamos la temperatura entre 200°C y 600°C, lo que en el caso del hierro también se verifica hasta temperaturas del orden de los 900°C. Con respecto al cromo, vemos que a 900°C tiene un valor similar al de 300°C, con la diferencia de que en el primer caso el óxido se mantuvo cinco horas, y en el segundo una hora.

Para 300°C hay una diferencia significativa respecto a 200°C para la misma cantidad de tiempo (cinco horas). Para 300°C a cinco horas es menor que a una hora. Lo mismo ocurre para 200°C.

5. Conclusiones

- Para los óxidos en estudio, el incremento de la temperatura modifica la superficie BET en todos los casos, en particular para el cromo y para el vanadio, en mayor extensión que para el hierro. Esto se verifica al pasar de 300°C a 600°C.
- Para temperaturas de 200° y 300°C de tratamiento del óxido, se verifica un incremento en la superficie BET a cinco horas de tratamiento, y en el caso del cromo, es notable el incremento de superficie BET para un tratamiento a una hora y a cinco horas.

- Para la distribución del tamaño de poros, se observa un incremento significativo cuando pasamos de un tratamiento de 200° a uno de 300°C a cinco horas. Para el caso del cromo, se observa una disminución del tamaño de poros en el incremento de 200° a 300°C, con tratamiento a una hora.
- El grado de cristalinidad de los óxidos estudiados se incrementa con el pasaje de 200 a 300°C y para cinco horas de tratamiento en el caso del cromo. También se estudió la cristalinidad para una hora y cinco horas de tratamiento a 200° y 300°C; se observa que la cristalinidad aumenta, y que para una misma temperatura baja la cristalinidad con el incremento del tiempo, de una hora a cinco horas.

Recibido: 28/04/15. Aceptado: 10/08/15.

BIBLIOGRAFÍA

- Anacleto, Nathaniel; Ostrovski, Oleg: "Solid-State Reduction of Chromium Oxide by Methane-Containing Gas", *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1 August 2004, vol. 35, no. 4, pp. 609-615(7) Minerals, Metals & Materials Society and ASM Intl.
- Chen, C.-L.; Wang, C.-H.; Weng, H.-S.: "Supported transition-metal oxide catalysts for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur", *Chemosphere*, August 2004.
- Cotton, F. A.; Murillo, C.; Wilkinson, G.; Bochmann, M.; Grimes, R. *Química inorgánica avanzada*. Limusa -Wiley: México, 1995.
- Curia, M. V. "Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O.V", tesis doctoral, CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J. Ronco", CONICET-UNLP, 2010. Disponible en: sedici.unlp.edu.ar.
- Dunn, Joseph P.; Stenger, Harvey G.; Wachs, Israel E.: "Oxidation of SO₂ over Supported Metal Oxide Catalysts", *Journal of Catalysis*, Volume 181, issue 2 (January 25, 1999), p. 233 - 243. Academic Press.
- Dunn, Joseph P.; Stenger Jr, Harvey G.; Wachs, Israel E.: "Oxidation of sulfur dioxide over supported vanadia catalysts: molecular structure – reactivity relationships and reaction kinetics", *Catalysis Today*, Volume 51, issue 2 (June 30, 1999), p. 301-318.
- Junko M. Watson and Umüt S. Ozkan: "Spectroscopic characterization of surface species in deactivation of sol-gel Gd-Pd catalysts in NO reduction with CH₄ in the presence of SO₂", *Journal of Catalysis*, Volume 217, Issue 1, 1 July 2003, Pages 1-11.
- Sang Cheol Paik and Jong Shik Chung: "Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur over Co-Mo/Al₂O₃", *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 5, Issue 3, 11 February 1995, Pages 233-243.
- Sang Cheol Paik and Jong Shik Chung, "Selective hydrogenation of SO₂ to elemental sulfur over transition metal sulfides supported on Al₂O₃", *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 8, Issue 3, 23 May 1996, Pages 267-279.
- Solymosia, J.; Raskób, E. Pappb, A., Oszkób, and T. Bánságib: "Catalytic decomposition and oxidation of CH₃Cl on Cr₂O₃-doped SnO₂", *Applied Catalysis A: General*, Volume 131, Issue 1, 12 October 1995, Pages 55-72.
- Wang, C.-H.; Lin, S.-S.: "Study on Catalytic Incineration of Methane Using Cr₂O₃/gamma-Al₂O₃ as the Catalyst", *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2004, vol. 39, no. 6, pp. 1631-1642.
- Xiang Wang and You-Chang Xie: "Total oxidation of CH₄ on Sn-Cr composite oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 35, Issue 2, 28 December 2001, Pages 85-94.
- Xiao L.; Sun K.; Yang Y.; Xu X.: "Low-Temperature Combustion of CH₄ over CeO₂-MO_x Solid Solution (M = Zr⁴⁺, La³⁺, Ca²⁺, or Mg²⁺)", *Catalysis letters*, June 2004, vol. 95, no. 3-4, pp. 151-155(5).
- Zhu, Tianli; Andreas Dreher and Maria Flytzani-Stephanopoulos: "Direct reduction of SO₂ to elemental sulfur by methane over ceria-based catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 21, Issue 2, 7 June 1999, Pages 103-120.