

“Efecto del Pretratamiento Térmico sobre las Propiedades Estructurales del Sistema Fe/SiO₂ y su Influencia sobre la Actividad y Selectividad en la Síntesis de Fischer-Tropsch”

Tesis Doctoral

José Fernando Bengoa

CINDECA

**Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas,
Dr. J.J. Ronco**

Facultad de Ciencias Exactas

Universidad Nacional de La Plata

Director de Tesis: Dr. Sergio Gustavo Marchetti

Mayo de 2003

A Analía, Leandro y Agustina.

A mi Madre.

A la memoria de mi Padre.

Jamás bebas agua de la tinaja equivocada.

C.S.B.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi profundo agradecimiento a todos los miembros del grupo de investigación en Fischer-Tropsch, Ana Alvarez, Virginia Cagnoli, Norma Gallegos, Gustavo Marchetti y Arturo Yeramían, por toda la colaboración brindada para que este trabajo de Tesis pueda concretarse, pero más que nada por su amistad, comprensión y paciencia a lo largo de todos estos años, sin lo cual nada se hubiera logrado. Debo hacer aquí una mención especial a todo el tiempo y esfuerzo que me dedicó Gustavo, gracias de nuevo.

A todo el personal del CINDECA, especialmente a mis amigos del primero.

A Horacio, por su “*insistencia*”

Al Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer del Dpto. de Física de la Fac. de Cs. Exactas (IFLP), por facilitar desinteresadamente el espectrómetro Mössbauer para realizar las medidas necesarias.

Finalmente, en el plano institucional, al CINDECA, al CONICET por el apoyo económico brindado y fundamentalmente a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, a la cual pertenezco desde hace muchos años.



José Fernando Bengoa

La Plata, 23 de Mayo de 2003.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la variación de las propiedades estructurales de sistemas de pequeñas partículas de Fe soportadas sobre sílica con la temperatura, la atmósfera y el tiempo de calcinación. Los precursores y catalizadores fueron caracterizados por BET, DRX espectroscopía Mössbauer, quimisorción y oxidación volumétrica. La calcinación en aire a una temperatura de 698 K produjo muy pequeñas partículas (<45 Å) de Fe_3O_2 amorfo o $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_2$ ubicadas en el interior de los poros del soporte. Un aumento del tiempo de calcinación no provoca modificaciones estructurales importantes. La utilización de N_2 como atmósfera de calcinación produjo una migración de los cristales de $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_2$ fuera de los poros con importante crecimiento de los mismos ($\cong 480$ Å). El aumento de temperatura en estas condiciones conduce a un cambio en la especie presente, generándose $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_2$, para finalizar con una reacción en estado sólido y formación de ferrifayalita superficial.

Entre los catalizadores reducidos frescos se encuentran diferencias estructurales que guardan directa relación con aquellas encontradas en los precursores. Esto indica la importancia de la adecuada selección de las variables operativas de los pretratamientos térmicos.

Finalmente, el detallado conocimiento de las propiedades estructurales de los catalizadores permitió explicar los resultados de actividad y selectividad en la síntesis de Fischer-Tropsch (FT) en condiciones standard. De esta manera se estableció que los catalizadores con mayor actividad, mayor producción de olefinas y menor producción de metano son aquellos que poseen el mayor diámetro de cristal metálico y el mayor número de imperfecciones cristalinas. Además, se estableció que de los distintos tipos de posibles sitios activos de Fe^0 , los que presentan la mayor actividad son los que poseen el mayor número de primeros vecinos posibles.

INDICE

INTRODUCCIÓN	pag. 1
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	pag. 5
1) Métodos de obtención	pag. 5
2) Preparación y caracterización del sistema Fe/SiO ₂	pag. 6
3) Caracterización del catalizador mediante medidas de actividad y selectividad	pag. 32
Bibliografía	pag. 53
CAPÍTULO 2: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES DE Fe/SiO₂.	pag. 56
1) Introducción.	pag. 56
2) Obtención de los precursores Fe/SiO ₂ .	pag. 56
3) Técnicas de caracterización.	pag. 57
3.1) Determinación de superficie específica, volumen de poros, distribución de radio de poro y contenido de Fe.	pag. 57
3.1.a) Consideraciones teóricas.	pag. 57
3.1.b) Equipos y ensayos realizados.	pag. 59
3.2) Difracción de Rayos X (DRX).	pag. 59
3.2.a) Equipos y ensayos realizados.	pag. 59
3.3) Espectroscopía Mössbauer (EM).	pag. 59
3.3.a) Consideraciones teóricas.	pag. 60
Breve explicación de la ocurrencia del fenómeno.	pag. 60
Interacciones Hiperfinas	pag. 65
Corrimiento isomérico δ	pag. 65
Información derivada del corrimiento isomérico.	pag. 68
Interacción cuadrupolar eléctrica.	pag. 69
Información derivada del desdoblamiento cuadrupolar	pag. 71
Interacción magnética hiperfina.	pag. 72

Interacciones magnética y cuadrupolar combinadas.	pag. 75
Información derivada del desdoblamiento hiperfino magnético	pag. 75
Fenómenos de relajación.	pag. 77
Modelo de las excitaciones magnéticas colectivas (CME).	pag. 82
Metodología de análisis de los espectros Mössbauer.	pag. 83
3.3.b)Equipos y ensayos realizados.	pag. 86
4)Caracterización de los precursores de Fe/SiO₂. Resultados y	
Discusión	pag. 87
Propiedades texturales y DRX.	pag. 87
Espectroscopía Mössbauer.	pag. 91
Estimación del diámetro promedio de partícula de óxidos de Fe	
en los precursores.	pag. 111
Modelo de las excitaciones magnéticas colectivas (CME).	pag. 112
Modelo del “core” y “shell”.	pag. 115
5)Conclusiones.	pag. 124
Efecto del tiempo de calcinación.	pag. 124
Efecto de la temperatura de calcinación.	pag. 125
Efecto de la atmósfera de calcinación.	pag. 125
Bibliografía	pag. 126
CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE	
LOS CATALIZADORES DE Fe/SiO₂.	pag. 128
1)Introducción	pag. 128
2)Obtención de los catalizadores de Fe/SiO₂.	pag. 128
3)Técnicas de caracterización.	pag. 129
3.1)Quimisorción.	pag. 129
3.1.a)Consideraciones teóricas.	pag. 129
3.1.b)Equipos y ensayos realizados.	pag. 135
3.1.c)Búsqueda de las condiciones operativas.	pag. 145
3.2)Oxidación volumétrica	pag. 146
3.2.a)Consideraciones teóricas	pag. 146
3.2.b)Equipo y ensayos realizados	pag. 146
3.3)Espectroscopía Mössbauer (EM) “in situ”.	pag. 147

3.3.a) Consideraciones teóricas.	pag. 147
4) Resultados y discusión de la aplicación de las técnicas descriptas a los catalizadores de Fe/SiO₂.	pag. 152
Espectroscopía Mössbauer	pag. 152
Oxidación volumétrica	pag. 174
Cálculo de diámetros promedio volumétrico superficial (d_{VA}).	pag. 175
5) Conclusiones.	pag. 177
Bibliografía	pag. 179

CAPÍTULO 4: MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE Fe/SiO₂. **pag. 181**

1) Introducción.	pag. 181
2) Consideraciones teóricas.	pag. 181
3) Equipos y ensayos realizados.	pag. 183
4) Cálculo de parámetros vinculados con la actividad y selectividad de los catalizadores de Fe/SiO₂.	pag. 188
Cálculo de conversión	pag. 188
Cálculo de frecuencia de recambio (TOF).	pag. 190
Cálculo de la probabilidad de crecimiento de cadena. Factor α de Shulz-Flory.	pag. 191
5) Resultados y discusión.	pag. 192
Efecto del tiempo de calcinación sobre la actividad y selectividad. Catalizadores calcinados en aire.	pag. 193
Efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad y selectividad. Catalizadores calcinados en nitrógeno.	pag. 201
Efecto de la atmósfera de calcinación sobre la actividad y selectividad. Catalizadores calcinados en aire y nitrógeno.	pag. 207
6) Conclusiones.	pag. 207
Efecto del tiempo de calcinación.	pag. 207
Efecto de la temperatura de calcinación.	pag. 208
Efecto de la atmósfera de calcinación.	pag. 208
Bibliografía	pag. 209

CONCLUSIONES GENERALES

pag. 211

APENDICE

pag. 213

INTRODUCCIÓN GENERAL

El proceso conocido como síntesis de Fischer-Tropsch (FT) permite realizar la síntesis catalítica de hidrocarburos a partir del denominado gas de síntesis (mezcla en relaciones determinadas de $\text{CO}:\text{H}_2$). El gas de síntesis puede ser producido por gasificación de C o por reformado de CH_4 .

A través de un adecuado control de las condiciones operativas y de los tratamientos realizados “aguas abajo” del reactor de FT es posible conseguir:

- alta producción de naftas
- fuel oil de excelente calidad
- α -olefinas lineales de alto valor agregado.

El proceso comenzó a aplicarse industrialmente en Alemania y en 1938 había nueve plantas en operación [1]. A partir de ese momento y hasta el presente el interés en FT ha seguido las fluctuaciones del valor del crudo y del conocimiento de la existencia de reservas [2]. Durante los últimos años se nota un progresivo incremento en las investigaciones dedicadas a esta temática, así durante el año 2000 se desarrolló en Sudáfrica un congreso denominado “Fischer-Tropsch on the Eve of XXI Century”, cuyas presentaciones fueron publicadas en un número especial de *Catalysis Today* durante 2002 dedicado exclusivamente a esta temática. Otro indicio del aumento del interés se ve reflejado en las empresas que se encuentran involucradas en FT, estas son: Sasol, Exxon, Shell, Conoco y Rentech, encontrándose en la actualidad en producción comercial las plantas de Sasol y Mossgas en Sudáfrica y Shell en Bintuli, Malasia.

En la actualidad, otras motivaciones se han sumado a las ya mencionadas, así: Rocco Fiato (Exxon) ha puntualizado que FT es la única de las varias rutas posibles para hacer uso de fuentes remotas de gas natural en el mundo [3]. Además, en el mundo se están realizando grandes esfuerzos para formular combustibles diesel “amigables” para con el medio ambiente que cumplan las especificaciones de los combustibles del siglo XXI, y los diesel sintéticos obtenidos por FT prometen cumplir con estos desafíos. Entre los beneficios de dichos diesel se pueden mencionar [4]:

- su especificación de contenido cero de S con reducción en la emisión de materia particulada.
- su bajo contenido de aromáticos.
- su relativamente alto número de cetano.

Otro aspecto, vinculado a la protección del medio ambiente, está relacionado con la fijación de CO₂ debido a su impacto sobre el ya conocido efecto invernadero. Una propuesta que ha atraído atención es producir gas de síntesis a través de su reacción con CH₄, aún cuando en el caso ideal sólo se puede producir una relación H₂:CO = 1. Otra opción es reciclarlo en una unidad de gasificación, pero hay un límite a la cantidad de CO₂ que puede ser utilizado de esta manera. Finalmente, la hidrogenación del CO₂ en una planta de FT se ha vuelto muy atractiva, aún cuando es necesaria una fuente de H₂ [5-12].

Por último, las nuevas legislaciones sobre aditivos de naftas requieren a partir de 2006 la eliminación total de los aromáticos y de metil-terbutil éter (MTBE) en diferentes países. Una de las vías que puede llegar a ser utilizada para conservar el número de octano de las naftas es la introducción de hidrocarburos ramificados obtenidos por alquilación de olefinas de C5 y superiores. Si esta opción se concreta la demanda global de olefinas crecerá a una velocidad alta en el futuro [13]. Las diferencias entre las velocidades de crecimiento de las demandas de las diferentes olefinas introducen la necesidad de crear nuevas fuentes de producción de las mismas. Así, se espera para el año 2010 un crecimiento en la demanda del 3.5% para etileno, 5% para propileno y mas del 8% para las olefinas mayores [14]. Existen grandes expectativas que esta fracción de olefinas pueda ser producida adecuadamente utilizando el proceso de FT.

Además, en el campo de la petroquímica, estas olefinas se utilizan como comonomeros en la producción de polietileno y en el caso de las de cadena más larga es posible convertirlas en alcoholes lineales por hidroformilación. Para este proceso la única purificación requerida es la remoción de los ácidos. Posteriormente, los alcoholes son utilizados en la producción de detergentes biodegradables cuyos precios de venta son alrededor de seis veces superiores al del combustible.

Esta descripción nos indica que nos encontramos ante el inicio de un nuevo período, con un interés renovado por la síntesis de FT, pero en esta ocasión existen una mayor cantidad de motivos que las fluctuaciones en el precio del barril de crudo. Por lo tanto, la realización de nuevos esfuerzos para aumentar los conocimientos tanto básicos como aplicados sobre el tema aparece como muy atrayente.

Si ahora se considera que la viabilidad del proceso de FT depende de tres factores claves que son: la actividad, la selectividad y la duración del catalizador [2], es fácil darse cuenta que grandes esfuerzos deben dirigirse hacia la preparación y

caracterización de nuevos sólidos catalíticos. Los únicos metales que poseen una actividad en FT como para ser empleados comercialmente son: Fe, Ni, Co y Ru. Ahora bien, si se toma como base el precio del Fe y se lo considera igual a 1, entonces el costo del Ni es unas 250 veces mayor, el del Co 1.000 y el del Ru 50.000 veces mayor. Además, el Ni produce mucho CH₄ y las cantidades disponibles de Ru son insuficientes para su aplicación en gran escala. Esto nos deja únicamente al Fe y el Co como metales viables para ser utilizados como catalizadores en FT.

Los tres factores claves en la viabilidad del proceso (actividad, selectividad y vida útil del catalizador) se encuentran íntimamente vinculados con las propiedades estructurales del sólido utilizado como catalizador. Las mismas están determinadas por los distintos procesos llevados a cabo durante la génesis del catalizador. Como se desprende del análisis bibliográfico (Capítulo 1), no existe un estudio sistemático de la influencia de estos procesos preparativos sobre las propiedades fisico-químicas del sólido y su vinculación con la actividad y selectividad en la síntesis de FT. Por este motivo, los objetivos planteados en este trabajo son:

Estudiar e interpretar cómo se modifican las propiedades estructurales de catalizadores de Fe soportado sobre SiO₂ cuando se varían el tiempo, la temperatura y la atmósfera de calcinación durante la preparación del precursor.

Determinar de que manera estos cambios estructurales en el sistema Fe/SiO₂ afectan la actividad y selectividad del mismo cuando es empleado como catalizador en la síntesis de FT.

Estos objetivos permitirían establecer qué propiedades estructurales deben buscarse en un catalizador de Fe/SiO₂ para obtener la mayor actividad en la producción de determinados compuestos en la síntesis de FT y qué condiciones preparativas deberán emplearse para obtener un sólido con esas características estructurales.

Bibliografía

- [1].- Anderson, R.B.; in "Catalysis", IV (P.H. Emmett Ed.), Reinhold, New York, (1956).
- [2].- Dry, M.E.; *Catal Today*, **71**, 227 (2002).
- [3].- Van Steen, E.; *Catal Today*, **71**, 225 (2002).
- [4].- Knottenbelt, C.; *Catal Today*, **71**, 437 (2002).

- [5].- Ando, H., Matsumura, Y. and Souma, Y.; *J. Mol. Catal. A*, **154**, 23 (2000).
- [6].- Ando, H., Xu, Q., Jujiwara, M., Matsumura, Y., Tanaka, M. and Souma, Y.; *Catal Today*, **45**, 229 (1998).
- [7].- Park, Y.K., Park, K.C. and Ihm, S.K.; *Catal Today*, **44**, 165 (1998).
- [8].- Xu, Q., He, K., Jujiwara, M., Tanaka, M., Souma, Y. and Yamanaka, H.; *J. Mol. Catal. A.*, **136**, 161 (1998).
- [9].- Wambach, J., Baiker, A. and Wokaum, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5071 (1999).
- [10].- Tan, Y., Jujiwara, M., Ando, H., Xu, Q. and Souma, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3225 (1999).
- [11].- Baiker, A.; in “*Greenhouse Gas Control Technologies*”, B. Eliasson, P. Reimer, and A. Wokaum (Eds.), Pergamon Press, Amsterdam, p. 391 (1999).
- [12] Li, J.T., Zhang, W.D., Chen, M.D. and Au, C.T.; *J. Nat. Gas Chem. (China)*, **8**, 221 (1999).
- [13].- Olivier-Bourguibou, H., Chodorge, J.A. and Travers, P.; *PTQ*, **141** (1999).
- [14].- Martino, G.; “*Studies in Surface Science and Catalysis*”, A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz and J.L.G. Fierro (Eds.), Elsevier, **130**, 83 (2000).

CAPITULO 1: ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Antes de la iniciación de este trabajo de tesis se realizó un detallado estudio bibliográfico sobre catalizadores de Fe utilizados en FT. Luego de un análisis del mismo se decidió trabajar con Fe soportado y no másico debido a la posibilidad de modificar sustancialmente las propiedades fisicoquímicas de los sistemas soportados. De los posibles soportes amorfos (SiO_2 , Al_2O_3 , carbono, Kieselghur, etc.) se eligió la sílica, ya que como se desprende de la bibliografía, resulta ser el soporte más “inerte”. A continuación se van a describir los principales aspectos existentes en la bibliografía vinculados con la obtención de catalizadores de Fe soportados sobre SiO_2 , mostrándose la existencia de numerosas variables que influyen de manera diversa sobre las propiedades de estos sólidos. Así, a través del manejo de estas variables es posible modificar las especies de Fe presentes en los precursores y/o los catalizadores reducidos, el porcentaje de reducción obtenido, el tamaño de cristal metálico, la resistencia al sinterizado, etc. Se describe, además, cómo se comportan estos catalizadores cuando son puestos en contacto con una mezcla de $\text{CO}+\text{H}_2$ en condiciones tales que permitan que ocurra la reacción de Fischer-Tropsch.

Finalmente, será posible comprobar de la siguiente descripción bibliográfica ordenada cronológicamente, que son numerosos los artículos publicados sobre estos temas, como así también son numerosas las contradicciones y fenómenos sin explicar que aún subsisten. Esta es una clara evidencia que resta mucho trabajo por realizar para poder despejar dudas y arribar a una segura caracterización de los sistemas de pequeños cristales de Fe soportados.

En el análisis de los resultados de cada autor se han resaltado, en letra *itálica*, aquellas interpretaciones o hechos aún sin explicar. Cabe aclarar que en este capítulo, estos no se dilucidarán, sino que simplemente se pretende llamar la atención sobre los mismos. Finalmente, el lector puede dirigirse a las páginas 32 y 45 donde se destacan, en *itálica*, los principales aspectos que surgen del presente análisis bibliográfico.

1) Métodos de obtención.

Uno de los métodos de obtención más comunes consiste en elegir un soporte amorfo “inerte”, generalmente con una elevada superficie específica y luego

impregnarlo con una solución de una sal de Fe^{+3} (generalmente $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). En la mayoría de los casos se utiliza el método de impregnación por mojado incipiente que consiste en agregar un volumen de solución, de concentración adecuada, exactamente igual al volumen de poros del soporte sólido elegido.

Posteriormente se procede a descomponer térmicamente la sal de Fe^{+3} , generándose la formación de óxidos, los que luego son reducidos con el propósito de obtener Fe^0 , ya que éste es el elemento, en principio, catalíticamente activo en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Esta metodología fue utilizada por ejemplo por Amelse y col. [1] para obtener catalizadores del 5% en peso de Fe/SiO_2 o por Raupp y Delgass [2] quienes prepararon un catalizador al 10% en peso de Fe sobre SiO_2 introduciendo una variante en la etapa del secado y descomposición ya que una porción del precursor fue calcinada en aire, pero otra fue secada en vacío.

En general el $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ es la sal preferida para ser utilizada en este método debido a que se descompone fácilmente y además no deja residuos de otros iones que pudieran molestar, ya que el ión NO_3^- se elimina bajo la forma de óxidos de nitrógeno.

Otro método de obtención mencionado en la bibliografía, pero menos común, es el utilizado por Huang y Anderson [3] conocido como de intercambio iónico, que consiste en disolver Fe_2O_3 con HCl , produciendo una solución de iones férricos con un $\text{pH}=2.4$ (ajustado con NH_3 acuoso). Cuando esta solución se pone en contacto con SiO_2 se obtienen catalizadores de Fe intercambiado con silicagel. Con estas condiciones, según los autores, evitaron la formación de especies polinucleares de Fe y lograron un intercambio satisfactorio, produciendo catalizadores de 0.17 % en peso de Fe. Posteriormente calentaron en vacío y redujeron en H_2 .

2) Preparación y caracterización del sistema Fe/SiO_2 .

Blyholder y Neff [4] prepararon un catalizador de 10% p/p de Fe/SiO_2 utilizando la técnica de mojado incipiente, secaron el precursor y posteriormente lo redujeron en una celda (Tabla 1) que se utilizó para caracterizarlo mediante espectroscopía IR de gases adsorbidos. El estudio de adsorción de CO muestra dos bandas, ambas se asignaron a CO quimisorbido linealmente sobre una superficie heterogénea, lo que implica que hay dos tipos distintos de sitios o regiones y los autores las asocian a

distintas caras de los cristales, concluyendo que la banda de 4.95μ corresponde al CO más fuertemente adsorbido y la de 5.1μ al más débilmente adsorbido.

Posteriormente Hobert y Arnold [5] impregnaron soportes de SiO_2 , Al_2O_3 y MgO con soluciones acuosas o acetónicas de sales de Fe, los secaron y descompusieron por calentamiento en aire a 723 K obteniendo muestras con concentraciones que variaban entre 5 y 20% p/p. Para los estudios de reducción (Tabla 1) y adsorción utilizaron pastillas colocadas en una celda especial que permitía hacer vacío, calentar y dosificar diferentes gases. La espectroscopía Mössbauer (EM) fue usada para caracterizar los catalizadores.

Al descomponer la sal se obtiene principalmente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con distintos tamaños de cristal. La naturaleza química de la sal, del soporte y del solvente, la temperatura de secado y descomposición y el tiempo de descomposición, determinan el grado de dispersión. El tamaño del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aumentó en el siguiente orden: Al_2O_3 , MgO y SiO_2 .

Las muestras de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ se desgasificaron 30 minutos a 673 K a 10^{-5} torr, observándose que el Fe^{3+} se transformó parcialmente a Fe^{2+} , el cual puede reoxidarse con O_2 pero vuelve a aparecer con una nueva desgasificación. *Los autores desconocen por qué ocurre esto.*

En el caso de Fe_2O_3 sobre SiO_2 el principal producto de reducción es Fe^0 . Así, las partículas grandes de Fe_2O_3 se reducen a Fe^0 ferromagnético que presenta un sextuplete en el espectro Mössbauer si el tamaño de cristal es de 10-20 Å. Partículas menores son superparamagnéticas (sp) y darán un singlete o doblete. Como las líneas de Fe^{3+} y Fe^{2+} están también en este rango es difícil, al menos a temperatura ambiente, observar el Fe^0 sp, sin embargo, este Fe^0 puede verse en el espectro Mössbauer de alta temperatura. Cuanto más finamente disperso está el óxido, mayor resulta la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ y siempre aparece una fracción de Fe^{3+} .

En los espectros Mössbauer a alta temperatura de Fe/SiO_2 reducido se encuentra una fuerte dependencia del desdoblamiento magnético, y de la intensidad de los 6 picos del Fe con el aumento de la temperatura. El espectro se transforma en un singlete que puede ser asignado a Fe^0 sp ya a 293 K. Este cambio resultó reversible.

Los resultados indican que el grado de dispersión y la reducibilidad del óxido de Fe finamente distribuido depende fuertemente del soporte. Según los autores esto puede atribuirse a los distintos coeficientes de difusión de los iones Fe sobre la superficie. En la SiO_2 grandes partículas pueden formarse por difusión.

En 1970, Hobson y Gager [6], explican que la medida del área superficial metálica es importante en catalizadores de metales soportados sobre óxidos de gran superficie, ya que en algunos casos la actividad de un catalizador para una reacción dada es directamente proporcional al área metálica; por otra parte la actividad de algunos sistemas catalíticos parecen ser una “función del tamaño, o de la variación en el tipo de sitios de los cristales soportados”. Boudart y col. [7] clasificaron estas reacciones en dos tipos: a) “reacciones fáciles” (no son sensibles a la heterogeneidad de la superficie activa) y b) “reacciones demandantes” (si son sensibles).

La medida directa del área superficial por quimisorción es la técnica preferida para determinar la constante de velocidad específica en reacciones sobre catalizadores metálicos soportados, pero la reproducibilidad puede ser problemática para el Fe debido a la dificultad que hay para reducirlo completamente a Fe⁰. La alternativa propuesta por Hobson y Gager es usar un método que permita estimar el tamaño medio de los microcristales a partir de los cuales pueda calcularse el área superficial.

Kündig y col. [8 y 9] desarrollaron un método para estimar el tamaño de microcristales de óxido férrico usando parámetros de los espectros Mössbauer del α -Fe₂O₃/SiO₂. De estos datos puede realizarse una estimación del área metálica superficial de muestras reducidas. Hobson y Gager prepararon sus muestras impregnando SiO₂ con Fe(NO₃)₃·9H₂O por el método de mojado incipiente, posteriormente secaron y calcinaron en aire (Tabla 1) en diferentes condiciones (muestras 1, 2, 3 y 4).

Los espectros Mössbauer de la muestra 1 a distintas temperaturas produjeron siempre un sextuplete y un doblete. A partir de ellos se estimó la fracción de α -Fe₂O₃ en estado superparamagnético (sp) como una función de la temperatura, midiéndose el tamaño de cristal en el punto de la curva donde el 50% de los cristalitos están en estado sp. Usando el valor de Kündig [8] para la constante de anisotropía magnética ($K=7.6 \cdot 10^4$ ergios/cm³) se encontró un diámetro medio de cristales de $140 \pm 10 \text{ \AA}$, comparable con el valor obtenido a partir del ensanchamiento de pico de DRX ($158 \pm 10 \text{ \AA}$). Sin embargo, el tratamiento de calcinación (Tabla 1) no parece haber producido un estado estable o de equilibrio ya que la muestra 2 mostró un espectro Mössbauer con casi toda su área bajo el doblete, con el sextuplete apenas detectable sobre la línea de fondo. *Sorprendentemente, estos autores indican que un tratamiento térmico más severo produjo una disminución en el tamaño de cristal óxido.*

Las muestras 3 y 4, calcinadas según se observa en la Tabla 1, mostraron un

comportamiento análogo. Estas dos últimas se redujeron, luego de la calcinación, en H_2 a 773 K durante toda la noche y su espectro Mössbauer resultó en un sextuplete característico de Fe^0 y un doblete superpuesto con parámetros Mössbauer típicos del Fe^{2+} de alto spin. Hobson y Gager sugieren que los cristales de óxido suficientemente grandes para producir un sextuplete se reducen a Fe^0 , mientras que la fracción sp se reduce a Fe^{2+} . Según los autores la presencia de Fe^{2+} explicaría las discrepancias encontradas en estudios previos de área metálica superficial en catalizadores de Fe soportados.

Cuando las muestras 3 y 4 son reoxidadas, el estado inicial se restituye, lo que implica que no hubo cambios permanentes. Sin embargo, si bien se observó que el 70% del espectro era un doblete de Fe_2O_3 sp (lo que implica cristales de diámetro menor a 100Å) el resto del espectro corresponde a cristales con tamaño medio mucho mayor, debido a que se encontró que en ambas muestras ocurría una transición de Morin cuando se observó el espectro Mössbauer tomado a la temperatura del nitrógeno líquido (esto no fue observado para la muestra 1). De acuerdo con Takada y col. [10] la transición de Morin para el α - Fe_2O_3 se observa a temperaturas mayores que la del nitrógeno líquido solo para cristales mayores a 250 Å de diámetro. Por ensanchamiento de línea de DRX se obtuvo un tamaño medio de 650 Å para la muestra 4.

Estas grandes diferencias indican que la distribución de tamaños es muy amplia, sesgada o posiblemente bimodal. La existencia de cristales tan grandes como para experimentar la transición de Morin, una observación más común para muestras calcinadas no tanto tiempo, complica el análisis de Kündig. En principio la fracción del espectro producida por cristales que experimentan la transición de Morin como función de la temperatura podría usarse para obtener posterior información sobre la distribución de tamaños. La temperatura de transición de Morin para el α - Fe_2O_3 bulk es de 260 K y decrece cuando decrece el tamaño de cristal, pero la dependencia del tamaño sobre la temperatura de transición todavía no ha sido suficientemente estudiada. Omitiendo la interpretación cualitativa, el hecho de determinar tamaño de cristal promedio por espectroscopía Mössbauer no puede realizarse fácilmente con estas muestras.

Hobson y Gager concluyeron que hay factores limitantes para determinar el tamaño de los microcristales de Fe_2O_3 soportados a partir de espectroscopía Mössbauer. Así, el método depende críticamente de la existencia de una fracción superparamagnética de Fe_2O_3 para producir un doblete en el espectro. Si además se

produce formación de un compuesto con el soporte, que contribuya a este doblete, aparece una dificultad adicional. En este caso los autores no encontraron que ocurra reacción entre el Fe_2O_3 y la SiO_2 . Por lo tanto, el método para determinar tamaño de cristal por espectroscopía Mössbauer puede proveer información detallada sobre el estado físico de los sistemas de óxido férrico soportado, pero debe usarse con cuidado. Los pretratamientos y condiciones de reacción pueden cambiar drásticamente el catalizador durante su vida, debido a difusión superficial y sinterizado y por reacción con el soporte. Estos cambios pueden o no ser detectados por muchas de las técnicas usadas para determinar el estado físico del material. Sin embargo, si ellas se combinan con este método se pueden dar más detalles sobre la estructura de catalizadores soportados que lo logrado hasta ese momento. *No obstante, los autores no discuten el método que debería emplearse para estimar el área metálica una vez determinado el tamaño de los cristales óxido ni los errores involucrados.*

Vannice [11] encontró que el soporte puede tener un efecto notable sobre el catalizador e influir sobre su comportamiento global en la síntesis de Fischer-Tropsch. Así, Vannice sostiene que debería suponerse que los metales soportados sobre sílica deberían aproximarse más a superficies de metales no soportados que a metales soportados sobre alúmina. En sílica no hay superficies con estructuras de espinelas y por lo tanto los metales son más fácilmente reducibles que aquellos dispersados sobre alúmina. Los catalizadores fueron preparados como se describe en la Tabla 1. Vannice utiliza la adsorción de CO e H_2 para calcular el número de sitios activos para la reacción, observando que en catalizadores frescos, los valores de CO e H_2 son coincidentes. En cambio, en catalizadores usados y reducidos hay diferencias significativas, encontrándose un consumo mayor de H_2 probablemente porque queda carbón residual luego de la reducción y el H_2 puede migrar desde la superficie del metal hacia el material carbonoso lo que no ocurre con el CO. Sin embargo, la tendencia de la dispersión del metal es similar cuando se elige para comparar tanto la relación CO/M como H_2/M (donde M es el número total de átomos metálicos por gramo). Entonces la comparación de las actividades específicas relativas, basadas tanto en la adsorción de H_2 como de CO, para definir el número de sitios, serán consistentes aún cuando pueda existir cierta incerteza acerca de las magnitudes absolutas de las frecuencias de recambio calculadas.

Vannice opina que la adsorción de H_2 sobre muestras frescas puede usarse para determinar el área metálica inicial. Si se asume que no existe un sinterizado importante

bajo las condiciones de reacción pueden calcularse las frecuencias de recambio basadas en el área superficial inicial para proveer un buen chequeo de los valores obtenidos utilizando los datos de adsorción de las muestras usadas.

Amelse y col. [1] analizaron el estado químico del Fe en un catalizador de 4.94%Fe/SiO₂ por espectroscopía Mössbauer en distintos estados de calcinación y reducción y después de ser usado en la síntesis de Fischer-Tropsch (Tabla 1). El estudio Mössbauer “in situ” produjo un sextuplete de α -Fe₂O₃ superpuesto con un pico no resuelto de α -Fe₂O₃ sp.

El programa de reducción del α -Fe₂O₃/SiO₂ se muestra en la Tabla 1. El espectro Mössbauer de la primer muestra reducida mostró un sextuplete de α -Fe⁰ y un doblete superpuesto de α -Fe₂O₃ sp. Este catalizador se expuso al aire por horas y no modificó su espectro. *No se encontró razón para esta pasivación teniendo en cuenta que la fracción de pequeñas partículas remanentes es de aproximadamente 40% del espectro Mössbauer.*

La otra muestra reducida (Tabla 1) produjo un espectro Mössbauer que no se pudo ajustar con α -Fe₂O₃, por lo tanto se dedujo que 24hs alcanzaron para reducir el 80-90% del α -Fe₂O₃ a Fe⁰.

Raupp y Delgass [12] analizaron aspectos del pretratamiento térmico y como incide el mismo en el tamaño de partícula en un catalizador 10%Fe/SiO₂. Las muestras se prepararon como se describe en la Tabla 1.

En el análisis de los espectros Mössbauer de las muestras reducidas estos autores asignan 2 dobletes centrales a especies de Fe²⁺, el doblete externo presenta parámetros típicos del Fe²⁺ en óxidos de hierro bulk. Mientras que el interno posee corrimiento isomérico (δ) y desdoblamiento cuadrupolar (Δ) menores, similares a los que han sido encontrados en microcristales de FeO y atribuidos a especies de Fe²⁺ con coordinación menor a la octaédrica. Esta evidencia para átomos de Fe²⁺ sugeriría que el Fe irreducible está también dispersado como pequeñas partículas sobre el soporte.

Se atribuye el aumento de la reducibilidad del Fe, a medida que la severidad del pretratamiento aumenta, al crecimiento del tamaño de cristal óxido. Muchos estudios Mössbauer previos mostraron que el Fe sobre SiO₂ o Al₂O₃ en cantidades entre 0.1-1%p/p es generalmente difícil de reducir. Un tratamiento típico con H₂ a 773 K por largo tiempo no puede reducir al Fe más allá de Fe²⁺. Una fuerte interacción entre el Fe en pequeñas partículas y el soporte o un intercambio iónico entre el Fe y la superficie

del soporte pueden ser la causa de la persistencia de la fase ferrosa. La reducción a Fe^0 generalmente puede ser alcanzada para porcentajes de Fe mayores al 3%p/p o para partículas que se tornen lo suficientemente grandes para hacer que la fuerte interacción con el soporte no sea importante ya que tienen una pequeña fracción de los átomos de Fe en contacto con la SiO_2 . En este caso, el 10% de Fe es suficiente para permitir la reducción a Fe^0 , pero el grado de la misma es controlado por el crecimiento de partículas durante el pretratamiento.

Los autores explican en su trabajo que la espectroscopía Mössbauer además de proveer una medida de la reducibilidad permite estimar los límites para el tamaño de las partículas metálicas involucradas. En este caso se observó para el catalizador 10%Fe/ SiO_2 que el tamaño medio de partícula metálica es mayor que 15Å en todos los casos. Esto significa que las pequeñas partículas de óxido de hierro no pueden ser completamente reducidas cuando están soportadas sobre sílica. Se observó también que la cantidad de Fe presente en partículas de óxido muy pequeñas decrece cuando aumenta la severidad del tratamiento.

Los espectros Mössbauer de los precursores proveen una estimación de tamaño de cristal para las partículas de óxido de Fe más grandes. Kündig y col. [8] mostraron que el diámetro crítico de partícula para relajación superparamagnética en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente es de 135Å. Este diámetro crítico es mucho mayor que el correspondiente a Fe^0 , que según Boudart y col. [13] es del orden de 15 Å. Este resultado refleja que K es mucho menor para el óxido de Fe que para el Fe^0 . El espectro del 10%Fe/ SiO_2 secado al vacío muestra solo un doblete muy ancho. Por lo tanto, el tamaño de partícula promedio es lo suficientemente pequeño como para que el comportamiento sea completamente superparamagnético. La calcinación directa del catalizador fresco en 1% de O_2 en He da una distribución de tamaños aproximadamente igual al 13% (basado en área espectral) de partículas lo suficientemente grandes para exhibir comportamiento débilmente ferromagnético de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, teniendo un campo hiperfino de 494kOe, $\delta = +0.31\text{mm/seg}$ e identificado como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y no como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre la base del relativamente grande $2\varepsilon = 0.31\text{mm/seg}$.

El componente superparamagnético para cada espectro se ajusta con dos dobletes. El doblete externo se asignó a Fe^{3+} superficial de acuerdo a la observación de Kündig y col. [8] que el desdoblamiento cuadrupolar del doblete de Fe^{3+} en partículas muy pequeñas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se incrementa cuando decrece el tamaño de partícula. Los efectos

de tamaño son también evidentes en los componentes del espectro para las partículas mayores ya que los campos magnéticos hiperfinos son menores que el valor establecido de 515kOe para el α -Fe₂O₃ bulk. Por resultados previos se sabe que el campo magnético para pequeñas partículas es menor que para cristales grandes de la misma fase.

El ensanchamiento de líneas de DRX provee un método independiente para medir tamaños de partículas para muestras reducidas y pasivadas. El valor obtenido por esta vía se espera que sea algo menor debido a que la pasivación oxida las capas superficiales de las partículas. Sin embargo, el efecto Mössbauer muestra que el porcentaje de oxidación en la pasivación es de aproximadamente un 25% para partículas de 80Å y un 2% para las de 200 Å. Este resultado junto con la ausencia de líneas de DRX de óxidos de Fe, sugiere que el método de ensanchamiento de pico de DRX da una estimación razonable del tamaño de partícula. Se puede concluir por ambos métodos, que a medida que aumenta la severidad del pretratamiento, se incrementa el tamaño de partícula.

Es particularmente interesante que la calcinación afecta el tamaño de partícula sólo si el catalizador fresco está hidratado. Una muestra previamente secada a vacío y luego tratada en O₂, He o H₂ a temperaturas de hasta 723 K por varias horas previas al tratamiento de reducción final da un espectro idéntico al de una muestra secada al vacío y reducida en H₂ 24hs a 723 K. Este resultado sugiere fuertemente que el agua residual o los iones nitratos juegan un rol integral en el proceso de aglomeración del metal (en este caso no son aplicables las teorías usuales de sinterizado). Un número dado de interacciones debe influir en la aglomeración de los iones metálicos durante las etapas finales del secado. El agua de hidratación o iones nitratos unidos a los cationes, así como oxidrilos o grupos nitratos en la superficie del soporte pueden alterar la velocidad de difusión superficial. La velocidad de deshidratación también juega su rol. Una rápida eliminación del agua puede estimular la precipitación de sales en los grandes poros, mientras que una eliminación gradual del agua puede concentrar iones en los poros pequeños, con una deshidratación final controlada por condensación capilar. La descomposición de nitratos comienza a temperaturas relativamente bajas (413 K) pero probablemente no se completa hasta temperaturas más altas. Si bien la descomposición del nitrato juega un rol en la génesis de las partículas de óxido y se hace más importante a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, el efecto benéfico del secado a vacío a temperaturas relativamente bajas sugiere que si el agua se remueve previo a la

descomposición del anión, ayuda a anclar un ion metálico al soporte y previene la precipitación masiva de partículas de sal en los poros. A pesar que el mecanismo de formación de partículas no está bien establecido se sacaron las siguientes conclusiones:

- El secado a vacío en condiciones suaves previo a la reducción produce partículas significativamente menores de Fe sobre la sílica que un precalcinado o reducción directa.

- Luego del paso inicial de secado, las partículas son relativamente estables a un posterior crecimiento de tamaño.

Posteriormente, Unmuth y col. [14] utilizaron la técnica Mössbauer para realizar estudios de óxido-reducción “in situ” en una celda de atmósfera controlada.

Una secuencia de calcinación-reducción-reoxidación-reducción (Tabla 1) se usó para una muestra de 5%Fe/SiO₂ y en cada etapa se caracterizó por EM y DRX. En sus resultados se ve que el óxido inicial luego de calcinar es α -Fe₂O₃, caracterizado por un sextuplete superpuesto a un pico central ancho y no Lorentziano, de origen poco claro. El campo magnético hiperfino experimental de $503 \pm 1 \text{ kOe}$ es menor que el valor del bulk (517 kOe), sin embargo éste es función del tamaño de partícula para pequeñas partículas de α -Fe₂O₃. El campo medido corresponde a una partícula de 180 \AA , este valor está en concordancia con los $178 \pm 5 \text{ \AA}$ obtenidos por DRX.

Luego de la reducción durante 12 o 24hs a 698 K el EM indica la presencia de Fe⁰ así como una pequeña cantidad de especies paramagnéticas no identificadas. Combinando experiencias de reducción a temperatura programada y espectroscopía Mössbauer se concluyó que la reducción del α -Fe₂O₃ cerca de las condiciones de equilibrio es cuantitativa a Fe₃O₄ antes de la reducción final a Fe⁰, por ello estas especies son atribuibles a Fe₃O₄ superparamagnética que resulta de la reducción parcial de partículas de α -Fe₂O₃, pero estos investigadores no confirman de manera definitiva esta asignación. El grado de reducción fue calculado de las áreas de los espectros Mössbauer, los resultados indican un 67% de reducción a las 12hs y 69% a las 24hs, con tamaños de partícula medio muy similares: $129 \pm 5 \text{ \AA}$ y $133 \pm 5 \text{ \AA}$. Estos resultados coinciden cualitativamente con la observación de Hobson y Gager [6] y de Raupp y Delgass [12] que el α -Fe₂O₃(sp)/SiO₂ no puede reducirse al estado metálico.

Luego de reoxidar 2hs a 473 K, se formó un óxido (sp). Usando la correlación entre desdoblamiento cuadrupolar y tamaño de partícula obtenida por Kündig y col. [9], para el α -Fe₂O₃, se determinó un tamaño de partícula promedio menor a 50 \AA . DRX

confirma que la fase reoxidada consiste de pequeñas partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de $29\pm 1\text{\AA}$ para ambas secuencias de reducción. La oxidación posterior 2hs a 698 K, decrece la porción superparamagnética del EM, indicando algún crecimiento en el tamaño de partículas del óxido. Los resultados por DRX indican un tamaño medio de partícula de $41\pm 1\text{\AA}$.

La muestra fue sujeta a una segunda reducción luego de la re-oxidación y los resultados obtenidos brindan información con respecto al proceso de formación del gránulo y la dispersión. El tamaño de partícula para el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ original fue de 179\AA y el valor medio para los reducidos 12 y 24hs fue de 131\AA , que corresponde a una reducción de tamaño de aproximadamente 27%. La disminución de tamaño debido al cambio de densidad del bulk de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Fe}^0$ es del 22%, luego las partículas de óxido parecen reducirse directamente a metal con un pequeño sinterizado. La reoxidación en dos pasos, primero disminuye el tamaño de partícula de 131 a 29\AA y luego incrementa el tamaño a 42\AA . La reducción de este óxido de 42\AA conduce a $\alpha\text{-Fe}^0/\text{SiO}_2$ con tamaño de partícula de 145\AA , comparable al producido en la reducción inicial del óxido. Este ciclo implica que el material reoxidado consiste de partículas grandes con cristalitas aglomerados, producidos de una partícula reducida única de mayor tamaño. La cantidad de Fe es constante ya que no hay transporte entre partículas.

La oxidación de un metal de transición normalmente ocurre a través de la nucleación y crecimiento de la fase óxido en la superficie del metal y cada sitio de nucleación resulta en un grano de óxido separado. Los tratamientos a alta temperatura conducen a un crecimiento de los granos. Es significativo que la re-reducción del óxido calcinado produce aproximadamente el mismo tamaño de cristal metálico que el obtenido por la reducción del óxido inicial, no observándose ni sinterizado ni dispersión.

En 1982, Yuen y col. [15] realizaron un estudio de las interacciones de óxido de Fe soportado sobre sílica. La existencia de estas interacciones se conocía previamente, ya que como se describió antes, al impregnar la sílica con una sal de Fe con contenidos menores al 1%p/p, el Fe no se reduce más allá de Fe^{2+} con H_2 con temperaturas de hasta 750 K, mientras que el Fe bulk se reduce a Fe metálico durante el mismo tratamiento. Hay concordancia en que luego de una reducción en H_2 a 750 K el EM de Fe/SiO_2 de bajo contenido de Fe muestra dos dobletes. El que tiene mayor corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar, llamado doblete externo, ha sido atribuido a Fe^{2+} de alta

coordinación (por ejemplo: octaédricamente coordinado con iones oxígeno) y el doblete con menor corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar (a partir de aquí doblete interno), ha sido atribuido a Fe^{3+} o a Fe^{2+} de baja coordinación.

Estos autores utilizaron espectroscopía IR para determinar el estado de NO adsorbido sobre los catalizadores reducidos, EM para determinar los estados químicos del Fe/SiO_2 antes, durante y después de exponer las muestras a NO y adsorción volumétrica y gravimétrica para medir la cantidad de NO adsorbida por cada muestra.

Las muestras fueron tratadas como se describe en la Tabla 1 antes de exponerlas al NO. Los tres tratamientos con H_2 fueron elegidos para variar la cantidad relativa de los dobletes interno y externo.

Luego de cada tratamiento la muestra fue evacuada 1 h a la misma temperatura y los autores observaron que se generan más sitios para la adsorción de NO cuanto más severa es la reducción. Esto se encuentra acompañado por una transformación del doblete externo en interno en los espectros Mössbauer.

Para obtener información acerca de las interacciones del óxido de Fe y la SiO_2 es necesario interpretar el origen de los dobletes interno y externo de los espectros Mössbauer de las muestras de Fe/SiO_2 reducidas. Una posible explicación sería atribuir los dobletes interno y externo a cationes de Fe superficial y “bulk” de pequeñas partículas de óxido de Fe; sin embargo esto no es consistente con la conversión del doblete externo en interno a medida que la reducción es más severa, ni con la observación de que la fracción libre de retroceso del doblete interno es mayor que la del externo, ya los átomos superficiales se espera que tengan una mayor amplitud cuadrática media (y por lo tanto menor fracción libre de retroceso) que los átomos “bulk”. El presente trabajo también muestra que la porción de cationes de Fe^{2+} que contribuyen al doblete externo pueden adsorber NO. Esto no podría explicarse si el doblete externo fuera debido a Fe^{2+} en el interior de partículas de óxido de Fe.

Una segunda interpretación de los EM sería imaginar que ambos dobletes se deben a Fe^{2+} en la superficie de pequeñas partículas de óxido de Fe. Esto explicaría la conversión del externo en el interno a medida que la reducción es más severa, en términos de dehidroxilación de la superficie. El modelo también es consistente con la observación que los cationes del doblete externo pueden adsorber NO. Las partículas de óxido de Fe de este modelo sin embargo deberían ser muy pequeñas con todos los cationes de Fe esencialmente en la superficie, ya que la mayoría del doblete externo puede convertirse en el interno por reducción a alta temperatura. Permanece sin

explicación, por qué solo una porción de los cationes del doblete externo son capaces de adsorber NO y por qué el doblete interno tiene una mayor fracción libre de retroceso que el doblete externo.

Para solucionar las deficiencias de los dos modelos una tercera interpretación de los EM es propuesta por Yuen y col. quienes asignan el doblete interno al Fe^{2+} que está interactuando con la superficie del soporte. Una fuerte interacción entre la SiO_2 y el Fe^{2+} del doblete interno explicaría las diferencias de fracciones libres de retroceso observada. Mientras que el doblete externo es asignado a Fe^{2+} en pequeñas partículas de óxido de Fe. Para explicar la conversión del doblete externo en interno se propone que el tamaño del óxido de Fe disminuye cuando aumenta la severidad del tratamiento de reducción. Esto es: “cuanto más severo es el tratamiento de reducción mayor es la interacción entre las partículas de óxido y el soporte”. Esto podría ser el resultado de la dehidroxilación de la superficie o del “esparcimiento” de las partículas de óxido de Fe sobre la superficie del soporte. En ambos casos los enlaces Fe-O-Si son formados a expensas de enlaces Fe-O-Fe y los cationes Fe^{2+} del doblete externo se convierten en Fe^{2+} del interno. Como resultado de este proceso, la dispersión de las partículas de óxido de Fe podría aumentar.

Puede cuestionarse que los cationes de Fe superficiales y subsuperficiales de las partículas de óxido de Fe mencionadas no pueden distinguirse en el EM tomado antes de exponer el Fe/ SiO_2 al NO. Por esta razón, debe proponerse que los cationes de Fe en la superficie de estas partículas no están insaturados coordinativamente, tal vez debido a los grupos hidroxilos o a una capa de oxígeno completa en la superficie. De esta forma, todos los cationes de Fe de las partículas estarían altamente coordinados (por ej. rodeado de 6 ligantes). El NO sin embargo, puede adsorberse sobre los Fe^{2+} por reconstrucción de la superficie.

Además, estos autores encontraron que partículas de Fe^0 pueden producirse por reducción prolongada en H_2 del Fe/ SiO_2 a alta temperatura. Este Fe^0 se forma a partir del Fe^{2+} del doblete externo. Es razonable suponer que el Fe^{2+} del doblete interno no se reduce a Fe^0 debido a su fuerte interacción con la sílica. Debe recordarse, sin embargo, que estas partículas de óxido de Fe están en íntimo contacto con la sílica, por ello la reducción es muy lenta. En experimentos similares, Clausen [16] encontró que incrementando el tiempo de reducción a temperatura constante aumenta la cantidad de doblete interno a expensas del externo. Luego, la reducción del doblete externo a Fe^0 compite con la formación de una fuerte interacción entre el Fe^{2+} y el soporte. También

es relevante para este estudio, la observación de Clausen [16] de que las partículas de Fe^0 formadas durante las primeras etapas de la reducción son mayores que las formadas en las etapas posteriores. Esto está en contraste con el fenómeno de nucleación y crecimiento, pero se puede explicar si pequeñas partículas de Fe^0 se forman muy lentamente porque provienen de la reducción de las más pequeñas partículas de óxido de Fe. Estas se encuentran en mayor contacto con la sílica y por consiguiente son menos reducibles que las de mayor tamaño.

A medida que aumenta la severidad de la reducción también aumenta el NO adsorbido en forma irreversible. Esto puede explicarse si los cationes de Fe de baja coordinación se presentan en delgadas “islas”, con fuerte interacción con la sílica. Esto puede corresponder a la formación de una fase silicato de hierro superficial y no excluye la posibilidad que algo de Fe^{2+} del doblete interno esté presente como cationes aislados sobre el soporte. El Fe en los bordes de estas “islas” puede formar especies dinitrosilo luego de exponer la muestra a NO, mientras que los cationes sobre las caras de las “islas” no lo pueden hacer debido a impedimentos estéricos. A medida que la reducción del Fe/SiO₂ se hace más severa, el doblete externo se convierte en interno en el EM y posiblemente el tamaño de las delgadas “islas” en interacción fuerte con el soporte aumentaría, causando un aumento en el número relativo de cationes de caras a bordes en la “isla”. Luego, la observación que al aumentar la severidad de la reducción aumenta el número de especies mononitrosilo, comparado a los dinitrosilo sobre Fe^{2+} de baja coordinación es entonces explicada. Debe notarse que la evacuación a temperatura ambiente de la muestra de Fe/SiO₂ reducida en H₂ a 498 K remueve casi toda la banda IR del dinitrosilo, mientras que esas bandas persisten si se evacúa a temperatura ambiente el Fe/SiO₂ que fue reducido más severamente. *Los autores no explican este comportamiento, solo sugieren que los dinitrosilos presentes sobre cationes de Fe en los bordes de las “islas” son más fuertemente adsorbidos cuando las regiones vecinas de la SiO₂ están completamente deshidroxiladas.*

Weatherbee y col. [17] demostraron, utilizando estudios de desorción a temperatura programada, que en un sistema de 15% Fe/SiO₂, preparado según se describe en la Tabla 1, la adsorción de H₂ resulta activada. Los autores definieron el concepto de adsorciones moderadas y altamente activadas de la siguiente manera:

-puesto que una mayor cantidad de H₂ se quimisorbe cuando se enfría el catalizador en H₂ desde 723 K a 298 K, en comparación con la adsorción a cualquier temperatura fija por debajo de 523 K, se concluye que la adsorción de H₂ sobre Fe es

activada.

-sin embargo, la cantidad adsorbida sobre algunos catalizadores decrece cuando se incrementa la temperatura de adsorción y en otros ocurre lo opuesto, siendo la cantidad adsorbida despreciable a 298 K. Al primer tipo de comportamiento lo denominan adsorción moderadamente activada y al segundo altamente activada. Según los autores el predominio de las velocidades de adsorción o de desorción con el aumento de la temperatura determinan el grado de activación. Lo más notable es que cuando el catalizador se seca a 333-353 K, antes de la reducción, la adsorción resulta moderadamente activada, pero si esta temperatura de secado es de 373 K, el proceso se vuelve altamente activado y recién a temperaturas superiores a 423 K ocurre adsorción. *Los autores atribuyen este cambio drástico de comportamiento (con sólo 20° de diferencia en la temperatura de secado) a la posible migración de especies de sílica sobre la superficie del metal, pero no brindan ninguna evidencia de la ocurrencia de este fenómeno.*

En el año 1986, Rankin y Bartholomew [18] estudiaron el efecto de dos pretratamientos de calcinación sobre la capacidad de adsorción y las propiedades fisicoquímicas del sistema Fe/SiO₂.

Así, investigaron las estequiometrías y cinéticas de adsorción del CO e H₂ y trataron de relacionarlas con cambios en las propiedades fisicoquímicas del catalizador. Estos resultados revelan importantes diferencias en el comportamiento para las adsorciones del CO e H₂ sobre el Fe/SiO₂ precalcinado comparado con las adsorciones sobre monocristales de Fe o Fe policristalino. Estas diferencias están relacionadas a cambios en las propiedades superficiales y “bulk” del Fe.

La preparación de los catalizadores se encuentra descrita en la Tabla 1.

Las quimisorciones de H₂ y CO en los catalizadores frescos reducidos fueron llevadas a cabo en aparatos volumétricos después de evacuar. El hidrógeno se contactó con la muestra durante el enfriamiento desde 673 a 298 K a una presión de 400 torr, y el CO mientras se enfrió de 373 a 298 K. Para CO la quimisorción se determinó por diferencia entre 2 isothermas, la primera medida después de evacuar a 673 K y la segunda después de evacuar a 298 K. Además los autores usaron desorción a temperatura programada de H₂ y CO para evaluar la energía de activación y la fuerza de las adsorciones.

DRX y microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron utilizadas para determinar el tamaño de cristal metálico, EM para identificar las especies presentes y

titulación con O₂ para determinar el grado de reducción del Fe

En sus resultados de adsorción resultan evidentes los siguientes aspectos:

-El consumo de H₂ y CO decrece en forma significativa con el incremento de la temperatura de precalcinación.

-El porcentaje de decrecimiento de la capacidad de adsorción de CO es mayor que la de hidrógeno.

-La adsorción de H₂ en Fe/SiO₂ precalcinado a 473 K es moderadamente activada.

-La adsorción de CO sobre Fe/SiO₂ es probablemente asociativa entre 298 y 373 K.

El espectro Mössbauer de ambos catalizadores consiste predominantemente de un sextuplete característico de α -Fe⁰ pero también contiene una pequeña señal de un doblete central asignable al óxido de Fe³⁺ sp. El grado de reducción determinado por titulación con O₂ en general coincide con el obtenido por espectroscopía Mössbauer y el mismo disminuye con aumento de la temperatura de precalcinación.

Los diámetros de cristal calculados por DRX, TEM y consumo total de H₂, asumiendo una estequiometría H/Fe=1, son concordantes.

La comparación de DRX, TEM y adsorción de este estudio provee evidencia que el H₂ se adsorbe en Fe/SiO₂ con una estequiometría de 1:1 de átomos de hidrógeno a átomos de Fe superficial, si el consumo total se mide mientras la muestra se enfría en hidrógeno desde 673 K hasta temperatura ambiente para evitar limitaciones cinéticas debido a una adsorción altamente activada. Los datos de adsorción también indican que menos de 0.5 de una monocapa de CO se adsorbe sobre Fe/SiO₂ a 300-373 K (CO/H=0.34) probablemente debido a que predominan las especies puente.

Ozin y col. [19] realizaron un estudio sistemático de la génesis de clusters de Fe soportados sobre SiO₂ con distintas concentraciones de grupos hidroxilos superficiales utilizando deposición de átomos de Fe solvatados en solución.

La concentración de grupos OH en la sílica varía de acuerdo a la temperatura de dehidroxilación. Así, a 473 y 673 K la superficie de la sílica tiene aproximadamente 5 y 2 grupos OH por nm², respectivamente. Los autores utilizaron bis-tolueno-Fe⁰ para impregnar la SiO₂ a 150 K y encontraron que en contacto con ésta el compuesto se descompone a una temperatura 60 K menor que la temperatura de descomposición de la solución de bis-tolueno-Fe⁰, lo que indica que el proceso de descomposición se facilita por los grupos OH de la sílica. Además, la descomposición del bis-tolueno-Fe⁰ es más

rápida sobre sílica tratada a 473 K que sobre la tratada a 673 K.

El radio de poro de la SiO₂ es de 15Å, por lo tanto la mayoría del bis-tolueno-Fe⁰ puede difundir en el poro fácilmente e interactuar con la mayoría de los OH superficiales de la sílica.

Luego de la impregnación y calentamiento hasta temperatura ambiente de una SiO₂ pretratada a 473 K se vió por IR que todos los OH superficiales fueron consumidos y por EM que el bis-tolueno-Fe⁰ se había descompuesto, pues se obtuvo un doblete asimétrico con parámetros distintos a los de este compuesto: $\delta = 0.347\text{mm/s}$, $\Delta = 0.99\text{mm/s}$, $A_1/A_2=0.681$.

Como ya ha sido discutido [20] la presencia de un doblete asimétrico puede deberse a alguno de los siguientes efectos (o a una combinación de ellos): un efecto Gol'Danskii-Karyagin, un fenómeno de relajación o una multiplicidad de entornos para el Fe. Las microfotos electrónicas de transmisión del bis-tolueno-Fe⁰ descompuesto lentamente sobre sílica pretratada a 473 y 673 K muestran que una gran población de cristallitos de óxido de Fe de tamaño pequeño, entre 10 y 20Å de diámetro es inmovilizado sobre ambas sílicas. En cambio, si la descomposición se realiza rápidamente se obtienen cristales de óxido de Fe de diámetros entre 50 y 100Å. Por lo tanto, la rápida desolvatación del bis-tolueno-Fe⁰ parece favorecer la formación de "clusters" de Fe de tamaño grande en la fase solución, los cuales pueden atraparse en la superficie exterior de la sílica luego de remover el tolueno con vacío. En contraste, la desolvatación lenta sobre la superficie de la sílica aumenta la formación de pequeños "clusters" de Fe. Los datos de microscopía sugieren que el doblete cuadrupolar asimétrico puede deberse tanto a Fe³⁺ ocupando un número de sitios con distintas asimetrías y números de coordinación, o a partículas que contienen Fe³⁺ con una distribución de tamaños. Esto puede dar lugar a una distribución de corrimientos isoméricos y desdoblamientos cuadrupolares. Ya que los "clusters" de óxido de Fe sobre sílica pretratada a 473 y 673 K no están monodispersados en tamaños y el ancho e intensidad de las líneas del doblete cuadrupolar son distintos, el ajuste del espectro Mössbauer con un rango de δ y Δ representaría mejor la situación física que la relajación o el efecto Gol'Danskii-Karyagin. En esta misma dirección otros autores han demostrado que δ varía fuertemente con el tamaño de partícula para pequeños agregados de óxido de Fe, [21].

En el año 1986, Berry y col. [22] realizaron estudios Mössbauer "in situ" para

investigar las interacciones metal-soporte de una serie de catalizadores soportados, entre ellos Fe/SiO₂. El catalizador se preparó según se muestra en la Tabla 1.

El precursor del 5% Fe/SiO₂ muestra un EM con 8 picos, el cual fue interpretado como una superposición de un sextuplete (H=511kG) característico de α -Fe₂O₃ “bulk” antiferromagnético y de un doblete típico de Fe³⁺. El espectro registrado a 77 K muestra una disminución en el área del doblete, lo cual es consistente con la transformación “parcial” de algunas pequeñas partículas superparamagnéticas en partículas magnéticamente ordenadas a bajas temperaturas.

El tratamiento en H₂ del precursor a 508 K produce un material que presenta un EM en el cual la intensidad del Fe³⁺ ha disminuído. La posterior reducción a 873 K produce un EM en el cual se observa la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ y la formación de Fe⁰ el cual se reoxida a Fe³⁺ por una calcinación en aire. La detección en el precursor de una fase de α -Fe₂O₃ que puede reducirse a Fe metálico contrasta con un sistema de 5%Fe/Al₂O₃ cuya reducción cesa en Fe²⁺. Los resultados son consistentes con otras evidencias de que el Fe interactúa más fuertemente con un soporte de alúmina que con sílica. Por lo tanto, la fase de α -Fe₂O₃ que se forma sobre la sílica es más fácil de reducir a Fe⁰ debido a una más débil interacción entre el metal y el soporte.

En 1986, Connel y Dumesic [23] monitorearon el estado del Fe sobre sílica en un sistema con 0.5% en peso de Fe por espectroscopía Mössbauer y adsorción de piridina (Py). La preparación y los tratamientos a los que fueron sometidas las muestras se indican en la Tabla 1.

El sólido reducido a 673 K seguido por una oxidación a 423 K conduce a un espectro Mössbauer que ha sido ajustado con un doblete de Fe³⁺. El Δ es alto para el Fe³⁺, lo que indica que los cationes están en sitios de alta distorsión. Además, los picos son anchos, indicando que hay una distribución de sitios en los cuales el Fe³⁺ está unido a la SiO₂.

La reducción de esta muestra a 498 K por 4 hs en H₂ produce un espectro en el cual se ve que mucho del Fe³⁺ permanece, y aparece Fe²⁺. La posterior reducción de esta muestra a 673 K produjo un espectro en el cual todo el Fe está como Fe²⁺. Las contribuciones espectrales del Fe²⁺ en ambos espectros se ajustaron con dos dobletes como ya ha sido discutido previamente. El doblete externo, con mayor corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar, ha sido asignado a Fe²⁺ ubicado en sitios de alta coordinación, es decir que está esencialmente saturado con ligandos. Asumiendo

que el factor libre de retroceso es igual para todas las fases de Fe se estimó que, luego de la reducción a 673 K, aproximadamente el 70% del Fe en la muestra está en sitios de baja coordinación.

Los ensayos de adsorción gravimétrica e IR con la Py permitieron determinar la cantidad, el tipo y la fuerza de los sitios ácidos. A través de sus resultados se concluyó que se generan sitios ácidos al agregar Fe a la sílica, estos sitios son del tipo de Lewis y demostraron estar asociados a cationes de Fe ubicados en sitios de baja coordinación. El número de sitios ácidos es el mismo para el Fe^{2+} que para el Fe^{3+} . Aparentemente la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} , la cual requiere de un anión de oxígeno por cada dos Fe^{2+} , no completa la coordinación del Fe^{3+} . Así, el Fe^{3+} permanece coordinativamente insaturado y genera un sitio ácido de Lewis. La fuerza ácida del Fe^{3+} es mayor que la del Fe^{2+} , como es de esperar debido a la mayor electronegatividad del primero.

Ida y col. [24], en 1987, prepararon un catalizador de 10%Fe/SiO₂ a partir de alcóxidos, mediante el procedimiento descrito en la Tabla 1. El catalizador así obtenido se denominó catalizador A. Además, un catalizador de igual contenido de Fe, denominado I, se preparó por impregnación de sílica con solución acuosa de nitrato férrico (Tabla 1).

Los catalizadores óxido se caracterizaron por DRX, EXAFS, TEM, medidas magnéticas y espectroscopía Mössbauer

Por DRX del catalizador I, calcinado a distintas temperaturas, es posible identificar la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pudiéndose estimar el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Sherrer. El tamaño crece al aumentar la temperatura de calcinación.

En el catalizador A calcinado hasta temperaturas de 1273 K por 4hs en cambio, no se observaron picos de DRX, sugiriendo que las partículas de óxido de Fe son muy pequeñas. Puesto que este catalizador exhibe propiedades ferrimagnéticas, el óxido puede tratarse de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o Fe_3O_4 . También las medidas EXAFS conducen a que el óxido puede ser cualquiera de los dos mencionados. El color, sin embargo, evidencia que el óxido presente es el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (marrón rojizo) y no Fe_3O_4 (negro). El tamaño de cristal estimado por EXAFS es de aproximadamente 10Å, en contraste con el valor obtenido por TEM.

Las microfotos de los catalizadores I y A calcinados, a 773 K muestran que las partículas en el catalizador A son de un tamaño homogéneo (aproximadamente 60Å), a diferencia del I. Puesto que este tamaño no coincide con el determinado por EXAFS se

sugiere que hay al menos dos tipos de partículas de óxido de Fe en el catalizador A: una pequeña y homogénea detectable por TEM, y la otra demasiado pequeña para ser detectado por esta técnica.

El espectro Mössbauer del catalizador A calcinado medido a la temperatura del He líquido consiste de dos componentes: un doblete central y uno desdoblado magnéticamente. El doblete central se atribuye a partículas de óxido de Fe superparamagnéticas, mientras que el sextuplete imperceptible a la temperatura del nitrógeno líquido, es generado por partículas de óxido de Fe con propiedades ferrimagnéticas. Esto es consistente con la existencia de una distribución bimodal de partículas. El corrimiento isomérico estimado para el doblete central es de 0.35mm/s y es significativamente menor que el de la maghemita “bulk” (0.5mm/s). Esto sugiere que los estados electrónicos de los iones de Fe en partículas superparamagnéticas son muy diferentes de aquellos de la maghemita “bulk”, debido a la formación de enlaces, tales como Si-O-Fe, propuestos como una fuerte interacción óxido-óxido entre las partículas superparamagnéticas y el soporte de sílica. El desdoblamiento magnético del sextuplete, es cercano a 450kOe y también es mucho menor que el valor del “bulk”, (aproximadamente 520kOe a la temperatura del He líquido). Esta disminución del campo magnético hiperfino ha sido atribuida a excitaciones magnéticas colectivas presentes en pequeñas partículas. Aproximadamente el 75% de los átomos de Fe en el catalizador A calcinado están en la fracción de partículas superparamagnéticas y el 25% en la fracción ferrimagnética.

Utilizando medidas de susceptibilidad magnética pudieron evaluar el tamaño de la fracción de partículas más pequeñas. Así, se encontró que una partícula superparamagnética contenía alrededor de 20 átomos de Fe. La maghemita es una espinela con defectos con 21 átomos de Fe por celda unidad. Estas consideraciones conducen a la conclusión que el tamaño de las partículas superparamagnéticas en el catalizador A es de alrededor del orden de una celda unidad de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dispersa en una red de sílica. Es posible que esas celdas unidad se formen durante el secado del gel obtenido por hidrólisis, ya que no son detectadas por TEM en la muestra secada y tampoco exhiben propiedades ferrimagnéticas detectables ante medidas magnéticas. Se cree que los átomos de Fe en la celda unidad están unidos a átomos de Si en la red de sílica, formando enlaces Fe-O-Si.

Los autores extraen entre otras conclusiones que, durante la preparación los

átomos de Fe “coagulan” para formar partículas pequeñas de maghemita durante el secado a 383 K, y que el tamaño es aproximadamente de 10Å. Estas pequeñas partículas deben ser celdas unidad de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que exhiben propiedades superparamagnéticas. Parte de estas se mueven a través de la red de sílica durante la calcinación y “coagulan” nuevamente para formar partículas ferrimagnéticas, detectables por TEM. La fracción de átomos de Fe en las partículas ferrimagnéticas del total de Fe en el catalizador depende de la temperatura de calcinación. Cuando se calcinó a 773 K dicha fracción se estimó en alrededor de 25%.

Clausen y col. [25] en 1989, realizaron un estudio sobre la preparación y propiedades de catalizadores de pequeñas partículas de Fe soportados sobre sílica, para lo cual utilizaron la espectroscopía Mössbauer conjuntamente con la aplicación de campos magnéticos externos.

Las muestras se prepararon por impregnación a seco de sílica de alta área superficial con solución acuosa de nitrato férrico (Tabla 1), se utilizaron dos tipos de sílica gel: Davison ($700\text{m}^2/\text{g}$) y Cab-o-Sil ($325\text{m}^2/\text{g}$)

Las muestras secadas o calcinadas se presionaron para obtener pastillas delgadas, se ubicaron en la celda Mössbauer y se redujeron en corriente de hidrógeno durante varios períodos. Durante las medidas Mössbauer las muestras fueron mantenidas en la celda en una corriente de hidrógeno.

Los espectros Mössbauer de todos los catalizadores reducidos muestran la presencia de componentes de Fe^{2+} paramagnético. En la mayoría de las muestras el $\alpha\text{-Fe}^0$ también está presente. Las componentes paramagnéticas del Fe^{2+} son más fácilmente analizadas en el espectro de las muestras 0.5D y 6D debido a que en estas no está presente el $\alpha\text{-Fe}^0$. Los espectros de estas dos muestras pueden ser ajustados con dos dobletes cuadrupolares, Q_1 y Q_2 , con los siguientes parámetros Mössbauer:

$$\delta(1)=0.89\text{mm/s}, \Delta(1)=0.90\text{mm/s} \text{ y } , \delta(2)=1.10\text{mm/s}, \Delta(2)=1.88\text{mm/s}.$$

En el espectro de 0.5D el doblete Q_2 constituye sólo el 13% del área total, mientras que en la muestra 6D constituye el 64% del área. Estos resultados indican que a bajo contenido de Fe, éste entra preferencialmente en los sitios Q_1 , mientras que a altos contenidos éste también ocupa los sitios Q_2 .

El pequeño corrimiento isomérico de Q_1 sugiere un número de coordinación bajo para el Fe^{2+} (por ej. coordinación tetraédrica), mientras que el corrimiento isomérico de Q_2 es típico de Fe^{2+} en posición octaédrica. La muestra 6C da un espectro similar al de

6D lo que indica que los iones de Fe entran en sitios idénticos en dos soportes de sílica distintos.

Como ya se describió, para una muestra reducida de 1%p/p de Fe sobre sílica, Yuen y col. [15] atribuyen el doblete interno (Q_1) a iones Fe^{2+} interactuando fuertemente con el soporte, presumiblemente formando una fase superficial de hierro-silicato, y el doblete externo (Q_2) a iones de Fe^{2+} presentes como pequeñas partículas de óxido.

Como los óxidos de Fe poseen un espectro Mössbauer muy distinto de la componente Q_2 , Clausen y col. sugieren que ambas componentes, Q_1 y Q_2 , se originan a partir de iones de Fe (II) ubicados en distintos sitios de la sílica. Estos sitios tienen distinta simetría (tetraédrica y octaédrica) pero ambos están presumiblemente ubicados en la superficie o cerca de ésta debido a que son fácilmente accesibles a varias moléculas de gas. La observación que Q_1 se convierte en Q_2 al exponerlo a moléculas como H_2 [26], CO [26], NH_3 [27], CH_3OH [27] y NO [15] es consistente con esta proposición, ya que la quimisorción puede resultar en un cambio en el número de coordinación de los iones Fe^{2+} en sitios Q_1 de la sílica, sin cambiar su ubicación en la red.

Además, los autores realizan una discusión acerca del tamaño crítico de las partículas de $\alpha-Fe^0$ sobre sílica para presentar superparamagnetismo.

Así, el espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra 10C contiene un sextuplete debido a partículas de $\alpha-Fe^0$. Sin aplicación de un campo magnético externo las líneas del espectro son muy anchas y el desdoblamiento hiperfino colapsa parcialmente, indicando tiempos de relajación del orden de 10^{-8} - 10^{-9} s. La aplicación de un campo magnético de 12.4kG da como resultado un espectro con un sextuplete bien definido. Este comportamiento es típico de partículas superparamagnéticas de materiales ferromagnéticos.

El tamaño de las partículas con comportamiento superparamagnético puede estimarse de la dependencia del campo magnético hiperfino del Fe con la aplicación de campos magnéticos externos [28,29,30]. Este procedimiento es aplicable cuando τ es menor a 10^{-9} s, es decir a temperaturas a las cuales el desdoblamiento magnético hiperfino ha colapsado. Para estimar el tamaño de las partículas de $\alpha-Fe^0$ en la muestra 10C los autores midieron la dependencia del campo magnético de los espectros Mössbauer a 573 K aplicando distintos valores de campo magnético externo. A esta

temperatura el desdoblamiento magnético hiperfino ha colapsado, pero al aplicar un campo magnético externo se induce un desdoblamiento magnético.

Obviando la influencia de la energía de anisotropía, el desdoblamiento magnético inducido por la aplicación de un campo magnético externo B sigue la función de Langevin:

$$L(\mu B/kT) = \coth(\mu B/kT) - kT/\mu B$$

donde μ es el momento magnético de una partícula. En campos magnéticos externos grandes, donde $(\mu B/kT > 2)$ la ecuación anterior puede aproximarse a:

$$L(\mu B/kT) = 1 - kT/\mu B$$

Así, el momento magnético de las partículas de Fe^0 puede estimarse graficando el desdoblamiento magnético hiperfino inducido en el espectro Mössbauer vs T/B . Haciendo esto para el espectro a 573 K se obtuvo a partir de la pendiente de la recta un momento magnético $\mu = (2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-19}$ J/T. Asumiendo que la forma de las partículas es esférica y que la magnetización es igual al valor del bulk para el $\alpha\text{-Fe}^0$ a 573 K ($1.6 \cdot 10^6$ J/Tm³) se encontró un diámetro medio de partícula de $63 \pm 5 \text{ \AA}$. La suposición que la magnetización es igual al valor “bulk” es razonable y es sabido que ese valor cambia sólo ligeramente cuando el hidrógeno es quimisorbido sobre pequeñas partículas de hierro.

El método descrito permite estimar directamente el tamaño de partícula y sus posibles cambios en condiciones “in situ”. La técnica ofrece muchas ventajas sobre otros métodos más frecuentemente empleados, tales como, quimisorción volumétrica de gases, microscopía electrónica o DRX, ya que cada una de estas tiene sus limitaciones. En la determinación volumétrica del área metálica superficial, es común no tener en cuenta la quimisorción de especies no metálicas, por ej: Fe^{2+} . Sin embargo, para el sistema Fe/SiO_2 se sabe que hay quimisorción, en apreciable cantidad, de moléculas de varios gases sobre el Fe^{2+} . Además ciertas suposiciones con respecto a la estequiometría de adsorción son normalmente necesarias. La determinación directa del tamaño de partícula metálica por microscopía electrónica es problemática debido a la dificultad de llevar a cabo estudios reales “in situ” o por la oxidación de partículas pirofóricas cuando

los estudios no son “in situ”. Las medidas de DRX que se hacen “in situ” evitan la oxidación, pero la estimación del tamaño a partir de líneas anchas es dificultosa debido a la influencia de tensiones y esfuerzos en las partículas. Esta técnica está limitada a partículas mayores que 30Å.

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra 1D fue tomado luego de 4, 8 y 80 horas de reducción a 703 K. El mismo consiste de una componente de 6 líneas con desdoblamiento hiperfino, con parámetros típicos de $\alpha\text{-Fe}^0$ y de las componentes paramagnéticas discutidas previamente. En ausencia de campo externo, no se observan cambios en las áreas relativas del sextuplete cuando se incrementa el tiempo de reducción, y el espectro es similar a los reportados en la literatura para Fe/SiO₂. Una interpretación tradicional del espectro implicaría que la cantidad de hierro metálico es la misma independientemente del tiempo de reducción. Sin embargo, para observar los cambios que ocurren durante la reducción, el espectro también fue registrado en un campo de 12.4kG. Este espectro muestra claramente que el área relativa del sextuplete se incrementa con el tiempo de reducción (de 14% a las 4hs a 35% después de 80hs). Luego, este aumento de Fe metálico observado en el espectro bajo la aplicación del campo magnético externo debe aparecer como componente superparamagnética en el espectro sin aplicación del campo externo. En el trabajo se muestra la diferencia entre los espectros, en ausencia de campo, de la muestra después de 4hs y 80hs de reducción. Esta diferencia muestra que aparece una línea muy ancha en el espectro después de 80 hs de reducción y que se originó a partir del doblete externo Q₂.

El análisis conduce a que el aumento del tiempo de reducción lleva a una disminución de las especies de Fe²⁺ con gran desdoblamiento cuadrupolar Q₂ mientras que el doblete interno Q₁ no se modifica. Esto sugiere que los Fe²⁺ de baja coordinación son las especies más estables de Fe²⁺. El Fe⁰ parece formarse por reducción directa del Fe²⁺ en sitios Q₂. Sin embargo, en un estudio de una muestra de 1%p/p Fe/SiO₂, la cual mostró la presencia solo de Fe²⁺ paramagnético, Yuen y col. [15] encontraron que el doblete Q₂ se convierte en Q₁ cuando la temperatura de reducción se incrementó de 498 a 853 K. Es posible que una reacción similar ocurra en este caso durante reducción prolongada a 703 K. Si esto es así, el Fe⁰ se forma por reducción del Fe²⁺ en sitios Q₁. La concentración constante observada de Fe²⁺ en sitios Q₁ es entonces mantenida por difusión de iones desde Q₂ a Q₁ en los sitios superficiales de la sílica.

De los resultados expuestos puede concluirse que las partículas de Fe^0 de mayor tamaño se forman durante las primeras etapas de la reducción (4hs), dando lugar a la componente de 6 líneas en el espectro. Estas partículas se forman probablemente a partir de grandes partículas de óxido. Cristales más pequeños (aproximadamente de 60Å) se producen en periodos más largos de reducción. Esta fracción de $\alpha\text{-Fe}^0$ da una componente superparamagnética que no tiene influencia en la intensidad del sextuplete del espectro tomado en ausencia de campo externo.

Luego de reducir por 4hs, el área relativa bajo el sextuplete es esencialmente la misma para el espectro obtenido con y sin aplicación de campo magnético. Entonces el número de partículas superparamagnéticas es despreciable en esta muestra. El campo magnético hiperfino es de: 326kG. El resultado de que el campo hiperfino en el espectro donde $B=0$ sea menor que el valor de saturación se debe a la influencia de las excitaciones magnéticas colectivas, las que conducen a una reducción del desdoblamiento en un factor de [28, 30, 31, 32]

$$b=1-kT/2KV$$

Usando esta expresión se encontró un valor de tamaño de partícula cercano a 100Å. Por lo tanto, la distribución de tamaño de partículas parece tener 2 máximos, uno en 60Å y otro en 100Å.

Para el sistema Fe/SiO_2 la distribución de tamaños de partícula depende en forma crítica de las condiciones de preparación y reducción. Mientras que el incremento de la severidad de la reducción (por ej. aumento de la temperatura) causa generalmente el sinterizado de pequeñas partículas en un soporte, el estudio presentado por estos autores muestra un efecto distinto cuando se trata la muestra de Fe/SiO_2 en hidrógeno a temperatura constante por un período de tiempo prolongado. Parte del hierro se reduce muy rápido, produciendo partículas relativamente grandes de $\alpha\text{-Fe}^0$. Esta primera etapa es seguida por una reducción muy lenta, que resulta en la formación de partículas de Fe^0 muy pequeñas, aún después de muchos días de reducción. Esto sugiere que la reducción está controlada cinéticamente.

También en la bibliografía aparece un trabajo, en el año 1989, de Wielers y col. [33] quienes mediante espectroscopía Mössbauer e IR estudiaron el comportamiento de reducción de un catalizador de Fe/SiO_2 .

El catalizador se preparó según se muestra en la Tabla 1.

Los espectros Mössbauer del sólido sin reducir fueron tomados a 300, 77 y 4.2 K. A 77 K hay sólo un doblete que aparece desdoblado en un ancho sextuplete a 4.2 K. Los autores asignaron esta señal a muy pequeñas partículas de α -FeOOH. A partir de la dependencia con la temperatura de los espectros Mössbauer estimaron un tamaño de cristal del orden de 20-30Å.

El espectro Mössbauer registrado durante la reducción del Fe/SiO₂ muestra que no se produce la formación de magnetita como compuesto intermedio. El espectro registrado luego de 30 minutos de reducción a 673 K, indica la formación directa de un compuesto de Fe²⁺ ($\delta=1.04\text{mm/s}$ y $\Delta=2.3\text{mm/s}$). Estos parámetros Mössbauer son esencialmente distintos de aquellos de Fe_{1-x}O. El espectro registrado luego de reducir 6hs a 823 K muestra la muy lenta formación de un sextuplete de α -Fe⁰. La especie presente predominante, sin embargo, es una fase de Fe que debe llamarse hierro(II)silicato por razones que se discuten posteriormente. Ese intermedio de Fe(II)silicato evita la formación de magnetita, así como de una fase de Fe_{1-x}O. La exposición del catalizador reducido a oxígeno a temperatura ambiente convierte la componente de Fe²⁺ casi completamente a Fe³⁺. Esto sugiere que el Fe(II)silicato formado es un compuesto superficial. Esta suposición es soportada por el apreciable ensanchamiento del espectro con desdoblamiento magnético del compuesto, el cual es observado a 4.2 K. La presencia de α -Fe⁰ en el catalizador pasivado, indica que la dispersión de las partículas es baja. Esto es corroborado por microscopía electrónica del catalizador de Fe/SiO₂ reducido a 873 K por 16hs.

Las microfotos de la muestra reducida 150hs a 723 K muestran que el tamaño de partícula es de aproximadamente 100Å. Se estableció que la cantidad de las partículas de Fe⁰ se incrementa solo ligeramente luego de una prolongada reducción a 723 K, por lo tanto, el tamaño de partícula sigue siendo esencialmente el mismo. La reducción durante tiempos relativamente cortos (16hs) a 873 K, sin embargo, conduce a un incremento apreciable del tamaño de partícula (400-600Å). Pareciera que las pequeñas partículas de Fe⁰ se forman sólo después de reducir un largo período de tiempo a temperaturas no muy elevadas.

La ausencia de Fe₃O₄ durante la reducción coincide con lo observado por Yuen y col. [15] en su estudio sobre 1%Fe/SiO₂. Mientras que el espectro del trabajo de Wielers muestra un solo doblete debido a Fe²⁺, Yuen observó durante la reducción de su

sistema, en condiciones de severidad creciente, dos dobletes, uno interno atribuido a Fe^{2+} de baja coordinación (llamado por Yuen silicato de hierro superficial) y otro externo correspondiente a Fe^{2+} de alta coordinación (presente en partículas de óxido de Fe^{2+} altamente dispersas según Yuen). La presencia de estos dos dobletes, cuyas intensidades relativas varían con el procedimiento de reducción fueron observados también por otros investigadores [25].

Los valores de Δ efectivamente indican que el doblete proviene de iones de Fe^{2+} y en base a ellos es posible determinar que este Fe^{2+} no se encuentra como Fe_{1-x}O . Según Wielers y col. un contacto íntimo entre el Fe^{2+} y la sílica (por ej. reacción a Fe(II)silicato) justificaría los comportamientos observados. De hecho el δ se compara razonablemente bien con el de Fe_2SiO_4 . La casi completa reoxidación de este compuesto al exponerlo al aire a temperatura ambiente indica que esta especie está ubicada en la superficie o cerca de esta, explicando el bajo valor de Δ comparado con el Fe_2SiO_4 másico. Además, el espectro del Fe_2SiO_4 másico muestra desdoblamiento Zeeman por debajo de 66 K. Los espectros de los catalizadores muestran que un desdoblamiento hiperfino es solamente observado a 4.2 K, lo que soporta la asignación hecha. El gran ensanchamiento del sextuplete se debe a la ubicación del compuesto en la superficie. Brancroft y col. [34] reportaron parámetros Mössbauer para un número de silicatos de Fe(II) con diferente estructura cristalina que son muy similares a los parámetros del doblete de este estudio. Los autores proponen entonces que el doblete externo encontrado por Yuen y col. [15], Hobson y Gager [27] y Hobson y Campbell [35] puede asignarse a un compuesto tipo Fe(II)silicato, más que a un óxido de Fe(II). Esto también ha sido propuesto por Clausen [16].

Es de hacer notar que aunque la carga de Fe es alta (20%p/p) los iones Fe(II) han reaccionado completamente luego de la reducción a 623 K con el soporte para formar Fe(II) silicato. Existe evidencia experimental que éste solo se forma si hay un íntimo contacto entre el soporte y el precursor de hierro. Con las técnicas de preparación convencionales (por ej. impregnación) esto sólo ocurre a bajas concentraciones de metal. En concordancia, varios investigadores establecieron que la reducibilidad de los catalizadores de Fe/SiO₂ se incrementa con la carga de metal. Los resultados de este estudio indican que cuando el precursor de Fe (α -FeOOH) está presente sobre el soporte en un estado altamente dispersado la reacción completa de Fe(II) a Fe(II)silicato puede llevarse a cabo aún a altas cargas de metal. El método de preparación de este trabajo

permite, aún a contenidos relativamente altos de Fe, la formación de α -FeOOH altamente dispersado sobre la sílica (20-30Å).

Basados en estudios IR de CO adsorbido sobre el catalizador reducido, los autores concluyeron que luego de la reducción a 723 K el Fe se encontraría encapsulado parcialmente por la SiO₂. Un mecanismo que puede explicar la formación de la capa de encapsulación está basado en el hecho que durante la reducción todo el hierro del precursor reaccionó completamente a Fe(II)silicato. De Bokx y col. [36] encontraron evidencia de que el fenómeno SMSI con Ni/TiO₂ se debe al transporte de iones titanio a través del seno de una partícula de óxido de níquel, formándose un precursor de NiTiO₃. Cuando se reduce este compuesto, especies TiO_x se segregan en la superficie de las partículas de níquel formadas. En este mecanismo ocurre la reducción del seno del cristal, mientras que la superficie permanece recubierta por especies inactivas TiO_x conduciendo al ya conocido efecto SMSI. Como la capa de encapsulación, según Wielers y col., se encuentra luego de que el Fe(III) precursor ha reaccionado totalmente a Fe(II)silicato, el mecanismo propuesto por De Bokx y col. puede aplicarse a este sistema. Esta encapsulación también explica porqué pequeñas partículas de Fe soportado sobre sílica presentan una baja quimisorción de hidrógeno a temperatura ambiente.

Del análisis conjunto de los antecedentes bibliográficos descriptos puede verse que el rango de concentraciones de Fe estudiado va desde 0.5 al 20% p/p y la sal empleada casi con exclusividad fue el Fe(NO₃)₃. Las técnicas de caracterización más utilizadas han sido la espectroscopía Mössbauer y la quimisorción de gases y en menor medida IR, DRX, TPD y oxidación volumétrica. El principal objetivo de estas caracterizaciones han sido la determinación de las especies de Fe presentes en los precursores y catalizadores y sus correspondientes tamaños de cristal. Como consecuencia de la falta de un estudio sistemático de las variables operativas de las etapas de preparación y la lógica evolución del conocimiento del sistema, puede verse que aún subsisten muchas discrepancias en la caracterización de los catalizadores frescos. El grado de controversia es mucho menor en la caracterización de los precursores.

3) Caracterización del catalizador mediante medidas de actividad y selectividad.

En 1977 Vannice [11] realizó un estudio comparativo de actividades y selectividades de varios metales del grupo VIII soportados sobre sílica utilizando la reacción de Fischer-Tropsch a presión atmosférica en un reactor diferencial de flujo, de vidrio. En general usó una relación de H_2/CO de 3:1. La conversión la mantuvo por debajo del 5% para eliminar los efectos de transferencia de calor y materia.

Los catalizadores se prepararon según se muestra en la Tabla 1.

En un catalizador de 5%Fe/SiO₂ reducido 1 hora a 723 K en H₂ encontró que el tratamiento parece no ser suficiente para reducir el Fe y esto hace que su comportamiento sea distinto a otros catalizadores. En general, encontró que la energía de activación es mayor para Fe sobre sílica que para otros metales sobre sílica.

También observó que el 5%Fe/SiO₂ reducido 16hs en H₂ produce menor cantidad de metano comparado con un catalizador igual pero soportado sobre alúmina. Esto era consistente con lo conocido hasta ese momento que los materiales más ácidos (por ej. alúmina) aumentan la producción de metano, mientras que los más básicos, como K₂O, la disminuyen. La sílica es menos ácida que la alúmina, por lo tanto el comportamiento era el esperado. No observó una desactivación importante, probablemente debido a la limpieza periódica con H₂ entre cada medida de actividad. Sin embargo, los estudios de adsorción indican que algo de material carbonoso se retiene sobre la superficie luego del tratamiento con H₂, entonces o “la superficie del metal se cubre muy rápidamente con carbón y una vez formado no cambia marcadamente dentro del tiempo de estos experimentos o ese material carbonoso superficial no inhibe la actividad en forma significativa”.

Uno de los objetivos del trabajo fue demostrar que los metales soportados sobre sílica se comportan en forma más parecida a metales no soportados que a los soportados sobre alúmina, ya que sobre sílica no pueden formarse estructuras del tipo espinelas superficiales. Vannice confirmó su hipótesis ya que las frecuencias de recambio y la actividad específica relativa para metales no soportados y soportados sobre sílica son similares. El estudio provee evidencias de que el soporte altera el comportamiento catalítico del metal, aún cuando no se conozca el mecanismo.

Amelse y col. [1] midieron la actividad de un catalizador de Fe/SiO₂ a 528 K, 1 atmósfera de presión, y una relación H₂:CO de 3:1 (Tabla 1), y utilizando distintas conversiones determinaron los valores de frecuencia de recambio para el metano y la formación de carburos. Estos valores se basan en un sitio activo por átomo de Fe⁰ expuesto en el catalizador reducido con fines comparativos. Para un catalizador

reducido 24hs en H_2 a 698 K determinaron un tamaño de partícula promedio de 130Å utilizando el ensanchamiento de pico de DRX. El correspondiente porcentaje de Fe metálico expuesto fue de 8.1%.

De sus experiencias resaltaron que el metal carburizado es más activo y menos metanador que el reducido. Además, a los 60 minutos de reacción el Fe^0 se encuentra aproximadamente 100% carburizado. Los autores sostienen que la selectividad se desplaza hacia alcanos mayores a expensas del metano a medida que ocurre la carburización.

La activación del catalizador cuando progresa de Fe^0 a carburo cumple un rol importante en la reacción. El CO no se adsorbe fácilmente en el carburo de Fe a la temperatura de reacción, en consecuencia, si especies oxigenadas fueran los primeros intermediarios, su concentración superficial debería ser mayor en el metal reducido y por lo tanto también sería mayor la velocidad de reacción, pero esto no se observó. Aún si el carburo no es un intermediario primario en la síntesis, los resultados indicarían que el efecto secundario (el cambio de la naturaleza química del Fe) no puede ignorarse. Por ejemplo, las propiedades de un catalizador bimetalico no podrán predecirse considerando simplemente los cambios en el estado electrónico del Fe que ocurren en la aleación másica. El corrimiento isomérico del Fe en el espectro Mössbauer indica que la estructura electrónica del Fe en el carburo ya difiere de la del Fe metálico aún en ausencia de un segundo metal. Por lo tanto, la compatibilidad de otros constituyentes con el carburo de Fe y sus efectos sobre la estructura cristalina del carburo deben considerarse.

En este trabajo se observó la formación de un carburo ϵ' ($Fe_{2.2}C$) a 528 K que mostró ser resistente a temperaturas tan altas como 673 K. La interacción con el soporte debe ser la responsable para la estabilización del ϵ' ya que otros autores encontraron que el silicio estabiliza la forma ϵ .

Raupp y Delgass [2] caracterizaron catalizadores de Fe/SiO_2 siguiendo la reacción de Fischer-Tropsch a 523 K y encontraron diferencias significativas entre las fases de carburos formados dependiendo del tamaño de partícula metálica. La complejidad del sistema metaestable $Fe/Fe_xC/C$ es ejemplificada en una serie de espectros tomados a temperaturas intermedias de reacción. Estos datos demuestran la dependencia con el tiempo de las fases de carburos formadas y la dependencia de la velocidad de formación del carburo con el tamaño promedio de las partículas metálicas.

Los catalizadores se prepararon como se describe en la Tabla 1, fueron llevados a la temperatura de reacción en corriente de He y la mezcla de reacción fue $3.3\text{H}_2/\text{CO}$. Los catalizadores fueron luego enfriados rápidamente en He para tomar los espectros Mössbauer. En el catalizador con menor tamaño de partícula (60Å) se encontró un solo tipo de carburo: ϵ' ($\text{Fe}_{2.2}\text{C}$) habiendo desaparecido totalmente el Fe° . Para el catalizador con un diámetro medio de partícula mayor (74Å), se encontró que la fase de carburo formada es diferente, coincidiendo sus parámetros Mössbauer con los del carburo ϵ , el cual tiene una estructura intermedia entre los carburos ϵ' y χ . Tampoco queda Fe° luego de 6hs de reacción. Para el catalizador con cristales de 101Å de diámetro, la carburización del Fe no es total aún después de 6 hs de reacción, encontrándose parámetros Mössbauer que corresponden al carburo χ , de composición Fe_5C_2

Los autores demostraron que pequeñas partículas de Fe° sobre sílica favorecen la formación de los carburos menos estables ϵ y ϵ' , mientras que partículas grandes de Fe favorecen la formación de carburos de Hagg (χ) durante la reacción de Fischer-Tropsch a 523 K. Los resultados son interesantes ya que catalizadores de Fe no soportados fundidos dan típicamente la fase χ . Entonces, las pequeñas partículas favorecen la formación de carburos inestables y hasta que el tamaño no es cercano a 100Å los cristales de Fe no se aproximan al comportamiento de los catalizadores de Fe máscicos.

También demostraron que hay una dependencia con el tiempo de las fases carburo formadas durante la reacción. Para ello, varios catalizadores fueron enfriados rápidamente a tiempos intermedios de reacción y tomados los espectros Mössbauer a temperatura ambiente. Para el catalizador de $10\%\text{Fe}/\text{SiO}_2$ de tamaño de partícula grande, se observó que a tiempo de reacción cero el Fe está esencialmente como Fe° , luego de 4 minutos de reacción comienzan a verse cambios en el espectro. A los de 40 minutos de reacción se observa una fase carburo distinta a la encontrada después de 6hs de reacción; la fase que aparece es la ϵ . Después de 3hs de reacción el Fe está carburizado en un 70% y no existe contribución de carburos ϵ en el espectro. Esto indica que inicialmente se forma una fase de carburo inestable y que luego de un período de reacción se transforma en otra más estable.

El espectro adquirido a un tiempo intermedio de reacción para el $10\%\text{Fe}/\text{SiO}_2$ de tamaño intermedio de partícula, el cual exhibe simultáneamente carburos ϵ y ϵ' , ofrece otra evidencia más de que el carburo formado al comienzo de la reacción no es el mismo que el encontrado al final de la reacción. Para este catalizador el ϵ' es el carburo

inicial que se transforma en ϵ a medida que transcurre la reacción, coexistiendo ambas fases aún a tiempos de reacción tan altos como 12hs.

En general las pequeñas partículas de Fe^0 sobre sílica alcanzan el estado estacionario luego de 6 hs de reacción en estas condiciones.

También se llevaron a cabo reacciones variando la relación de H_2/CO encontrándose los mismos carburos que con la relación 3.3:1, pero la velocidad de carburización es mayor con la relación equimolar en la mezcla de alimentación.

Los resultados reiteran la importancia de la formación de los carburos cuando se considera el comportamiento catalítico del Fe. Cambios en el carácter electrónico del Fe se reflejan en un gran corrimiento isomérico positivo para las fases de carburos de Fe. Además, un reordenamiento estructural significativo, generalmente hacia un empaquetamiento más compacto que el bcc del $\alpha\text{-Fe}^0$, acompaña la formación de enlaces C-Fe.

En un trabajo complementario [37] los mismos autores realizaron estudios cinéticos y espectroscópicos, durante la síntesis de Fischer-Tropsch, para seguir la velocidad de conversión del Fe^0 a carburos de Fe durante la reacción. Medidas cinéticas simultáneas muestran una correlación cercana entre la formación de carburo y la velocidad de reacción y selectividad, demostrándose por primera vez la utilidad del efecto Mössbauer para seguir los transientes en reacciones catalíticas.

Las medidas de actividad y selectividad se llevaron a cabo en la celda Mössbauer y los productos se analizaron por cromatografía gaseosa. Debido a que las conversiones son del orden de 3-4% o menores, la celda Mössbauer se comporta como un reactor diferencial.

Para seguir la carburización del Fe^0 se registra la transmisión de rayos γ a velocidad constante ubicándose en la región de velocidad correspondiente al pico más intenso del Fe^0 . El pico de la derecha del espectro de 6 líneas del Fe^0 no tiene solapamiento con ninguno de los picos del carburo de Fe, ya que los campos magnéticos hiperfinos son menores para el carburo que para el metal. Por lo tanto, registrando la disminución de la transmisión de este pico con el tiempo de reacción, se puede seguir la desaparición de Fe^0 cuantitativamente (dentro de un pequeño error debido a pequeños cambios en el ancho de línea o en la posición).

El catalizador fue el mismo usado en trabajos previos: 10%Fe/SiO₂ con tamaño de partícula promedio de 100Å, el espectro Mössbauer se tomó en las condiciones de

reacción (3.3 H₂/CO, caudal total de 100 ml/min a 523 K) observándose que aún después de 6hs de reacción no todo el Fe⁰ está carburizado. Para estudiar las consecuencias catalíticas de la formación de carburos se comparan las medidas Mössbauer a velocidad constante con la conversión de CO por síntesis de Fischer-Tropsch. Así, el carburo es más activo que el Fe⁰ y existe una correspondencia cercana entre la cantidad de carburo formada y la velocidad de reacción. Durante las 2 primeras horas de reacción la conversión se incrementa ligeramente más rápido que la formación de carburos, pero a partir de este punto el grado de carburización y la conversión se incrementan a igual velocidad.

Los autores suponen que la reacción de carburización inicial requiere de la adsorción disociativa del CO seguida por una difusión del carbono en la red del Fe⁰ para formar el carburo intersticial. Ya que el carbono se deposita en la superficie, donde ocurre la reacción, se debería esperar una carburización más completa de la superficie que del seno del cristal y que la reacción se acelerara más rápido que la formación total de carburo. Puesto que la velocidad de reacción sigue la formación de carburo “bulk” luego de las primeras horas hasta que se completa, entonces aún a tiempos de reacción largos hay reconstrucción de la superficie debido a la formación del carburo. Por lo tanto, la fase de Fe⁰ “bulk” actuaría captando al carbono de la superficie, controlando la composición de esta y, así, la densidad de sitios activos del catalizador.

Se observó también que, a medida que transcurre la carburización del Fe⁰ se produce una cantidad relativa mayor de HC saturados vs HC insaturados. No está claro si esto ocurre por cambios en la superficie del catalizador o indirectamente por incremento de la conversión.

Los catalizadores carburizados se regeneraron con corriente de H₂, observándose que este proceso es muy lento, probablemente el carburo superficial se reduzca rápidamente y en cambio la reducción del “bulk” sea un proceso muy lento, seguramente por el movimiento de carbono desde el “bulk” a la superficie. Durante la hidrogenación el único compuesto detectado fue metano.

Por lo tanto, los autores han demostrado que la formación del carburo de Fe durante la reacción está íntimamente involucrada en el desarrollo de la actividad máxima de la síntesis de Fischer-Tropsch sobre catalizadores de Fe soportado. Medidas de quimisorción de CO sobre monocristales de Fe y sobre láminas de Fe muestran que el CO se adsorbe disociativamente a temperatura ambiente haciendo de este paso un punto inicial posible para la formación del carburo en las condiciones de reacción,

aunque una variedad de intermediarios puede explicar la cercana asociación entre la formación del carburo y la actividad hacia la síntesis de hidrocarburos.

En 1980, Unmuth y col. [38] realizaron un estudio de carburización del sistema Fe/SiO₂, sobre catalizadores ya descritos en la primera sección. Según estos autores el Fe⁰ no es muy activo y el período de activación está acompañado por la carburización de la fase metálica. Aunque hasta ese momento no era claro el rol del carburo, su formación al menos tiene un gran efecto sobre el entorno que rodea al Fe⁰. Este forma una variedad de carburos que se diferencian por su cristalografía y comportamiento magnético. Las estructuras de los cristales son parecidas: átomos de Fe⁰ distribuidos en un empaquetamiento compacto fcc o hcp con los átomos de carbono en uno de los muchos arreglos ordenados en los intersticios. El cambio de fase de un carburo a otro requiere cambios pequeños en la posición del Fe y en la estequiometría del C. Por este motivo su identificación, en pequeñas partículas, por DRX es difícil y el método más adecuado es por EM. La estabilidad relativa de los carburos está aparentemente afectada por la relación H₂:CO en el gas carburizante, el tamaño de partícula y la cantidad de Fe inicialmente reducida.

A un catalizador de 5%Fe/SiO₂ reducido se lo carburizó con CO con tres programas distintos de calentamiento desde 298 a 873 K. Los resultados indicaron una carburización incompleta con un espectro Mössbauer dominado por Fe⁰. El carburo presente fue de tamaño lo suficientemente pequeño para ser superparamagnético a temperatura ambiente y no se puede distinguir entre los distintos tipos por DRX, ni por EM. A temperaturas más altas se observó la deposición de coque.

Se realizaron experimentos similares pero agregando H₂ a la corriente de CO en una relación de H₂:CO de 3:1, encontrándose un grado de carburización y deposición de coque mucho mayor. Claramente, el H₂ facilita tanto la deposición de C como la formación del carburo sobre catalizadores de Fe, sugiriendo que el H₂ participa (o influye) en los pasos limitantes para estos dos procesos.

Luego, realizaron una carburización isotérmica a 529 K tanto con H₂:CO (3:1) como con CO solo. Los EM mostraron una carburización completa en el primer caso e incompleta en el segundo.

Los autores explicaron estos resultados teniendo en cuenta que el CO se quimisorbe sobre monocristales de Fe⁰ mayoritariamente en forma disociativa y en muy pequeño porcentaje en forma molecular en las condiciones de reacción. Puesto que la quimisorción disociativa requiere de un par adyacente de sitios libres su velocidad

estará gobernada por la disponibilidad de estos sitios. Cuando la carburización está ocurriendo, el C se remueve de la superficie por difusión dentro de la red del metal y por lo tanto la remoción del O será un factor importante para determinar la disponibilidad de sitios vecinos libres. En ausencia de H₂ el O sólo se puede eliminar por reacción con el CO adsorbido molecularmente para formar CO₂, pues es poco probable la recombinación con el C superficial. En presencia de H₂, en cambio, el O adsorbido puede eliminarse por formación de H₂O y parte del C adsorbido por formación de CH₄. Por lo tanto, la carburización sólo estará limitada por la velocidad de difusión del C dentro del metal.

Posteriormente, Amelse y col. [39] realizaron un estudio de la dependencia de la selectividad y de la ocurrencia de la reacción de gas de agua con la conversión utilizando un catalizador de Fe/SiO₂ y otros de Fe promovido o aleado con otros metales (Tabla 1).

Utilizando espectroscopía Mössbauer determinaron que ambos catalizadores de Fe/SiO₂ se carburizan completamente luego de exponerlos a los gases reactivos a 523 K. Cuando la conversión de la reacción cambia desde el 1 al 6%, los autores determinaron una importante caída en la frecuencia de recambio de CH₄. La misma fue atribuida a la inhibición generada por un producto de reacción. Adoptando la relación CO₂/H₂O como una medida de la actividad del catalizador para la reacción del gas de agua, encontraron que ésta aumenta notoriamente con la conversión y como el Fe es capaz de quimisorber fuertemente H₂O, concluyeron que el efecto de la conversión sobre la actividad a hidrocarburos se debe a que el agua compite en la quimisorción con el CO y con fragmentos de hidrocarburos por los sitios activos.

Estos autores también estudiaron el efecto de la conversión y del tiempo de reacción sobre la relación olefinas/parafinas. Así, encontraron que la misma decrece cuando aumenta la conversión, lo cual es consistente con el punto de vista que los productos iniciales son las olefinas. Por otro lado, la producción de olefinas decrece a medida que va ocurriendo la carburización. Esto fue atribuido a la menor capacidad de quimisorber CO que posee el Fe carburizado, lo cual conduce a una menor relación CO/H₂ sobre la superficie del catalizador a medida que progresa la carburización.

Posteriormente, Lázar y col. [40] realizaron un estudio para intentar distinguir entre el CO activado ó el carbono superficial como especies reactivas en las síntesis de Fischer-Tropsch sobre catalizadores de Fe y Fe/Ru sobre SiO₂, preparados por impregnación a partir de soluciones de Fe₃(CO)₁₂ y Fe₃(CO)₁₂ + Ru₃(CO)₁₂ en hexano

(Tabla 1). Estos autores intentan dilucidar si la formación de un carburo estable puede considerarse como una evidencia de su participación en la formación de hidrocarburos. En caso contrario existirían especies reactivas que son un intermediario común en las reacciones de crecimiento de cadena y de formación de carburos superficiales. Esta puede ser la razón de porque otros autores [37] han encontrado una correlación entre la formación de carburos y la actividad catalítica. El estudio de la formación de dichas especies reactivas fue realizado por EM “in situ” y medidas cinéticas.

Como resultado de estos ensayos encontraron que la proporción de fase carburo aumenta durante el tratamiento en $\text{CO}+\text{H}_2$. Luego de 21 hs de reacción un tercio del Fe está presente como carburo magnético χ y después de 43 hs esta fracción aumenta casi al 70%. *Sin embargo, en contraste con Raupp y Delgass [37], la actividad catalítica disminuyó a medida que la cantidad de carburo aumenta.*

Para interpretar el conjunto de sus resultados propusieron que durante la reacción se producen tres tipos de C sobre el catalizador:

- C móvil o superficial proveniente de la disociación del CO sobre sitios metálicos.
- C inmóvil, el cual está fuertemente enlazado a más de un sitio metálico (probablemente a tres sitios) y sólo es capaz de generar CH_4 .
- C como carburo de Fe χ .

El C móvil se puede polimerizar para producir los hidrocarburos, unirse a varios sitios metálicos para formar el C inmóvil que luego genera el CH_4 (por una vía distinta a la formación de hidrocarburos) o difundir en el seno del cristal y formar el carburo χ . Como las tres reacciones ocurren en paralelo variando las condiciones operativas puede ser posible cambiar las velocidades relativas de las mismas y así modificar la selectividad y actividad del sólido catalítico. Estos autores concluyen que el carburo χ no es la especie reactiva en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Posteriormente, en el año 1983, Wang y Ekerdt [41] realizaron un estudio de la síntesis de Fischer-Tropsch con un catalizador de Fe/SiO_2 (Tabla 1) barriendo con piridina y ciclohexeno y en función de los productos obtenidos concluyeron que estos compuestos reaccionan con las especies involucradas en la propagación de la cadena.

Según los autores un esquema que involucre la inserción de metileno en el crecimiento de la cadena parece ser el mecanismo más probable para la propagación de la misma, aunque no haya sido probado de manera concluyente. Este mecanismo ha sido propuesto para describir el crecimiento de cadena sobre una variedad de metales

incluidos Fe y Ru. En este artículo se describe el uso de reactivos de envenenamiento para sondear los mecanismos de crecimiento de cadena.

Para disminuir la incerteza en la composición del catalizador utilizado (20.44% p/p $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) el mismo fue acondicionado bajo una corriente de $\text{H}_2:\text{CO} = 4:1$ ($P_{\infty} = 0.22$ atm) a 503 K durante 150 h antes de usarlo. La formación de metano alcanza el estado estacionario luego de este período y recién comienza a decrecer la actividad luego de 400-500 h de reacción. En cambio la distribución total de C_2 a C_5 (lineales y ramificados) no cambia apreciablemente durante el período de inducción. Solo el C_2 se incrementa con respecto al metano durante las primeras 150 hs. Estos resultados indican que la selectividad hacia hidrocarburos de bajo peso molecular es relativamente independiente de la actividad total (los autores trabajan con conversiones de CO inferiores al 1%). La selectividad a CO_2 se incrementa durante el período de inducción y luego permanece constante. Probablemente se forme en un proceso secundario vía reacción gas de agua. El incremento de la actividad hacia esta reacción sugiere que el Fe_2O_3 se convierte en Fe_3O_4 durante el período de inducción. La relación de α -olefinas a alcanos normales para hidrocarburos livianos pasa por un mínimo retornando al valor inicial luego de 120 hs y continúa aumentando durante todo el período de corrida (1000 hs). Otros autores (Ott y col. [42]) han reportado un comportamiento similar para C_2 y C_3 sobre Fe totalmente reducido y no soportado a 573 K pero dentro de un período de 400 a 500 minutos. El cambio fue correlacionado con la carburización del Fe.

Los cambios de actividad y selectividad descriptos sugieren que el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ se transforma rápidamente en diferentes fases activas durante las primeras 150 hs de reacción. Esto es seguido por una transformación lenta durante las 700 hs restantes generándose un incremento en la producción de olefinas.

Por DRX se determinó que el catalizador fresco contiene α - Fe_2O_3 con un tamaño promedio de partícula de 240Å. Luego del período de inducción se observó la presencia de Fe_3O_4 y carburo ϵ' ($\text{Fe}_{2,2}\text{C}$).

Luego de la reacción un pico de DRX, en $2\theta \cong 43.5^\circ$ pobremente resuelto, implicaría la presencia de los carburos (ϵ' , ϵ , y/o χ). Además, existe un hombro que sugiere que también puede haber α - Fe° .

Variando las condiciones operativas encontraron que un aumento en la temperatura ó en la relación H_2/CO decrece la selectividad hacia hidrocarburos pesados y aumenta la velocidad de formación de CO_2 (aunque la concentración de este último

disminuye).

Es muy llamativo que detectaran producción de tolueno, ciclohexeno, metilciclohexeno, benceno y otros compuestos cíclicos y aromáticos. Los autores especulan que los productos pueden reabsorberse y sufrir reacomodamientos superficiales que permitan la ciclación. Sin embargo, no explican como pueden ocurrir estos fenómenos en ausencia de sitios ácidos fuertes.

Finalmente, a través de la inyección de pulsos de ciclohexeno o de piridina demostraron que estas moléculas pueden remover fragmentos de radicales alquilo que se encuentran sobre la fase metálica, y por ello asumen que estos radicales alquilo participan en la propagación de la cadena (decreciendo su concentración en la dirección metilo>etilo>propilo etc).

Rankin y Bartholomew [43], en 1986, realizaron un estudio del efecto del pretratamiento térmico sobre un catalizador de Fe/SiO₂ y como éste incide sobre la actividad y selectividad en la síntesis de Fischer-Tropsch. Los catalizadores utilizados se describen en su trabajo previo [18] (Tabla 1). Los tests de actividad y selectividad se hicieron en un reactor diferencial, a 1 atm. de presión total, con una alimentación de H₂/CO de 2:1 y una temperatura de 473-523 K. Las conversiones fueron del 10% o inferiores.

Cuando se comparan un precursor secado a 373 K antes de la reducción con uno calcinado a 473 K antes de la reducción se observa que la calcinación decrece la actividad específica y la selectividad a CO₂, y aumenta la selectividad a C₅₊ y la relación olefinas a parafinas de 0.3 a 2.1.

Según los autores, estos resultados son coherentes con la formación de especies de sílica sobre la superficie del Fe (como ya se describió en [17]) que alterarían la cinética de la quimisorción del H₂. La misma sufriría limitaciones cinéticas y entonces el decrecimiento en la concentración superficial de H₂ explicaría la menor actividad específica y la menor velocidad de hidrogenación de olefinas. *Sin embargo no se muestran pruebas de la formación de estas especies en el catalizador calcinado con respecto al no calcinado.*

En 1991, Schanke y col. [44] estudiaron la hidrogenación de CO sobre un catalizador de Fe/SiO₂ analizando los resultados por espectroscopía IR.

El catalizador 5%Fe/SiO₂ se preparó como se describe en la Tabla 1. Las muestras para IR se prepararon como pastillas autosoportadas. Las pastillas fueron reducidas “in situ” en la celda IR en corriente de H₂. La hidrogenación de CO se estudió a una presión

total de 6 bar con $H_2/CO=2$ y temperaturas de 498-573 K. Después de 1-3 horas de reacción, el gas de síntesis fue reemplazado por helio, y luego por hidrógeno para estudiar la estabilidad de las especies adsorbidas.

En los espectros, entre 1900 y 2100cm^{-1} , luego de 1-3hs de reacción y después de purgar con He a la temperatura y presión de reacción, no se detectaron bandas de adsorción de CO, independientemente de la temperatura de reducción. *Llamativamente, los autores consideran que una reducción a 553 K, no es insuficiente para reducir el Fe soportado a Fe metálico, ya que dicen haber demostrado previamente que la actividad de sistemas de Fe/Al_2O_3 y Fe/SiO_2 reducidos a temperaturas de 553-573 K es comparable a la actividad obtenida reduciendo a 723 K. Por lo tanto la ausencia de bandas de CO adsorbido no se debería a la inexistencia de Fe^0 .*

Según los autores, la posibilidad de una pobre dispersión del Fe, que impediría la observación del CO adsorbido, es posible, *ya que ellos consideran que es difícil preparar catalizadores de Fe altamente dispersados!!*. También esta es una apreciación sorprendente teniendo en cuenta los ejemplos ya citados de sistemas de Fe/SiO_2 con una buena dispersión.

Otro motivo que podría impedir la observación del CO adsorbido se basaría en el hecho que la disociación de CO sobre Fe ha sido reportada a temperaturas tan bajas como 300 K. Es razonable entonces, asumir que la adsorción de CO sobre catalizadores de Fe bajo condiciones de reacción es seguida por una rápida disociación en carbono y oxígeno. Por lo tanto, en condiciones de estado estacionario, el cubrimiento con CO molecularmente adsorbido es probablemente muy pequeño y no es detectable por IR.

Durante la hidrogenación de CO, se desarrollan bandas de adsorción en la región de $3000-2800\text{ cm}^{-1}$. En esta zona se producen los modos vibracionales de estiramiento del enlace C-H. Finalmente, también son visibles las bandas en la región de $1600-1300\text{ cm}^{-1}$, atribuibles a vibraciones de tipo “bending” de C-H ó a vibraciones O-C-O o C=O en especies que contienen oxígeno (como formiatos superficiales o carbonatos).

Durante la hidrogenación de CO se observa un incremento continuo en la intensidad de estas bandas IR con el tiempo de reacción, decreciendo rápidamente al reemplazar el gas de síntesis por He. Al cambiar de He a H_2 , continúa esta disminución, pero a menor velocidad.

Según los autores, este comportamiento indica que estas especies no representan intermediarios de reacción en la síntesis de hidrocarburos. Por lo tanto, concluyen que las bandas observadas en la región de $3000-2800$ y de $1600-1300\text{cm}^{-1}$ son causadas por

productos de reacción adsorbidos sobre el catalizador.

Moon y col. [45] estudiaron las propiedades catalíticas para la hidrogenación de CO de catalizadores de Fe/SiO₂ parcialmente reducidos.

Los catalizadores se prepararon como se describe en la Tabla 1. El grado de reducción se estimó por titulación con oxígeno a 673 K suponiendo que el Fe forma Fe₂O₃ luego de la oxidación.

La extensión de la reducción es determinada, principalmente, por la temperatura final de reducción, *y no por el período de reducción cuando el mismo es mayor a 10 minutos*. Los catalizadores han sido reducidos hasta 3, 21, 34 y 63% por reducción a 593, 623, 693, y 723 K por 10 minutos.

La hidrogenación de CO se llevó a cabo en un microreactor convencional con una corriente de H₂/CO = 5:1 a 543 K.

Los catalizadores se caracterizaron por quimisorción de H₂ y CO. Como la adsorción de H₂ sobre el Fe es un proceso activado, la cantidad de hidrógeno adsorbida se obtuvo luego de enfriar el catalizador en hidrógeno desde una temperatura 30 K menor que la temperatura final de reducción hasta temperatura ambiente. La cantidad de CO adsorbida se midió a temperatura ambiente.

Los autores encontraron que las velocidades de reacción son mayores en los catalizadores relativamente bien reducidos y que la velocidad decrece con el tiempo de reacción. La mayor velocidad de reacción en catalizadores bien reducidos fue atribuida a su mayor área superficial metálica y la disminución de la velocidad con el tiempo de reacción a la deposición de carbono, como ya ha sido reportado anteriormente.

A pesar de que los catalizadores se desactivan durante la reacción, la distribución de hidrocarburos de un número determinado de carbono permanece constante con el tiempo de corrida y tampoco se ve afectada por la extensión de la reducción. Estos resultados indican que el paso de propagación de la cadena en la hidrogenación de CO no está influenciado por la deposición superficial de carbono ni por la extensión del grado de reducción. En cambio, la relación olefinas a parafinas decrece cuando el catalizador es reducido pobremente. Por ejemplo, la relación etileno/etano del catalizador con 3% de reducción es aproximadamente la mitad de la correspondiente al catalizador reducido un 63% en un rango de conversiones inferiores al 1%.

Los resultados de quimisorción indican que la relación H₂/CO quimisorbido crece cuando disminuye el porcentaje de reducción. Esto explicaría la relación de etileno/etano obtenida ya que como la superficie del hierro pobremente reducido es

relativamente más rica en hidrógeno adsorbido que el Fe mejor reducido, los intermedios de reacción sobre la superficie del catalizador son fácilmente hidrogenados a productos parafínicos en lugar de desorberse como olefinas. En conclusión, el grado de reducción del metal debe considerarse como una variable importante en la caracterización de catalizadores metálicos soportados.

Del análisis conjunto de los antecedentes bibliográficos descritos en este punto puede verse que los tests de actividad y selectividad de los catalizadores se han realizado, en general, en reactores diferenciales, a 1 atmósfera de presión, en el rango de temperaturas entre 520 y 550 K y con relaciones de H₂:CO entre 1:1 y 5:1. Existe coincidencia entre los autores acerca de la formación de carburos de Fe en los catalizadores usados en la reacción de Fischer-Tropsch. Sin embargo, hay fuertes discrepancias acerca de cuales son los carburos que se forman y aún no ha sido posible demostrar si el sitio activo está constituido por Fe⁰ o por carburo de Fe. Los diferentes autores explican sus resultados de actividad y selectividad basándose en diferentes propiedades estructurales de los catalizadores tales como: tipo de carburos formados, aparición de especies de sílica sobre el Fe⁰, grado de reducción, etc. En general se acepta que a pesar de la carburización, la determinación del número de sitios en el catalizador fresco es adecuada. Al igual que en lo referente al tema de caracterización, existe un alto grado de controversia en la evaluación de los resultados de los tests de actividad y selectividad.

Tabla 1.

AUTORES	TECNICA DE PREPARACION	COMPUESTO DE Fe USADO	%Fe p/p	PRETATAMIENTO TERMICO	REDUCCION	OTROS TRATAMIENTOS
Blyholder [4]	Mojado incipiente	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	10%	Secado al aire, y posteriormente 10-20 minutos en horno a 393K	En H ₂ a 500cm ³ /min desde T. amb. hasta 553K, manteniendo 1hr a esta T. Se disminuyó el QH ₂ a 100cm ³ /min y se elevó la T a 593K, manteniendo 2hs a esa T. Se disminuyó el QH ₂ a 20-50cm ³ /min y se elevó la T a 653K, manteniendo 15hs a esa T. Se enfrió en corriente de H ₂ .	
Hobert [5]	impregnación	solución acuosa o acetónica de sales de Fe	5-20%	Secado y posterior descomposición de la sal por calentamiento a 723K	30 minutos en H ₂ purificado a 723K	
Hobson [6]	mojado incipiente	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Muestra 1: 8.4%	Secado en aire a 473K y calcinada 2hs a 773K		
			Muestra 2: 10.5%	Calcinada a 813K en mufla toda una noche y posteriormente 138hs a 813K		
			Muestra 3: 11%	Calcinada a 813K en mufla toda una noche	Reducida en H ₂ 1 noche a 773K	Reoxidación
			Muestra 4: 12%	Calcinada a 813K en mufla toda una noche	Reducida en H ₂ 1 noche a 773K	Reoxidación

Tabla 1. Continuación

AUTORES	TECNICA DE PREPARACION	COMPUESTO DE Fe USADO	%Fe p/p	PRETATAMIENTO TERMICO	REDUCCION	OTROS TRATAMIENTOS
<i>Vannice [11]</i>	impregnación	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Muestra 1: 5%	Secado una noche a 393K	Reducción suave en H ₂ + 1 hora en H ₂ a 723K	
			Muestra 2: 5%	Secado una noche a 393K	Reducción suave en H ₂ a + 16 horas en H ₂ a 723K	
<i>Amelse [1]</i>	mojado incipiente	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Muestra 1: 4.94%	Secado 2hs bajo una lámpara, calcinado 4hs en aire a 723K, calentado luego en corriente de He de 273 a 573K con incrementos de 50K cada 1/2hora y manteniendo 3hs a 573K en He, luego se enfrió en corriente de He una noche hasta temperatura ambiente.	Se redujo en corriente de H ₂ , llevando la T desde 373K a 673K con incrementos de 50K y manteniendo ½ hora a esa T, luego se lleva a 698K y se mantiene 12 hs a esa T.	
			Muestra 2: 4.94%	Idem Muestra 1	Se redujo en corriente de H ₂ , llevando la T desde 373K a 673K con incrementos de 50K y manteniendo ½ hora a esa T, luego se lleva a 698K y se mantiene 24 hs a esa T.	

Tabla 1. Continuación

AUTORES	TECNICA DE PREPARACION	COMPUESTO DE Fe USADO	%Fe p p	PRETATAMIENTO TERMICO	REDUCCION	OTROS TRATAMIENTOS
Raupp [12]	mojado incipiente	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Muestra 1: 10%	Secada al aire a temperatura ambiente 3 semanas con agitación diaria, luego secada en horno de vacío con el siguiente programa de calentamiento: 12-24hs a 300K, 2hs a 353K, 2hs a 373K, 2hs a 393K, y 16hs a 413K.	Reducción en H ₂ y posterior pasivación, en la celda, con corriente de He, con una admisión gradual de O ₂ en la celda hasta que la presión parcial de O ₂ es aproximadamente 21%.	
			Muestras 2 y 3: 10%	Secada al aire a temperatura ambiente 3 semanas con agitación diaria, luego calcinada en 100 cm ³ /min de O ₂ de alta pureza o, 1% de O ₂ en He, a temperaturas de 573 a 723K por 6-24hs	Idem Muestra 1	
Unmuth [14]	mojado incipiente	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	5%	Secado una noche a 398K, calcinada luego en aire a 473K 2hs y luego 4 hs a 723K	En H ₂ 12 o 24 hs a 698K	Reoxidación en aire 2hs a 473K y posteriormente reoxidada nuevamente 2 hs a 698K y por último reducción en H ₂ a 698K

Tabla 1. Continuación

AUTORES	TECNICA DE PREPARACION	COMPUESTO DE Fe USADO	%Fe p/p	PRETATAMIENTO TERMICO	REDUCCION	OTROS TRATAMIENTOS
<i>Yuen [15]</i>	impregnación	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Muestra 1: 1%	Calcinada a 400K 24 hs	Reducción en corriente de H ₂ , 4hs a 498K	
				Calcinada a 400K 24 hs	Reducción en corriente de H ₂ , 4hs a 653K	
				Calcinada a 400K 24 hs	Reducción en corriente de H ₂ , 4hs a 723K	
<i>Weatherbee [17]</i>	mojado incipiente	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Muestra 1: 15%	Secada una noche a 333-353K.	Reducido en H ₂ (vel. esp.2000h ⁻¹) con velocidad de calentamiento de 2K/min, manteniendo 2hs a 473K y luego 36hs a 723K	
					idem a muestra 1	
<i>Rankin [18]</i>	impregnación	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Muestra 1: 15%	Secada una noche a 373K.	Reducción en H ₂ 36 hs a 723K	
				Calcinada en aire 2hs a 373K		
<i>Berry [22]</i>	impregnación	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Muestra 2: 15%	Calcinada en aire 2hs a 473K	Reducción en H ₂ 36 hs a 723K	
				5%	Secado 16 hs a 393K y calcinado en aire 4hs a 753K	Reoxidado mediante calcinación en aire 2hs a 393K

Tabla 1. Continuación

AUTORES	TECNICA DE PREPARACION	COMPUESTO DE <i>Fe</i> USADO	% <i>Fe p/p</i>	PRETATAMIENTO TERMICO	REDUCCION	OTROS TRATAMIENTOS
<i>Connell [23]</i>	mojado incipiente	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Muestra I: 0.5%	Calcinada en aire 24 hs a 400K	Reducción en H_2 4hs a 673K	
					Reducción en H_2 4hs a 673K	Oxidación en O_2 , 1h a 423K seguido por reducción en H_2 4hs a 498K
					Reducción en H_2 4hs a 673K	Oxidación en O_2 1h a 423K, seguido por reducción en H_2 4 hs a 498K, seguido por reducción en H_2 a 673K.
<i>Ida [24]</i>	Disolución del $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en etilenglicol a 353K, agregado bajo agitación sobre $Si(OC_2H_5)_4$ a 353K, hidrolizando 5-10hs a 353K, con agitación hasta formar un gel	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Muestra A: 10%	Secado 4 hs a 383K y calcinado en aire a varias temperaturas		
					Muestra I: 10%	Secado 24 hs a 383K y calcinado 4hs a 773K

Tabla 1. Continuación

AUTORES	TECNICA DE PREPARACION	COMPUESTO DE Fe USADO	%Fe p/p	PRETATAMIENTO TERMICO	REDUCCION	OTROS TRATAMIENTOS
Clausen [25]	mojado incipiente sobre sílica Davison (D) o Cab-O-Sil (C)	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Muestra 0.5D: 0.5%	Secado en aire a temperatura ambiente, 3 semanas y luego en estufa con vacío (0.045 torr) siguiendo el siguiente tratamiento: 12-24hs a 300K, 2hs a 353K, 2hs a 373K, 2hs a 396K, y 16hs a 413K	En H ₂ a 60cm ³ /min, 698-723K durante varios periodos	
			Muestra 1D: 1%	Secado en aire 3hs a 473K, y calcinado en aire 2hs a 773K	Idem muestra 0.5 D	
			Muestra 6D: 6%	Idem muestra 0.5 D	Idem muestra 0.5 D	
			Muestra 6C: 6%	Idem muestra 0.5 D	Idem muestra 0.5 D	
			Muestra 10C: 10%	Idem muestra 0.5 D	Idem muestra 0.5 D	
			20%	Secado al aire una noche a 373K.	El catalizador fue reducido en H ₂ en condiciones cada vez más severas: 6hs a 623K 15hs a 623K 24hs a 723K 15hs a 873K 2hs a 973K	
Wielers [33]	Se inyectó lentamente a 293K una solución de pH=1 de nitrato férrico en una suspensión del soporte (sílica Aerosil), manteniendo el pH en un valor de 6 durante el agregado de la sal de Fe mediante la inyección simultánea de KOH libre de CO ₂ , luego se filtró y lavó con agua desmineralizada hervida	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O				

Tabla 1. Continuación

AUTORES	TECNICA DE PREPARACION	COMPUESTO DE Fe USADO	%Fe p/p	PRETAMBIENTO TERMICO	REDUCCION	OTROS TRATAMIENTOS
<i>Amelse [39]</i>	Mojado incipiente	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	4.94%	Secado al aire una noche a 398K, calcinada luego 2hs a 473K y posteriormente 4hs a 723K.	Reducido en H_2 24hs a 698K y enfriado en H_2 hasta 523K (T de reacción)	
<i>Lázar [40]</i>	Descomposición de carbonilos de Fe (en hexano) depositados sobre Cab-O-Sil	$Fe_3(CO)_{12}$	1%	Idem Evacuación una noche a 770K	Idem	
<i>Wang [41]</i>	Mojado incipiente	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	14.3%	Secado al vacío en un evaporador rotativo, a 333K por 42hs y calcinado en aire (21% O_2 , 79% N_2) 1h a 573K y luego 20hs a 673K. Posteriormente se enfrió en ese aire y se almacenó en desecador.	150 hs en corriente de $1/4H_2+CO$ a 503K	Envenenamiento con ciclo hexeno y piridina
<i>Schanke [44]</i>	Impregnación acuosa con exceso de agua	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	5%	Secado en aire de 12 a 24hs a 383K.	Reducción en corriente de H_2 por 16hs a 533K	
<i>Moon [45]</i>	Mojado incipiente	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	9.1%	Idem Secado en aire una noche a 393K.	Reducción en corriente de H_2 por 16hs a 673K Reducido 10 minutos en corriente de H_2 , variando el porcentaje de reducción con la T de reducción : 593K (reducción 3%) 623K (reducción 21%) 693K (reducción 34%) 723K (reducción 63%)	

Bibliografía.

- [1].- Amelse, J.A., Butt, J.B., and Schwartz, L.H.; *J. Phys. Chem.*, **82**, 5 (1978).
- [2].- Raupp, G.B., and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **58**, 348 (1979).
- [3].- Huang, Y.Y., and Anderson, J.R.; *J. Catal.*, **40**, 143 (1975).
- [4].- Blyholder, G., and Neff, L.D; *J. Phys. Chem.*, **66**, 1464 (1962).
- [5].- Hobert, H., and Arnold, D.; “*Proceedings of the Conference on the Application of the Mössbauer Effect*”, p.325 (Tihany, 1969)
- [6].- Hobson, M.C. Jr., and Gager, H.M.; *J. Catal.*, **16**, 254 (1970).
- [7].- Boudart, M., Aldag, A.W., Ptak, L.D., and Benson, J.E.; *J. Catal.*, **11**, 35 (1968).
- [8].- Kündig, W., Bömmel, H., Constabaris, G., and Lindquist; R.H., *Phys. Rev.*, **142**, 327 (1966).
- [9].- Kündig, W., Ando, K.J., Lindquist, R.H., and Constabaris, G.; *Czech. J. Phys.*, **B17**, 467 (1967).
- [10].- Takada, T., Yamamoto, N., Shinjo, T., Kiyama, M., and Bando, Y.; *Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto)*, **43**, 406 (1965).
- [11].- Vannice, M.A.; *J. Catal.*, **50**, 228 (1977).
- [12].- Raupp, G.B., and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **58**, 337 (1979).
- [13].- Boudart, M., Delbouille, A., Dumesic, J.A., Khammouma, S., and Topsøe, H., *J. Catal.*, **37**, 486 (1975).
- [14].- Unmuth, E.E., Schwartz, L.H., and Butt, J.B.; *J. Catal.*, **61**, 242 (1980).
- [15].- Yuen, S., Chen, Y., Kubsh, J.E., Dumesic, J.A., Topsøe, N., and Topsøe, H.; *J. Phys. Chem.*, **86**, 3022 (1982).
- [16].- Clausen, B.S.; “*Ph. D. Thesis, Department of Applied Physics*”, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark (1979).
- [17].- Weatherbee, G.D., Rankin, J.L., and Bartholomew, C.H.; *Appl. Catal.*, **11**, 73 (1984).
- [18].- Rankin, J.L., and Bartholomew, C.H.; *J. Catal.*, **100**, 533 (1986).
- [19].- Ozin, B.C. and Andrews, M.P., “*Studies in Surface Science and Catalysis*”, **29**, 343, Gates, B.C., Guzzi, L., and Knözinger, H., (Eds.), Elsevier (1986).
- [20].- Garten, R.L.; *J. Catal.*, **43**, 18 (1976).

- [21].- Dyson, W., and Montano, P.; *Solid State Commun.*, **33**, 191 (1980).
- [22].- Berry, F.J., Lin, L., Liang, D., Wang, C., Tang, R., and Zhang, S.; *Appl. Catal.*, **27**, 195 (1986).
- [23].- Connell, G., and Dumesic, J.A.; *J. Catal.*, **101**, 103 (1986).
- [24].- Ida, T., Tsuiki, H., Ueno, A., Tohji, K., Udagawa, Y., Iwai, K., and Sano, H.; *J. Catal.*, **106**, 428 (1987).
- [25].- Clausen, B.S., Topsøe, H., and Mørup, S.; *Appl. Catal.*, **48**, 327 (1989).
- [26].- Clausen, B.S., Mørup, S., and Topsøe, H.; *Surf. Sci.*, **106**, 438 (1981).
- [27].- Hobson, M.C. Jr., and Gager, H.M.; *J. Colloid. Interface Sci.*, **34**, 357 (1970).
- [28].- Mørup, S., Topsøe, H., and Clausen, B.S.; *Phys. Scr.*, **25**, 713 (1982).
- [29].- Topsøe, H., Dumesic, J.A., and Mørup, S.; “*Applications of Mössbauer Spectroscopy*”, R.L. Cohen (Ed.), Academic Press, New York, **2**, p.55 (1980).
- [30].- Mørup, S., Dumesic, J.A., and Topsøe, H.; “*Applications of Mössbauer Spectroscopy*”, R.L. Cohen (Ed.), Academic Press, New York, **2**, p.1 (1980).
- [31].- Mørup, S., and Topsøe, H.; *Appl. Phys.*, **11**, 63 (1976).
- [32].- Mørup, S.; *J. Mag. Magn. Mater.*, **37**, 39 (1983).
- [33].- Wielers, A.F.H., Kock, A.J.H.M., Hop, C.E.C.A., Geus, J.W., and Van der Kraan, A.M.; *J. Catal.*, **117**, 1 (1989).
- [34].- Bancroft, G.M., Maddock, A.G., and Burns, R.G.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 2219 (1967).
- [35].- Hobson, M.C., and Campbell, A.D.; *J. Catal.*, **8**, 294 (1967).
- [36].- De Bokx, P.K., Bonne, R.C.L., and Geus, J.W.; *Appl. Catal.*, **30**, 33 (1987).
- [37].- Raupp, G.B., and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **58**, 361 (1979).
- [38].- Unmuth, E.E., Schwartz, L.H., and Butt, J.B.; *J. Catal.*, **63**, 404 (1980).
- [39].- Amelse, J.A., Schwartz, L.H., and Butt, J.B.; *J. Catal.*, **72**, 95 (1981).
- [40].- Lázár, K., Schay, Z., and Guenzi, L.; *J. Molec. Catal.*, **17**, 205 (1982).
- [41].- Wang, C.J., and Ekerdt, J.G.; *J. Catal.*, **80**, 172 (1983).
- [42].- Ott, G.L., Fleisch, T., and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **65**, 253 (1980).

- [43].- Rankin, J.L., and Bartholomew, C.H., *J. Catal.*, **100**, 526 (1986).
- [44].- Schanke, D., Fredriksen, G.R., Blekkan, E.A., and Holmen, A.; *Catalysis today*, **9**, 69 (1991).
- [45].- Moon, S.H., Park, C.W. and Shin, H.K.; “*New Frontiers in Catalysis*”, Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Guzzi et al. (Eds.) p.2757 (1993).

CAPITULO 2: PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS PRECURSORES DE LOS CATALIZADORES DE Fe/SiO₂.

1)Introducción.

Como se ha visto en el capítulo anterior, los pasos iniciales de la preparación de los catalizadores tienen gran influencia sobre sus propiedades esenciales. En el presente capítulo vamos a investigar cómo influyen las etapas de la preparación en la generación de catalizadores de propiedades estructurales muy distintas. En nuestro caso particular se pondrá un interés especial en el pretratamiento térmico de los precursores, variando la atmósfera, el tiempo y la temperatura de calcinación.

2)Obtención de los precursores Fe/SiO₂.

Los precursores de Fe/SiO₂ se obtuvieron por el método de impregnación a seco de una silicagel Kiesegel 100 de Merck que posee las siguientes características texturales: 400 m²/g de superficie específica, 1cm³/g de volumen de poro y un diámetro de partícula entre 0.2 y 0.06mm.

La impregnación se llevó a cabo con una solución acuosa de Fe(NO₃)₂·9H₂O Merck de calidad analítica en agua bidestilada (pH=0.5). Se utilizó una concentración adecuada para que la cantidad de Fe presente en el catalizador sea de 5%p/p, teniendo en cuenta que el volumen de solución impregnante es el equivalente al volumen de poros del soporte a impregnar. La solución se agregó desde una bureta sobre la sílica, gota a gota y con una adecuada agitación. El sólido resultante de color blanco-amarillento se dejó secar al aire durante 20 días con agitaciones periódicas. A continuación se realizaron los siguientes pretratamientos térmicos:

1.- Se colocó el sólido en un horno que previamente se encontraba a 698 K en aire durante 8 hs. La muestra se denominó pFe/SiO₂(8.a.) (p≡ precursor, 8≡ horas de calcinación, a≡ aire {atmósfera de calcinación}).

2.-Se repitió el tratamiento anterior durante 144hs. La muestra se denominó pFe/SiO₂(144.a.)

3.- Idéntico tratamiento durante 344hs. La muestra se denominó pFe/SiO₂(344.a.)

4.-Se calcinó el sólido en corriente de N₂ seco (Q=20cm³/min) calentando desde temperatura ambiente hasta 698 K con una velocidad de calentamiento de 10°/min, permaneciendo a esta temperatura durante 8hs. Luego se enfrió hasta temperatura ambiente en corriente de N₂. La muestra se denominó pFe/SiO₂(698.N.) (698≡ temperatura de calcinación, N≡ nitrógeno {atmósfera de calcinación}).

5.-Se calcinó el sólido en idénticas condiciones con una temperatura final de 898 K. La muestra se denominó pFe/SiO₂(898.N.)

6.-Se repitió el procedimiento con una temperatura final de 1098 K. La muestra se denominó pFe/SiO₂(1098.N.)

3)Técnicas de caracterización.

3.1)Determinación de superficie específica, volumen de poros, distribución de radio de poro y contenido de Fe.

3.1.a)Consideraciones teóricas.

Excepto el contenido de Fe, las demás propiedades pueden determinarse mediante medidas de adsorción de gases en la superficie del sólido, ya que si al mismo se le ha limpiado su superficie (mediante evacuación), las moléculas de un gas pueden adsorberse cuando se ponen en contacto con la misma. Dependiendo del grado de interacción gas-sólido la adsorción puede clasificarse en fisisorción o quimisorción. En la medición de las propiedades de los sólidos se utiliza la adsorción física [1].

La ecuación BET expresa la relación que existe entre la cantidad de gas fisisorbido por el sólido y la presión del gas:

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{V_{ad}\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p_0}$$

Donde:

p = presión del gas

p₀ = presión de saturación del gas a la temperatura de trabajo

V_{ad} = volumen de gas fisisorbido a la presión de trabajo

V_m = volumen de gas fisisorbido cuando se forma una monocapa

C = constante que depende del calor de adsorción

Representando $(p/p_0)/V_{ad}(1-p/p_0)$ vs (p/p_0) se obtiene una recta, de la cual es posible calcular V_m a través de la pendiente y la ordenada al origen. Este comportamiento lineal se verifica experimentalmente para valores de p/p_0 comprendidos entre 0.3 y 0.05. Al conocer la dimensión de la molécula adsorbida y con la información obtenida, puede calcularse entonces el área superficial del adsorbente. Así, si se utiliza N_2 , el área ocupada por una molécula a 78 K es de 16.2Å^2 , por lo tanto:

$$S_g = \frac{16.2 \times 10^{-20} \times 6.023 \times 10^{23} V_m}{22.414 \times 10^3 W_0} \left(\frac{m^2}{g} \right)$$

donde se han utilizado el número de Avogadro y el volumen molar de un gas para transformar el volumen de monocapa expresado en cm^3 en número de moléculas de gas y se ha dividido por el peso de la muestra (W_0) expresado en gramos.

La fisisorción está favorecida cuando se hace a baja temperatura, razón por la cual los ensayos se realizan a la temperatura del nitrógeno líquido usando como gas adsorbente el N_2 .

Para determinar la distribución de radio de poro del sólido en estudio, es necesario obtener una isoterma de adsorción completa, es decir que la adsorción continúa hasta que $p/p_0=1$, para llenar todos los poros del sólido. El procedimiento inverso, disminución de la presión del gas, permite obtener la correspondiente isoterma de desorción. La estructura de los poros determinará qué isoterma (adsorción o desorción) utilizar en el cálculo de la distribución de radio de poro. Experimentalmente, se ha comprobado que conviene adoptar aquella isoterma que muestre un mejor acuerdo entre la superficie específica BET y la obtenida del análisis acumulativo del volumen de poros. En general, para sólidos con restricciones en la entrada de los poros se utiliza la isoterma de adsorción. Las dos isotermas tienen igual tratamiento matemático, y junto con los resultados experimentales permiten obtener la distribución buscada.

El contenido de Fe se determinó por medidas de absorción atómica, técnica de uso frecuente y muy conocida, razón por la cual no se dan más detalles experimentales.

3.1.b) Equipos y ensayos realizados.

Para llevar a cabo las medidas de superficie específica, volumen de poros y distribución de radio de poro se utilizó un equipo Aecusorb 21000 E de Micromeritics. El equipo permite registrar los cambios que ocurren en una muestra previamente pesada (a la cual se le ha limpiado su superficie mediante evacuación en vacío y calentamiento), debido a la admisión de incrementos de N₂ a la temperatura de trabajo (78 K). Posteriormente, se obtuvo la correspondiente isotema de desorción; a partir de estas se calcularon los valores de las propiedades texturales mencionadas.

Para determinar el contenido de Fe se utilizó un equipo AA/AE Spectrophotometer 457 de Instrumentation Laboratory Inc. Las muestras fueron tratadas según los métodos convencionales de esta técnica.

3.2) Difracción de Rayos X (DRX).

3.2.a) Equipos y ensayos realizados.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Philips PW 1110 con radiación K α de un anticátodo de Cu con filtro de Ni. Debido a la presencia de Fe resultó necesario cambiar las condiciones de operación normal del equipo, reduciendo la ventana y aumentando el nivel inferior de la radiación para disminuir el corrimiento de la línea de base, provocado por la fluorescencia del Fe.

En la siguiente tabla se pueden observar las condiciones operativas.

Velocidad de carta (cm/min)	1
Velocidad del goniómetro (°/min)	1
Nivel inferior	1.35
Ventana	1.85

3.3) Espectroscopía Mössbauer (EM).

El punto crítico de varias de las técnicas espectroscópicas utilizadas en la caracterización de catalizadores, es que por lo general las medidas experimentales se

realizan en condiciones que distan mucho de ser las reales de un proceso catalítico. Por ejemplo, se requiere el uso de ultra alto vacío y que las muestras sean films o monocristales. En ese caso, las muestras son muy distintas a lo que es un catalizador de pequeñas partículas soportadas. A diferencia de otras técnicas, la espectroscopía Mössbauer, permite realizar medidas “in situ” del catalizador, constituyéndose en una técnica ideal para el estudio de la estructura de los mismos. Existen varios libros y reviews que describen en detalle la técnica [2, 3, 4, 5]. A continuación se realizará una descripción introductoria de la misma, poniéndose especial énfasis en su aplicación a la caracterización de sistemas de pequeñas partículas de compuestos de Fe.

3.3.a) Consideraciones teóricas.

Esta técnica permite observar las transiciones que ocurren a nivel nuclear, las cuales son afectadas por la interacción entre el núcleo y los electrones extranucleares (conocidas como interacciones hiperfinas). A su vez, éstas se alteran por los distintos entornos químicos. Así, cada núcleo puede considerarse como una especie de ventana microscópica que permite observar al átomo y su entorno.

El núcleo está compuesto por nucleones, los cuales poseen un momento angular orbital (representado por el número cuántico l) y un momento angular de spin (representado por el número cuántico s). Dichos nucleones obedecen a la estadística de Fermi-Dirac (s solo puede tomar el valor $1/2$) y están sujetos al principio de exclusión de Pauli. Si el núcleo tiene dos o más nucleones, los mismos se ubican en distintos niveles nucleares (estados cuánticos); la combinación de los momentos angulares individuales de los nucleones generan el momento angular nuclear, caracterizado por el número cuántico I . Mediante la absorción o emisión resonante de un fotón γ (sin ensanchamiento térmico y sin pérdida de energía por retroceso del núcleo), efecto Mössbauer, se pueden estudiar las transiciones de los nucleones entre los niveles nucleares, como se describirá a continuación.

Breve explicación de la ocurrencia del fenómeno.

Para esta explicación se llevará a cabo un tratamiento matemático en una sola dimensión. La simplificación mencionada no provoca una pérdida de la generalidad

cuando las componentes del movimiento en otras direcciones permanecen inalteradas. Si un núcleo en un estado excitado con una energía E_e , moviéndose con una velocidad V_{1x} se encuentra libre en un gas, al desexcitarse emite un cuanto γ , produciéndose los siguientes cambios (en función de los principios clásicos de conservación de la energía y cantidad de movimiento):

Núcleo emisor:

Antes de la emisión

Después de la emisión

$$p_t = p_n^A = M_1 V_{1x}$$

$$p_t = p_n^D + p_\gamma = p_n^D + \frac{E_\gamma}{C}$$

$$p_n^D = M_1 \left(V_{1x} - \frac{E_\gamma}{M_1 C} \right)$$

$$E_t = E_e + \frac{M_1 V_{1x}^2}{2}$$

$$E_t = E_g + \left[\frac{M_1 \left(V_{1x} - \frac{E_\gamma}{M_1 C} \right)^2}{2} \right] + E_\gamma$$

$$E_\gamma = (E_e - E_g) + \left(\frac{V_{1x} E_\gamma}{C} \right) - \frac{E_\gamma^2}{2M_1 C^2}$$

$$E_\gamma = E_0 + E_D - E_R$$

p_t = Cantidad de movimiento total del sistema.

p_n^A = Cantidad de movimiento del núcleo antes de la emisión.

p_n^D = Cantidad de movimiento del núcleo después de la emisión.

p_γ = Cantidad de movimiento del cuanto γ emitido.

M_1 = Masa del núcleo.

C = Velocidad de la luz.

E_t = Energía total del sistema.

E_g = Energía del estado fundamental del núcleo.

E_γ = Energía del cuanto γ .

E_D = Energía debido al efecto Doppler.

E_R = Energía de retroceso.

E_0 = Diferencia de energía entre el estado excitado y fundamental del núcleo.

Se observa que la energía del cuanto emitido disminuye en una cantidad igual a E_R como consecuencia del retroceso experimentado por el núcleo después de la emisión. También existe un ensanchamiento en la distribución de la energía, producido como consecuencia del movimiento térmico del núcleo, efecto Doppler (E_D), que incrementa la energía del cuanto γ .

Si un núcleo en un gas, que se encuentra en su estado fundamental (E_g), absorbe el cuanto γ , se excita a un estado E_e , siendo las expresiones que describen la situación las siguientes:

Núcleo absorbente

Antes de la absorción

$$p_t = p_n^A + p_\gamma = M_2 V_{2x} + \frac{E_\gamma}{C}$$

$$E_t = E_g + \frac{M_2 V_{2x}^2}{2} + E_\gamma$$

Después de la absorción

$$p_t = p_n^D$$

$$p_n^D = M_2 \left(V_{2x} + \frac{E_\gamma}{M_2 C} \right)$$

$$E_t = E_e + \left[\frac{M_2 \left(V_{2x} + \frac{E_\gamma}{M_2 C} \right)^2}{2} \right]$$

$$E_\gamma = (E_e - E_g) + \left(V_{2x} \frac{E_\gamma}{C} \right) + \frac{E_\gamma^2}{2M_2 C^2}$$

$$E_\gamma = E_0 + E_D + E_R$$

Se observa que el cuanto γ debe poseer una energía mayor a E_0 , en una cantidad igual a E_R para que la absorción ocurra. Por lo tanto, la diferencia entre la energía del cuanto emitido y la energía necesaria para la absorción es igual a $2E_R$. Podría pensarse en obtener resonancia por medio del ensanchamiento Doppler generado en las distribuciones de energía, tanto del absorbente como del emisor, a causa del movimiento térmico al azar. Pero al mismo tiempo que la distribución de energía se ensancha disminuye en intensidad, por consiguiente la resonancia mencionada ocurre en un porcentaje muy pequeño.

Este déficit energético podría también compensarse por el ensanchamiento originado en el tiempo finito de vida media del estado nuclear excitado (ancho natural de línea). Pero dicho valor está unos seis órdenes de magnitud por debajo del valor de E_R .

Puede afirmarse entonces que para que exista efecto Mössbauer, es decir para que un cuanto emitido por un núcleo sea absorbido de manera resonante por otro, la pérdida de energía de retroceso debe ser eliminada. Esto es posible cuando el núcleo emisor y el absorbente están “anclados” dentro de la estructura de un sólido cuya energía de enlace E_B sea mayor que E_R .

En un sólido la energía de retroceso es tomada por las vibraciones de la red como un todo. Estas vibraciones están cuantizadas y el cuanto se llama fonón. Por lo tanto, si E_R es mayor que la energía necesaria para crear un fonón de energía mínima, $hW_L/2\pi$ (W_L es la frecuencia de vibración de la red en el modelo de Einstein), la energía E_R se perderá aún cuando los núcleos estén anclados. Por otra parte, si E_R es menor que $hW_L/2\pi$ numerosos eventos nucleares sin excitación fonónica tendrán lugar y se observará la resonancia de rayos γ . El número de eventos capaces de producir resonancia γ está dado por la fracción de aquellos que están libres de retroceso y cuya expresión, en la aproximación armónica, es la siguiente:

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right)$$

donde

$\langle x^2 \rangle$ = Amplitud vibracional cuadrática media del núcleo absorbedor o emisor.

λ = Longitud de onda del rayo γ

La ecuación de f expresa que la fracción de eventos libres de retroceso será mayor cuanto menor sea la energía de transición nuclear (mayor la longitud de onda del cuanto γ). Las transiciones nucleares del Fe y el Sn cumplen esta condición. Además, f será mayor cuanto más rígida sea la red que contiene al núcleo en estudio (es decir cuanto menor sea la amplitud vibracional cuadrática media de los átomos en la red). Si el sólido responde al modelo de Debye, cuanto mayor sea su temperatura de Debye (θ_D) mayor será el número de eventos libres de retroceso. Los compuestos máxicos de Fe poseen valores elevados de θ_D , del orden de 500 K y por lo tanto resultan adecuados para su estudio utilizando EM.

Una segunda condición debe ser satisfecha para observar el efecto Mössbauer: se necesitan núcleos que en estado excitado actúen como fuente de los cuantos γ . En el caso del Fe se utiliza como fuente emisora el ^{57}Co . Este decae, con una

vida media de 270 días, a un estado excitado de ^{57}Fe , el cual decae rápidamente (con una vida media de $\cong 10^{-8}$ s) generando el cuanto γ de 14.4 keV necesario para producir la absorción resonante en la muestra a estudiar. Puede verse entonces, que una condición necesaria para observar el efecto es que la fuente decaiga al estado excitado del núcleo que se desea estudiar, de manera lo suficientemente lenta para que la experiencia sea práctica y luego deberá desexcitarse lo más rápidamente posible para que el ancho de las líneas de absorción sea mínimo. Sólo un número limitado de elementos satisfacen esta condición. En catálisis los más importantes son: Fe, Sn, Sb, Ru, Ir y Pt.

Finalmente, es necesario considerar que en general la muestra en estudio tiene un entorno químico diferente al del átomo emisor en la fuente. Puesto que el núcleo está acoplado a su entorno a través de las interacciones hiperfinas (como se describirá a continuación) los niveles nucleares del absorbedor serán ligeramente distintos a los del emisor. Nuevamente el efecto Mössbauer no será observado ya que la energía del cuanto γ emitido no es exactamente igual a la diferencia de energía de los niveles del absorbedor. Por lo tanto, se necesita variar esta energía. Esto se hace utilizando el efecto Doppler. Si el emisor se mueve hacia el absorbedor con una velocidad v , entonces la energía del fotón será:

$$E(v) = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right)$$

donde:

$E(v)$ = energía del cuanto γ emitido por la fuente.

v = velocidad de la fuente.

E_0 = diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental del núcleo.

C = velocidad de la luz.

En esta ecuación se han despreciado los efectos de orden superior tales como $v^2/2c^2$. Con el propósito de compensar las diferencias de energía entre los niveles del absorbedor y el emisor es necesario barrer un rango de energías del orden de $5 \cdot 10^{-8}$ eV alrededor de E_0 . Esto se logra con velocidades Doppler del orden de -12 a +12 mm/s. Por estas razones un espectro Mössbauer es un gráfico de la intensidad de los rayos γ transmitidos por el absorbedor vs. la velocidad de la fuente.

Interacciones Hiperfinas.

En este apartado se detallará como se puede obtener información química a partir de la alta precisión del efecto Mössbauer. El Hamiltoniano de interacción total para el átomo es la clave del problema, el mismo contiene términos que relacionan las interacciones entre el núcleo y los electrones (y en consecuencia el entorno químico). El Hamiltoniano se puede escribir como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + E_0 + M_1 + E_2 + \dots$$

\mathcal{H}_0 representa todos los términos en el Hamiltoniano para el átomo excepto las interacciones hiperfinas que están en estudio; E_0 tiene en cuenta las interacciones monopolar eléctrica entre el núcleo y los electrones, M_1 se refiere a las interacciones dipolar magnética y E_2 se refiere a las interacciones cuadrupolar eléctrica. Los términos superiores se han despreciado.

La interacción coulombiana E_0 altera la separación de energía entre los estados fundamental y excitado del núcleo, lo que produce un ligero corrimiento en la posición de la línea de resonancia observada. Este corrimiento cambia de un compuesto químico a otro y por ello es conocido como “corrimiento isomérico químico”.

Las otras interacciones (cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética) generan espectros de líneas múltiples y por lo tanto brindan mucha información.

Para que estas interacciones hiperfinas tengan lugar dos condiciones son necesarias:

- El desdoblamiento hiperfino debe ser mayor que el ancho de línea de la distribución de energía de rayos γ . En otras palabras la vida media del estado nuclear excitado τ_n debe ser mayor que el tiempo de precesión de Larmor τ_L .

- Si el campo hiperfino magnético (H) sufre una fluctuación en el tiempo (se relaja), el tiempo de relajación τ_H debe ser mayor que τ_L , de lo contrario H promediará a cero en el núcleo y el desdoblamiento hiperfino no podrá observarse.

A continuación se describirá cada interacción en particular.

Corrimiento isomérico δ .

Muchas veces se considera al núcleo como una carga puntual que influye sobre los electrones a través de un potencial coulombiano. Pero el núcleo tiene un

volumen finito que debe tomarse en cuenta cuando se consideran las interacciones electrón-núcleo, ya que la función de onda de los electrones “s” tiene un valor distinto de cero dentro del núcleo. Además, durante una transición nuclear, hay un cambio en el tamaño efectivo nuclear, lo que altera la energía de interacción núcleo-electrón. Este cambio es sólo una mínima fracción de la interacción coulombiana total, pero depende del entorno químico. A pesar de que no se puede medir en forma directa, se lo puede comparar con una referencia adecuada que puede ser la fuente Mössbauer de radiación γ u otro absorbedor.

Si la radiación γ que proviene de la fuente incide sobre un absorbedor, que tiene sus núcleos enlazados químicamente de la misma manera y ubicados en la misma red cristalina que la fuente, entonces se producirá una absorción resonante como ya se describió. Si en cambio, el entorno químico del núcleo absorbedor es distinto al de los núcleos de la fuente, surge entonces una muy pequeña diferencia de energía que debe ser compensada para que ocurra la absorción. Para cumplir esta condición es necesario impartir una velocidad definida al absorbedor respecto de la fuente, cambiando de esta manera la energía del cuanto emitido, hasta que esta coincida exactamente con la energía de excitación del núcleo absorbente. Según que la energía de excitación del absorbedor sea mayor o menor que la de la fuente, esta última deberá acercarse o alejarse del absorbedor, haciendo que la velocidad impartida sea positiva o negativa. Este corrimiento relativo al cero de velocidad es lo que se denomina corrimiento isomérico δ . En la Figura 2.1 se esquematiza este efecto.

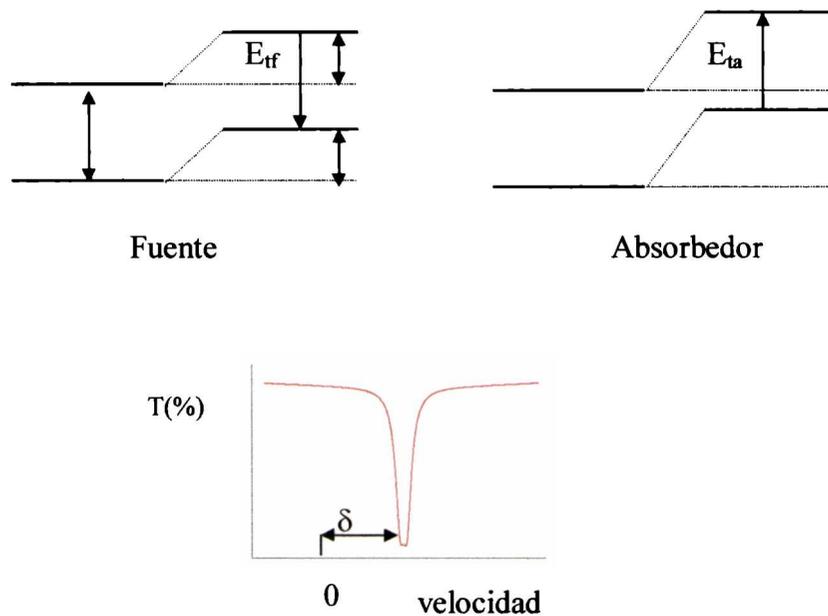


Figura 2.1: Esquemización del corrimiento isomérico δ

Se puede encontrar una expresión matemática del corrimiento isomérico a partir de la diferencia de energía resultante cuando se considera que el núcleo tiene un tamaño finito respecto del modelo que considera al núcleo como un punto. Para ello se calcula la energía de interacción electrostática entre la densidad de carga nuclear y el potencial electrostático producido por los electrones del núcleo. Después de realizar algunas simplificaciones y considerando que los núcleos existentes en la fuente tienen un entorno químico diferente al del absorbedor se puede llegar a la siguiente expresión:

$$\delta = \Delta E = \frac{2}{3} \pi e^2 Z \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_F^2 \left(\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \right) \right]$$

Ze = carga del núcleo.

$|\Psi(0)|_A^2$ = probabilidad de encontrar un electrón por unidad de volumen en el núcleo del absorbedor.

$|\Psi(0)|_F^2$ = probabilidad de encontrar un electrón por unidad de volumen en el núcleo de la fuente.

$\langle r^2 \rangle_e$ = valor cuadrático medio del radio del núcleo en el estado fundamental

$\langle r^2 \rangle_g$ = valor cuadrático medio del radio del núcleo en el estado excitado.

Información derivada del corrimiento isomérico.

Los únicos electrones con probabilidad de encontrarse en el núcleo son los “s” y los “p_{1/2}”, pero el efecto de estos últimos es despreciable, por lo tanto δ es una función lineal de la densidad de electrones “s” en el núcleo. El resto de los electrones (p, d, f) pueden tener una influencia indirecta sobre el valor de δ , a través de un apantallamiento de los electrones “s”. Así, por ejemplo, la adición de un electrón “d” reduce, por apantallamiento, la carga nuclear “percibida” por los electrones “s”, esto conduce a una expansión de la nube de electrones “s” y a un decrecimiento en la densidad electrónica en el núcleo. Por lo tanto, una medida de δ refleja en alguna extensión la distribución total de electrones que rodean al núcleo, dando información del átomo, de su estado de oxidación y de sus características de enlace. Para el Fe, el núcleo en el estado excitado es de menor tamaño que en el estado fundamental, es decir que el término $(\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g)$ es menor que 0, entonces un aumento en la densidad electrónica “s” en el núcleo produce una disminución en δ . El Fe⁰ (Ar 3d⁶4s²) tiene un corrimiento isomérico menor que los iones Fe²⁺ (Ar 3d⁶) y Fe³⁺ (Ar 3d⁵) debido a la ocupación del orbital “4s”. En cambio, el corrimiento isomérico del Fe²⁺ es más positivo que el del Fe³⁺ ya que en el primer caso el electrón “3s” está más fuertemente apantallado por el electrón “3d” adicional.

Además del comportamiento del corrimiento isomérico a una dada temperatura, también es de importancia su dependencia con la temperatura. Esta tiene origen en el movimiento vibratorio del átomo emisor o absorbente en la red cristalina que lo contiene, el que genera una variación de energía por efecto Doppler. Puesto que la frecuencia de vibración es del orden de 10¹² seg⁻¹, la velocidad promedio del átomo ($\langle v \rangle$) será igual a cero para la escala de tiempo del decaimiento nuclear desde el estado excitado (del orden de 10⁻⁸ seg.). Pero existe una dependencia de segundo orden del corrimiento Doppler con $\langle v^2 \rangle$ y puesto que $\langle v^2 \rangle$ es distinto de cero, se genera una variación en energía del rayo γ y absorbido en una cantidad igual a:

$$\Delta E_\gamma = -\frac{\langle v^2 \rangle E_\gamma}{2c^2}$$

Este es el llamado efecto Doppler de segundo orden. Puesto que $\langle v^2 \rangle$ depende de la temperatura, aparece entonces una variación de δ con T. Puede verse que el corrimiento Doppler de segundo orden provee una información química análoga a la obtenida de la fracción libre de retroceso. Así, un átomo débilmente enlazado (que tiene un gran valor de $\langle x^2 \rangle$ y una pequeña fracción de eventos libres de retroceso) tendrá un gran valor de $\langle v^2 \rangle$ y por lo tanto un gran valor de corrimiento Doppler de segundo orden.

Interacción cuadrupolar eléctrica.

Cualquier núcleo que presenta un número cuántico de spin nuclear I de valor mayor que 1/2 posee una distribución de carga no esférica, la cual si se expande como una serie de multipolos contiene un término cuadrupolar. La magnitud de la deformación de la carga es descripta por el momento cuadrupolar nuclear Q, dado por:

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) dv$$

Donde e: carga del protón

ρ = densidad de carga nuclear en el elemento de volumen nuclear dv

r = distancia desde el centro del núcleo

θ = ángulo entre r y el eje de cuantización de spin nuclear.

El signo de Q depende de la forma de la deformación. Un momento cuadrupolar negativo indica que el núcleo está aplanado a lo largo del eje de spin, mientras que si es positivo el núcleo está elongado.

Por otro lado, la presencia de una distribución de carga electrónica asimétrica genera un gradiente de campo eléctrico en el núcleo. Dicho gradiente de campo eléctrico viene dado por un tensor $v_{ij} = [-\partial^2 v / \partial x_i \partial x_j]$, donde $x_i, x_j = "x", "y", "z"$ y v es el potencial electrostático. Se acostumbra a definir el sistema de ejes del átomo de tal manera que $v_{zz} = eq$ sea el valor máximo del gradiente de campo eléctrico en la dirección "z". Además, la ecuación de Laplace requiere que el tensor de gradiente campo eléctrico sea de traza nula, o sea que

$$v_{zz} + v_{xx} + v_{yy} = 0$$

Por lo tanto solo dos parámetros independientes son necesarios para especificar completamente el gradiente de campo eléctrico. Lo usual es utilizar v_{zz} y un parámetro de asimetría η definido por:

$$\eta = \frac{v_{xx} - v_{yy}}{v_{zz}}$$

usando la convención que $|v_{zz}| > |v_{yy}| \geq |v_{xx}|$ se asegura que $0 \leq \eta \leq 1$.

Entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico se produce una interacción que puede ser evaluada a través del correspondiente Hamiltoniano.

Para el caso particular donde el gradiente de campo eléctrico tiene simetría axial ($v_{xx} = v_{yy}$ y $\eta = 0$) la resolución del Hamiltoniano conduce a la siguiente expresión para la energía de los niveles nucleares.

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I(I + 1)]$$

Es decir que para valores de $I > 1/2$ se produce el desdoblamiento de los niveles en función de los valores que puede tomar $|I_z|$ (valor absoluto de la proyección del número cuántico de spin nuclear sobre el eje z)

Las transiciones Mössbauer ocurren entre dos niveles nucleares y ambos pueden poseer momento cuadrupolar. O sea que tanto el estado fundamental como el excitado pueden mostrar interacción cuadrupolar con el gradiente de campo eléctrico y encontrarse desdoblados. Puesto que la diferencia de energía entre estados es muy pequeña, por encima de 1 K todos están igualmente poblados. Durante la transición nuclear las leyes de conservación del momento angular y de la paridad permiten que sólo ocurran los tránsitos con cambio en el número cuántico I_z : $[(I_z)_{\text{excitado}} - (I_z)_{\text{fundamental}}] = 0$ o ± 1 . En la Figura 2.2 se ejemplifica la transición para el ^{57}Fe con estado fundamental $I = 1/2$ y estado excitado $I = 3/2$. De la explicación anterior se desprende que sólo se desdobra el estado excitado y sólo pueden existir dos transiciones, de igual intensidad si la muestra es isotrópica. Utilizando la ecuación anterior del valor de energía de cada nivel modificado por la interacción cuadrupolar entre el momento nuclear y el gradiente de campo eléctrico, es posible determinar que la separación entre ambas líneas es igual

a $e^2qQ/2$ si la simetría es axial. El centro del doblete corresponde a la energía de transición y sin interacción cuadrupolar así que aún es posible medir el corrimiento isomérico.

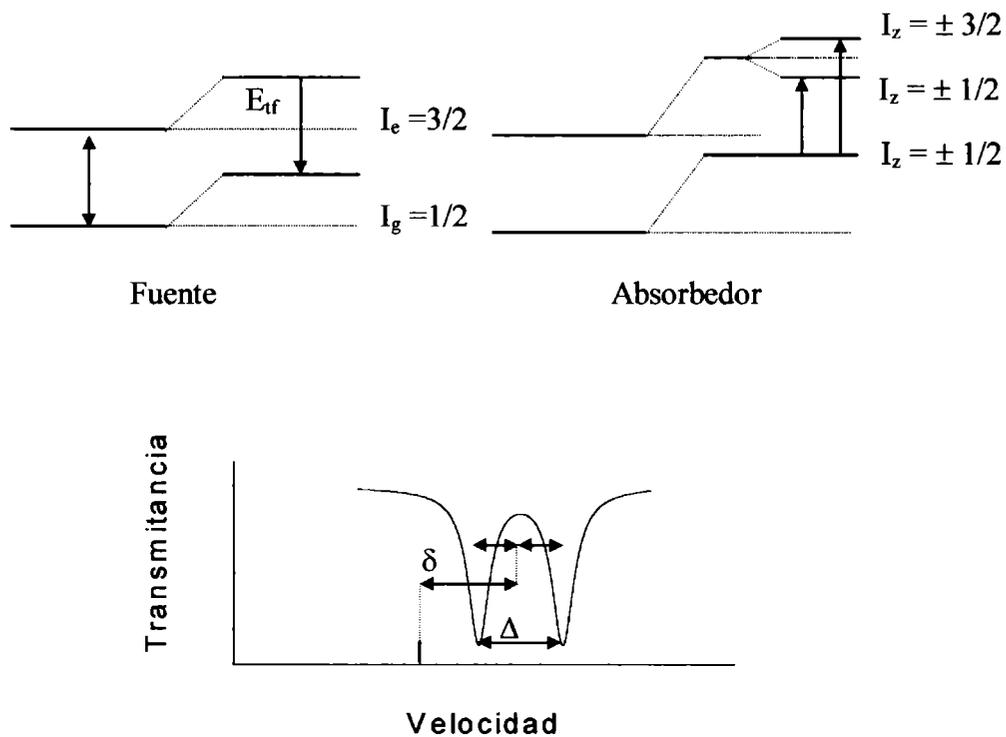


Figura 2.2: Esquema del desdoblamiento cuadrupolar.

Información derivada del desdoblamiento cuadrupolar.

El gradiente de campo eléctrico es la derivada segunda del potencial eléctrico en el núcleo debido a todas las cargas eléctricas que lo rodean y tiene cuatro aportes:

- Los electrones de valencia desapareados.
- La polarización que generan los electrones de valencia desapareados sobre los electrones internos.
- Los iones que rodean el átomo.

- La polarización que los iones que rodean al átomo producen sobre los electrones internos.

Por lo tanto, en átomos con capas llenas o semillenas de electrones no existirá gradiente de campo eléctrico (excepto por la deformación provocada por cargas externas). No debe olvidarse que la ocupación de los orbitales de valencia puede estar condicionada por la existencia de un campo cristalino y puesto que esta puede depender fuertemente de la temperatura entonces también el desdoblamiento cuadrupolar dependerá fuertemente de ella.

Aún en aquellos casos donde el desdoblamiento cristalino no resulte en un gradiente de campo eléctrico, la asimetría de las cargas de la red puede generarlo. A diferencia del caso anterior este efecto es muy poco dependiente de la temperatura. Por lo tanto, el gradiente de campo eléctrico en el núcleo y su dependencia con la temperatura reflejan la simetría del átomo a través de efectos debidos al desdoblamiento de campo cristalino, transferencia de carga entre el átomo central y sus vecinos y distribución de cargas eléctricas sobre los sitios de la red. De esta información de simetría es que en ocasiones puede ser establecida la posición del átomo resonante en el material catalítico.

De la anterior discusión se desprende que el Fe^{3+} por tratarse de un ión d^5 con capa de valencia semillena no tendrá gradiente de campo eléctrico debido a los electrones de valencia. Sólo aparecerá un valor de desdoblamiento cuadrupolar cuando el ión se encuentre en un sitio asimétrico y el mismo sólo dependerá ligeramente de la temperatura. Para un ión Fe^{2+} (d^6) la situación dependerá de que el compuesto sea de alto o bajo spin. Si el desdoblamiento resulta fuertemente dependiente de la temperatura es evidente que el ión se encuentra en estado de alto spin. Por otro lado, en este estado la presencia de un electrón desapareado genera un alto valor de desdoblamiento cuadrupolar.

Interacción magnética hiperfina.

Si en el núcleo existe un campo magnético ocurrirá este tipo de interacción. Dicho campo magnético se puede originar dentro del átomo mismo, dentro del cristal por interacciones de intercambio o aplicando un campo magnético externo al compuesto. Cualquiera sea el origen, la dirección de este campo H define el eje principal z .

De la resolución del Hamiltoniano, que describe la interacción entre el campo magnético H y el momento nuclear magnético, es posible obtener la siguiente expresión para la energía de los niveles nucleares:

$$E_m = -g\mu_N H m_l$$

Donde:

g = factor nuclear = $\mu/I\mu_N$

μ = momento magnético nuclear

I = número cuántico de spin nuclear

μ_N = magnetón nuclear de Bohr

m_l = número cuántico magnético que representa la proyección sobre el eje z de I y como esta se encuentra cuantizada, toma los valores $m_l = I, I-1, \dots, -I$

El resultado de esta interacción es que un nivel nuclear de spin I se desdobra en $(2I+1)$ subniveles equiespaciados no degenerados. Teniendo en cuenta que las transiciones Mössbauer entre los diferentes niveles nucleares pueden ocurrir si el cambio de m_l es $0, \pm 1$, en la Figura 2.3 se ilustran las transiciones permitidas entre los estados $I=1/2$ e $I=3/2$, correspondientes al núcleo de un átomo de ^{57}Fe .

Otra vez esta interacción hiperfina es el producto de un término nuclear, constante para una dada transición Mössbauer, y un campo magnético que, como será discutido, puede ser producido por la estructura electrónica.

El campo magnético en el núcleo puede originarse de varias maneras. Una expresión general es:

$$H = H_0 - DM + \frac{4}{3}\pi M + H_S + H_L + H_D$$

Donde:

H_0 = campo magnético en el núcleo generado por un campo externo

$-DM$ = campo demagnetizante

$4/3\pi M$ = campo de Lorentz (el coeficiente sólo es válido para simetría

cúbica)

H_S = término de contacto de Fermi

H_L = interacción entre el momento magnético nuclear y el momento angular orbital del átomo

H_D = interacción entre el momento magnético nuclear y el spin electrónico total del átomo

Los términos $-DM$ y $4/3\pi M$ son muy pequeños y resultan de la magnetización de la partícula dentro de la cual se encuentra el átomo. H_S surge de la interacción del núcleo con un desbalance de la densidad de spines “s” en el núcleo. Su origen puede ser debido a un desapareamiento de los electrones “s” o puede ser generado indirectamente por efecto de polarización sobre orbitales “s” llenos. Esto puede ocurrir si los átomos tiene electrones desapareados en orbitales “d” o “f”, o si el átomo en cuestión está químicamente unido a uno de tales átomos. Intuitivamente es posible ver que la interacción de un electrón “d” desapareado con un electrón “s” de spin paralelo será diferente que un electrón “s” de spin antiparalelo. El resultado es un ligero desbalance en la densidad de spines en el núcleo. Si el momento angular orbital del átomo es distinto de cero aparece H_L y si el el spin electrónico total del átomo es distinto de cero surge H_D . A la suma $H_S + H_L + H_D$ se la denomina generalmente campo magnético interno y puede ser del orden de 10-100kG.

De la explicación dada respecto al origen de este campo magnético interno cabría esperar que todos los compuestos con electrones de valencia desapareados debieran presentar desdoblamiento hiperfino magnético. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la escala de tiempo de observación del fenómeno Mössbauer es del orden de 10^{-8} segundos y que el spin electrónico, que genera a H , está sujeto a cambios de dirección (relajación del spin electrónico). Así, en compuestos paramagnéticos la relajación es muy rápida y H promediará a cero en el tiempo de observación y por lo tanto no se observa desdoblamiento magnético. En cambio el desdoblamiento es registrado en compuestos ferro o antiferromagnéticos por debajo de la temperatura del orden, ya que en este caso las velocidades de relajación son más lentas debido a los fenómenos cooperativos.

Puesto que el campo magnético interno de los materiales ordenados magnéticamente en general es proporcional a la magnetización, su dependencia con la temperatura reflejará esto y se seguirá una función de Brillouin. Así, el valor del campo

crece al bajar la temperatura hasta alcanzar un valor de saturación y se vuelve cero al aumentarla y alcanzar la temperatura de Neel o Curie.

Es importante destacar que cuando dos o más redes de magnetización están presentes en un sólido, el espectro Mössbauer dará el campo interno de cada sitio individual, mientras que las medidas de magnetización darán un valor promedio. Esta diferenciación es particularmente importante en compuestos anti-ferromagnéticos donde las medidas de magnetización darán un valor igual a cero, en cambio por Mössbauer se puede demostrar de manera concluyente que existe un ordenamiento magnético.

Interacciones magnética y cuadrupolar combinadas.

El corrimiento isomérico químico causa un corrimiento uniforme de todas las líneas de resonancia sin producir un cambio en su separación cuando el espectro presenta desdoblamiento magnético ó cuadrupolar. Si estos dos últimos efectos están presentes simultáneamente en el espectro, el mismo puede resultar muy complejo.

En el caso particular en que el tensor gradiente de campo eléctrico tenga simetría axial y su eje principal forme un ángulo θ con el eje magnético, es posible obtener una solución sencilla siempre que $e^2qQ \ll \mu H$. En este caso puede considerarse que la interacción cuadrupolar es una perturbación de primer orden a la interacción magnética. La ecuación que representa los niveles de energía nucleares resulta ser:

$$E = -g\mu_N H m_1 + (-1)^{|m_1|+1/2} \frac{e^2qQ}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right)$$

En la Figura 2.3 se esquematiza el efecto de la presencia simultánea de la interacción cuadrupolar y magnética sobre las transiciones con $I=1/2$ e $I=3/2$.

Cuando el ángulo θ es desconocido la expresión $\frac{e^2qQ}{2} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right)$ se indica como 2ε y se denomina corrimiento cuadrupolar.

Información derivada del desdoblamiento hiperfino magnético.

El valor del desdoblamiento magnético es directamente proporcional a la magnitud del campo magnético interno. Por lo tanto, los compuestos ordenados magnéticamente son fácilmente estudiados por espectroscopía Mössbauer y se obtiene información detallada no solo de los materiales ferro y ferrimagnéticos (los cuales

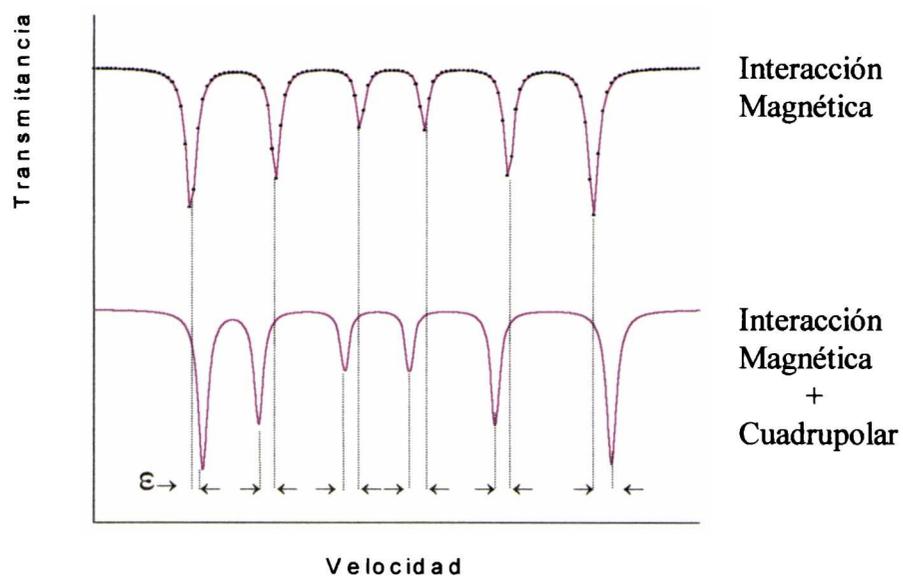
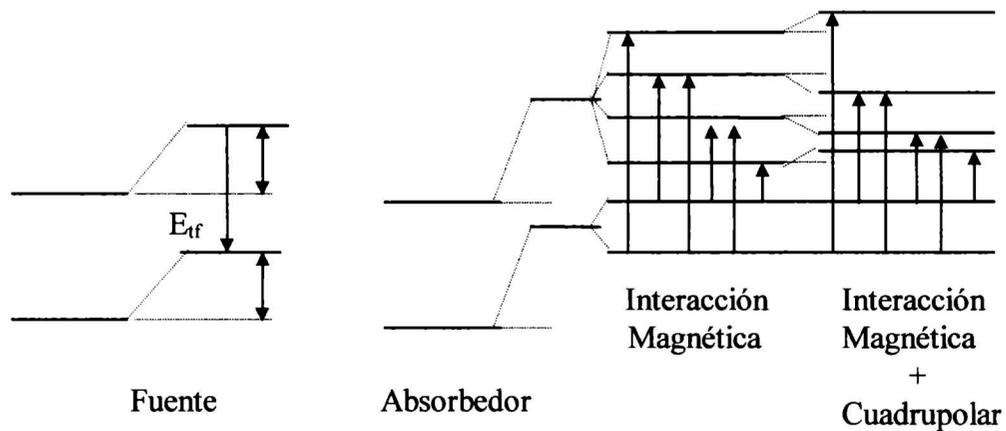


Figura 2.3: Esquema de la interacción magnética hiperfina y de interacciones magnética y cuadrupolar combinadas en un núcleo con $I_g=1/2$ y $I_e=3/2$.

poseen un momento magnético neto y por lo tanto se los puede estudiar por métodos magnéticos convencionales) sino que también es posible estudiar materiales

antiferromagnéticos, fases magnéticas mezcladas, y compuestos donde existen distribuciones de campos magnéticos y sólidos amorfos.

Fenómenos de relajación.

Cuando un campo magnético actúa sobre un núcleo se produce un movimiento de precesión del spin nuclear alrededor de la dirección del campo denominado precesión de Larmor.

Esta frecuencia de precesión puede calcularse de la siguiente manera [6]:

$$\omega_L = -4.77 \cdot 10^3 \mu_e \left(\frac{m_l}{I_e} \right) H$$

Donde μ_e = momento magnético del núcleo en estado excitado en magnetones de Bohr.

m_l = número cuántico magnético de spin

I_e = spin nuclear en el estado excitado

H = campo magnético expresado en Oe

Si se aplica a un núcleo de ^{57}Fe en el primer estado excitado y con un campo interno de 500 kOe:

$$\mu_e = -0.10353 \mu_{\text{bohr}}$$

$$m_l = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$$

$$I_e = 3/2$$

$$H = 500 \cdot 10^3 \text{ Oe}$$

$$\text{Por lo tanto, } \omega_L (^{57}\text{Fe}_{\pm 3/2} \text{ en un campo de 500 kOe}) = \pm 2.47 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$$

$$\text{Mientras que, } \omega_L (^{57}\text{Fe}_{\pm 1/2} \text{ en un campo de 500 kOe}) = \pm 8.23 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

Donde el signo solo indica si la dirección de precesión es en el sentido horario o antihorario, por lo tanto:

$$\tau_L = \frac{2\pi}{\omega_L}$$

$$\tau_L^{3/2} = 2.54 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

$$\tau_L^{1/2} = 7.63 \cdot 10^{-8} \text{ s}$$

Para que una interacción hiperfina pueda ser observada, el núcleo en el estado excitado debe “vivir” un tiempo suficiente como para sentir los efectos del

campo magnético que actúa sobre él. Esto ocurrirá cuando el tiempo de vida media del estado nuclear excitado (τ_N) sea mayor que el tiempo necesario para completar una precesión de Larmor (τ_L). Como se muestra esquemáticamente en las siguientes figuras, si el núcleo decae antes de que se complete un giro, entonces el núcleo no “verá” definidos a los números cuánticos magnéticos m .

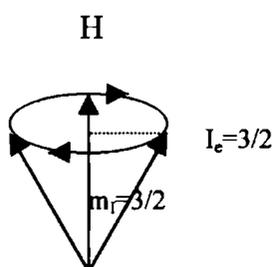


Figura 2.4: $\tau_N > \tau_L$ por lo tanto el vector spin nuclear completa una vuelta antes de que el núcleo decaiga y este “ve” el número cuántico m_l correctamente definido.

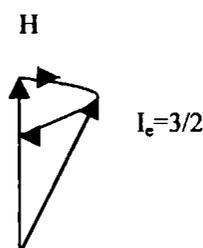


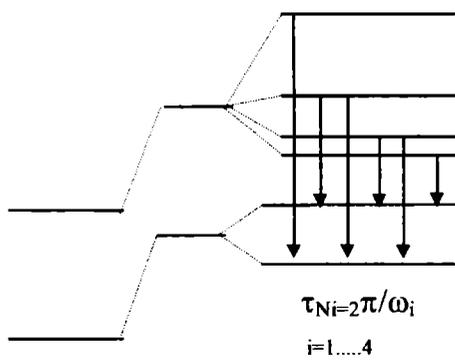
Figura 2.5: $\tau_N < \tau_L$ por lo tanto el spin nuclear no completa una vuelta antes de que el núcleo decaiga y entonces este no “ve” el número cuántico m_l correctamente definido.

Por lo tanto, la primera condición que debe cumplirse para detectar las interacciones hiperfinas por Mössbauer es que $\tau_N > \tau_L$. Esta condición es cumplida por el núcleo de ^{57}Fe ya que $\tau_N \cong 10^{-7}\text{s}$ y $\tau_L \cong 10^{-8}\text{s}$.

Supongamos que tenemos un ión Fe^{3+} en un compuesto magnético con interacción cuadrupolar eléctrica estática (no relajante) y que el campo hiperfino magnético que “siente” el núcleo posee una fluctuación en el tiempo, con una frecuencia de relajación ω_R .

Fe^{3+} en un campo magnético hiperfino interno relajante y con interacción cuadrupolar eléctrica estática

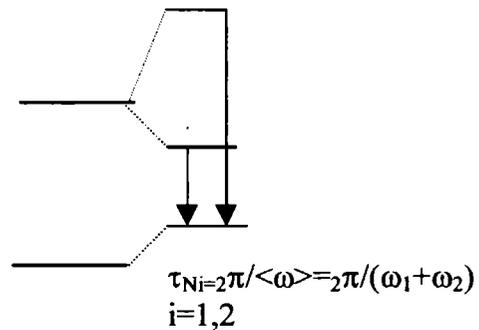
Fe^{3+} con interacción cuadrupolar eléctrica estática (sin relajación)



$$\omega_R \rightarrow 0$$

$$\tau_R \rightarrow \infty$$

Se ven 6 líneas



$$\omega_R \rightarrow \infty$$

$$\tau_R \rightarrow 0$$

Se ven 2 líneas

Figura 2.6: Representación esquemática de un proceso de relajación superparamagnética en un sistema con gradiente cuadrupolar eléctrico

Si la velocidad con la cual se produce la relajación de H es muy pequeña ($\omega_R \rightarrow 0 \therefore \tau_R \rightarrow \infty$) el núcleo va a decaer al estado fundamental antes de que se produzca el cambio de H y en el espectro se verán seis líneas. Por lo tanto, en este sistema para “ver” seis líneas deben cumplirse simultáneamente las siguientes dos condiciones [7]:

$$\tau_N > \tau_L \text{ y } \tau_R \gg \tau_N \text{ (Límite estático. Se observan 6 líneas delgadas)}$$

No obstante aún cuando τ_R no sea infinito, si se cumple que:

$$\tau_N > \tau_L \text{ y } \tau_R \geq \tau_L \text{ también se verán 6 líneas, pero aparecerán ensanchadas. Así,}$$

para ^{57}Fe $\tau_N \cong 10^{-7}s$, $\tau_L \cong 10^{-8}s$, por lo tanto si se supone que $\tau_R \cong 5 \cdot 10^{-8}s$ se cumple que:

$$\tau_N > \tau_L \text{ pues } 10^{-7}s > 10^{-8}s$$

$$\tau_R \geq \tau_L \text{ pues } 5.10^{-8} \text{ s} > 10^{-8} \text{ s}$$

pero $\tau_N > \tau_R$ pues $10^{-7} \text{ s} > 5.10^{-8} \text{ s}$

O sea que el núcleo “vive” en el estado excitado para “ver” la relajación y a su vez antes que la relajación ocurra el vector spin nuclear I da al menos cinco precesiones completas, por lo tanto el núcleo “ve” definidos los números cuánticos magnéticos m_l . En este caso se ven seis líneas pero ensanchadas con respecto al límite estático.

En el otro extremo, si la velocidad de la relajación es muy rápida ($\omega_R \rightarrow \infty \therefore \tau_R \rightarrow 0$) antes que el núcleo decaiga el sistema relaja varias veces y además antes que el spin nuclear de un giro de precesión, el sistema ha relajado varias veces, por lo tanto los números cuánticos magnéticos no están definidos. Cuando esto ocurre se tiene el denominado “Límite de estrechamiento”, y se observan dos líneas delgadas ($\tau_N > \tau_L$ y $\tau_L \gg \tau_R$). Cabe aclarar que si no existiera interacción cuadrupolar eléctrica, en lugar de dos líneas se vería una sola.

Si se cumple que $\tau_N > \tau_L$ y $\tau_L \geq \tau_R$, se siguen viendo dos líneas, pero como ahora el spin nuclear puede completar varios giros antes que el sistema relaje la línea aparecerá ensanchada.

Para compuestos paramagnéticos (donde los spines de los iones, átomos o moléculas se comportan independientemente uno del otro, es decir no están acoplados) existen dos procesos de relajación. Un modo involucra el “salto” de spin acompañado por la creación y/o aniquilación de un fonón de red (relajación spin-red). El otro modo es debido a un “salto” mutuo de spines vecinos, de tal manera que el equilibrio entre los spines se mantiene (relajación spin-spin). El tiempo de relajación spin-spin es muy pequeño para sólidos magnéticamente concentrados, pero se incrementa rápidamente cuando la distancia entre iones paramagnéticos crece, o sea con la dilución magnética. Para el primer modo de relajación τ_R disminuye cuando aumenta la temperatura (debido a su dependencia con los fonones), mientras que el segundo es independiente de la temperatura. En ambos casos $\tau_N \gg \tau_R$.

Cuando los spines están fuertemente acoplados ferro, ferri o antiferromagnéticamente, el salto individual de los spines es energéticamente desfavorable comparado con el salto de spines compartidos colectivamente. Esto genera una inversión de los spines con forma de onda (onda de spin) y si está cuantizada recibe el nombre de magnón. Las ondas de spin son oscilaciones de las orientaciones relativas

de los spines en los sitios de la red, de manera similar a las vibraciones de la red que son oscilaciones en las posiciones relativas de los átomos en la red. Por lo tanto, la relajación del campo magnético en los núcleos debe estar acompañada por la fluctuación colectiva del sistema completo de spines. Este fenómeno recibe el nombre de superparamagnetismo. En este caso un único vector de magnetización M cuya relajación es dependiente de la temperatura, puede ser asociado a cada sistema de spin. En sistemas de pequeñas partículas, tales como las que se encuentran en catalizadores óxidos o metálicos soportados, de varias decenas de nanómetros, cada partícula puede ser considerada como un sistema separado de spines (monodominios magnéticos).

En general la energía magnética no es isotrópica con respecto a la orientación de la magnetización. Es decir que existen ciertas direcciones de baja energía a lo largo de las cuales M tiende a alinearse y el salto de M desde una dirección de baja energía a otra ocurre atravesando barreras de energía de anisotropía magnética. Comparando la magnitud promedio de la barrera de energía de anisotropía magnética E_A a la energía térmica kT , Néel [8] obtuvo la siguiente expresión para el tiempo de relajación de la magnetización:

$$\tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)$$

donde τ_0 es un parámetro de proporcionalidad. Para anisotropía uniaxial (sistema con dos direcciones de baja energía desplazadas por π radianes) esta expresión es muy buena para $\frac{E_A}{kT} \geq 0.5$ y para anisotropía cúbica sólo es válida para valores de $\frac{E_A}{kT} \geq 4$.

Uno de los orígenes de la anisotropía magnética es la anisotropía magnetocristalina, es decir que la energía magnética no es isotrópica con respecto a los ejes cristalográficos. Para el Fe metálico la dirección de menor energía de M es la del eje [100] y M deberá pasar a través de barreras de alta energía con el propósito de moverse desde una dirección de baja energía a otra. Todos los átomos del sistema de spin contribuyen a esta barrera de energía anisotrópica magnética y por lo tanto la magnitud de la barrera de energía es proporcional al volumen del sistema de spin. Para pequeñas partículas, monodominios magnéticos, el sistema de spin es la partícula y una medida de la barrera de energía de anisotropía magnética se transforma en una medida del tamaño de la partícula.

Debido a los efectos de demagnetización la forma de la partícula también puede producir una anisotropía magnética. Las direcciones de baja energía para M son ahora determinadas por la forma de la partícula y corresponderán a las direcciones elongadas de las partículas. Puede ocurrir que en materiales con grandes valores de magnetización la anisotropía de forma sobrepase a la anisotropía magnetocristalina.

Además, la menor simetría de los átomos superficiales comparados con los átomos “bulk” genera una anisotropía superficial. Esta será tanto mas importante cuanto mayor sea la relación superficie/volumen de la partícula, es decir cuanto menor sea el tamaño de la partícula. Finalmente, existen otras anisotropías magnéticas por ej.: por tensión, debido a impurezas, de intercambio, que pueden ser importantes para un sistema particular.

Modelo de las excitaciones magnéticas colectivas (CME).

Para una partícula con un volumen V y con simetría uniaxial, la energía anisotrópica puede escribirse en la siguiente forma:

$$E(\theta) = -K_u V \cos^2 \theta$$

Donde K_u es la constante de energía anisotrópica y θ es el ángulo entre el vector de magnetización y la dirección fácil.

El proceso de relajación superparamagnético ha sido descrito en términos de las transiciones entre dos orientaciones de magnetización dadas por $\theta=0$ y $\theta=\pi$. Dicho modelo de dos niveles reproduce la mayoría de los comportamientos de los espectros experimentales. Sin embargo, el modelo no puede explicar la reducción que se produce en el campo hiperfino, ni el ensanchamiento asimétrico de línea, que muchas veces se observa por debajo de la temperatura de bloqueo. Esta temperatura se define como aquella en la cual el 50% de la muestra se encuentra en régimen superparamagnético y el 50% restante posee desdoblamiento magnético.

Mørup y col. [9,10] demostraron que la disminución del valor de campo hiperfino en pequeñas partículas, por debajo de la temperatura de bloqueo, puede ser explicado por las fluctuaciones del vector de magnetización alrededor de un mínimo de energía, que se corresponde con una dirección fácil de magnetización.

A este fenómeno se lo llama excitaciones magnéticas colectivas. El valor medio de la magnetización a una temperatura T viene dado por:

$$M_{ob}(V, T) = M_{sat}(V, 0K) \langle \cos \theta \rangle_T$$

donde:

$M_{ob}(V, T)$: magnetización observada para la partícula de volumen V a la temperatura T

$M_{sat}(V, 0K)$: magnetización de saturación para la partícula de volumen V a la temperatura de 0 K

$$\langle \cos \theta \rangle_T = \frac{\int_0^{\pi/2} \exp\left\{-\frac{E(\theta)}{kT}\right\} \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp\left\{-\frac{E(\theta)}{kT}\right\} \sin \theta \cdot d\theta}$$

Para valores de $kT/K_u V \leq 0.05$ (por debajo de la temperatura de bloqueo), se encuentra que $\langle \cos \theta \rangle_T \cong 1 - \frac{kT}{2K_u V}$.

Cuando las fluctuaciones de la magnetización alrededor del mínimo de energía son más rápidas que el tiempo de precesión nuclear de Larmor, el desdoblamiento magnético hiperfino del espectro Mössbauer es proporcional a $\langle \cos \theta \rangle_T$

Por lo tanto:

$$H_{ob}(V, T) = H_{sat}(V, 0K) \langle \cos \theta \rangle_T$$

Si $kT/K_u V \leq 0.05$ para simetría uniaxial:

$$H_{ob}(V, T) = H_{sat}(V, 0K) \left(1 - \frac{kT}{2K_u V}\right)$$

Nuevamente, conociendo K_u y midiendo $H(V, T)$ es posible estimar $\langle V \rangle$

Metodología de análisis de los espectros Mössbauer.

Un espectro Mössbauer es una fuente potencial de información y se busca obtener de él la mayor cantidad posible de información. Esta consiste de los parámetros hiperfinos y de otros parámetros espectrales tales como ancho y área de los picos, los cuales pueden vincularse a propiedades físicas y químicas de la muestra.

Con el propósito de obtener los valores más precisos de estos parámetros es esencial analizar numéricamente los espectros. Los métodos más utilizados consisten en calcular una serie finita de espectros variando los parámetros de una manera apropiada hasta que el espectro calculado “ajuste” suficientemente bien al espectro medido. Una medida de la “bondad del ajuste” es provista por el χ^2 , definido como la suma del cuadrado de las desviaciones del espectro calculado con respecto a los valores experimentales dividido por la varianza. El χ^2 puede expresarse como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{512} \left[\frac{(S_{\text{exp},i} - S_{\text{cal},i})^2}{S_{\text{exp},i}} \right]$$

donde $S_{\text{exp},i}$ es el valor experimental correspondiente al canal i .

$S_{\text{cal},i}$ es el valor calculado correspondiente al canal i .

El procedimiento de ajuste busca minimizar χ^2 permitiendo obtener los valores óptimos de los parámetros espectrales.

El espectro Mössbauer es una convolución de la línea de la fuente y la función espectral del absorbedor. Matemáticamente esto puede expresarse por medio de la llamada integral de transmisión, la cual no puede ser expresada algebraicamente. Sin embargo, si el absorbedor es delgado, el espectro puede ser bien descrito por una suma de líneas Lorentzianas. Teniendo en cuenta la línea de base B , el espectro puede expresarse como:

$$S(V) = B - \sum_{i=1}^{\text{n}^\circ \text{ de líneas}} [I_i L(V_i, \Gamma_i)]$$

Donde: I_i : intensidad relativa de la línea i . Es un parámetro lineal.

$L(V_i, \Gamma_i)$: línea Lorentziana normalizada de ancho Γ_i y posición V_i (donde V_i es la velocidad en la cual aparece el pico). V_i y Γ_i son parámetros no lineales.

$$L(V_i, \Gamma_i) = \frac{\Gamma_i / 2\pi}{\left[(V - V_i)^2 + \left(\frac{\Gamma_i}{2} \right)^2 \right]}$$

Las posiciones de las líneas en el espectro son determinadas por los parámetros hiperfinos. Así, por ejemplo, para un doblete las posiciones de las dos líneas están determinadas por:

$$V_1 = \delta - 1/2\Delta$$

$$V_2 = \delta + 1/2\Delta$$

E inversamente, los parámetros hiperfinos de interés son calculados a partir de las posiciones de las líneas:

$$\delta = (V_1 + V_2)/2$$

$$\Delta = V_2 - V_1$$

Como ya se mencionó, el análisis del espectro consiste en optimizar un cierto número de parámetros minimizando χ^2 .

Para un espectro simple, por ejemplo con un doblete, el número de parámetros es pequeño: un área, un ancho de línea y dos parámetros hiperfinos (δ y Δ). Sin embargo, en muestras con varios componentes de Fe, o con los núcleos de Fe en diferentes entornos el número de parámetros se incrementa notoriamente. Por este motivo, a veces es necesario mantener algunos parámetros constantes durante el ajuste o introducir ciertas restricciones. Estas restricciones vienen determinadas por el modelo de ajuste elegido, el cual a su vez dependerá de propiedades conocidas de la muestra o es el resultado de ensayos de prueba y error. Otra situación complicada aparece cuando la muestra presenta distribuciones de parámetros hiperfinos. Esto puede ocurrir, por ejemplo, porque los entornos de los núcleos de Fe son diferentes o porque dichos núcleos se encuentran ubicados en pequeñas partículas de diferentes tamaños. En estos casos es necesario utilizar una función de distribución que represente la variación del correspondiente parámetro hiperfino. En general la forma de esta distribución no es conocida "a priori" y por lo tanto también debe ser obtenida del procedimiento de ajuste.

En el presente trabajo los espectros se evaluaron utilizando un programa de ajuste por cuadrados mínimos no lineales con restricciones. Líneas Lorentzianas fueron utilizadas para cada componente del espectro. Cuando las líneas fueron anchas debido a efectos de relajación y/o de distribución de tamaños de partículas de pequeño diámetro se utilizó un programa desarrollado por Vandenberghe y col. [11], que incluye distribución de parámetros hiperfinos para simular los espectros. En algunos casos este

modelo es una representación algo “grosera” de los fenómenos físicos que realmente están ocurriendo, no obstante los parámetros hiperfinos promedio obtenidos son adecuados. Todos los espectros fueron doblados para minimizar efectos geométricos.

3.3.b) Equipos y ensayos realizados.

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos utilizando un espectrómetro de aceleración constante de 512 canales con geometría de transmisión. Se usó una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh de 50mCi nominales. La calibración de las velocidades se llevó a cabo con una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 6 μm de espesor. Todos lo corrimientos isoméricos están referidos a este standart. La temperatura se varió entre 17 y 298 K mediante un sistema criogénico Displex DE 202 de ciclo cerrado.

En la Figura 2.7 se observa el esquema del equipo de espectroscopía Mossbauer.

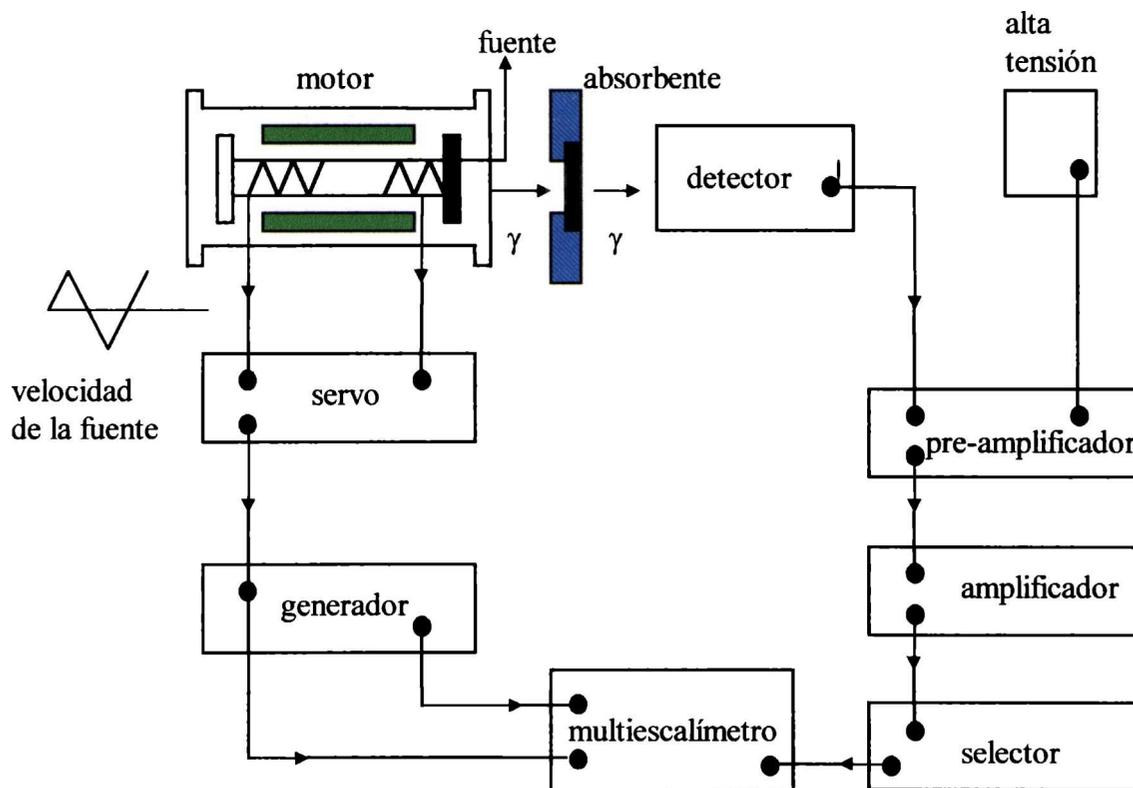


Figura 2.7. Esquema del equipo de espectrometría Mössbauer.

4)Caracterización de los precursores de Fe/SiO₂. Resultados y discusión.

Propiedades texturales y DRX.

En la Tabla 2.1 se presentan los resultados de los análisis de propiedades texturales de los sólidos y de absorción atómica:

<i>Precursor</i>	<i>%Fe p/p^a</i>	<i>S_g (m²/g)</i>	<i>V_p (cm³/g)</i>	<i>r_p (Å)^b</i>
<i>pFe/SiO₂ (8.a.)</i>	5.7±0.2	281±14	0.54	29-55
<i>pFe/SiO₂ (144.a.)</i>	5.7±0.2	292±15	0.53	18-36-68
<i>pFe/SiO₂ (344.a.)</i>	5.7±0.2	249±12	0.90	38-68
<i>pFe/SiO₂ (698.N.)</i>	5.4±0.2	246±12	1.02	45
<i>pFe/SiO₂ (898.N.)</i>	5.4±0.2	272±14	0.64	32-49.5
<i>pFe/ SiO₂ (1098.N.)</i>	5.4±0.2	258±13	0.83	55
<i>SiO₂</i>	—	294±15	0.93	48-80

a: La concentración del metal se reporta %p/p de Fe con respecto a la muestra seca.

b: radio de poros de mayor proporción.

Tabla 2.1: Propiedades texturales de la sílica y precursores.

En las Figuras 2.8 y 2.9 se observan las distribuciones de radios de poro de todas las muestras obtenidas y se comparan con la distribución de la sílica.

En comparación con la sílica la muestra pFe/SiO₂(8.a.) presenta una oclusión parcial de los poros de la misma, lo que produce la aparición de dos nuevas fracciones de menor radio de poro (29 y 55 Å).Esto conduce a la disminución del volumen de poro mientras que la superficie específica se mantiene aproximadamente constante.

En la muestra del pFe/SiO₂(144.a.) existiría un sinterizado de los cristales de óxidos de Fe que se traduciría en un mayor tamaño de cristal y por ende en una disminución del radio de poro, generándose las fracciones de 18 y 36 Å a expensas de las de 29 y 55 Å respectivamente. Para que el sinterizado ocurra debe producirse una migración de los cristalitos más pequeños con lo cual puede quedar “descubierta” una fracción de poros de mayor tamaño (68 Å). Al aumentar el tiempo de calcinación solo ocurriría un muy pequeño sinterizado que “ocluiría” totalmente la fracción de poros más pequeños con su consiguiente desaparición.

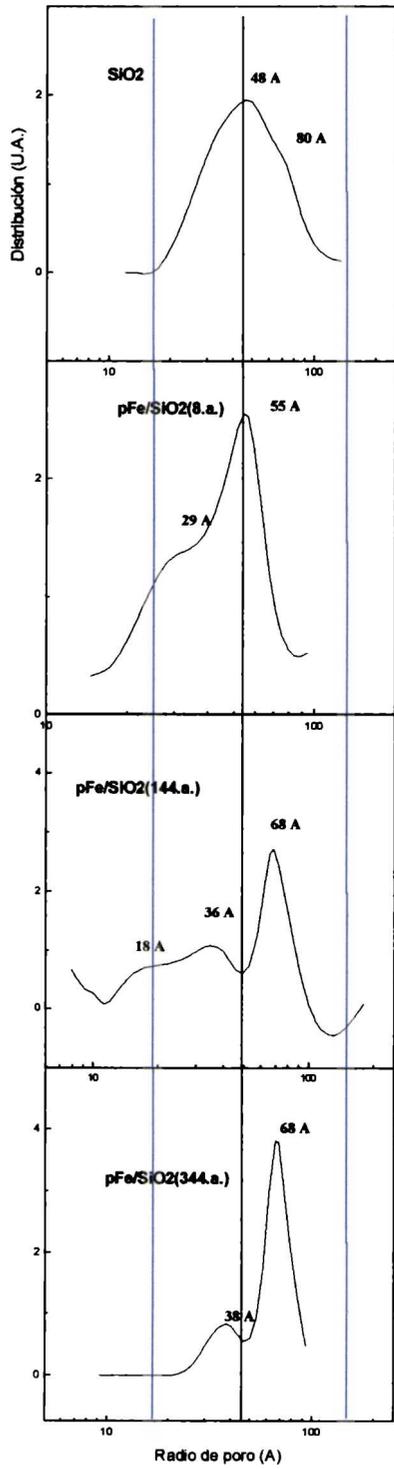


Figura 2.8: Distribución de radio de poro en las muestras tratadas en aire

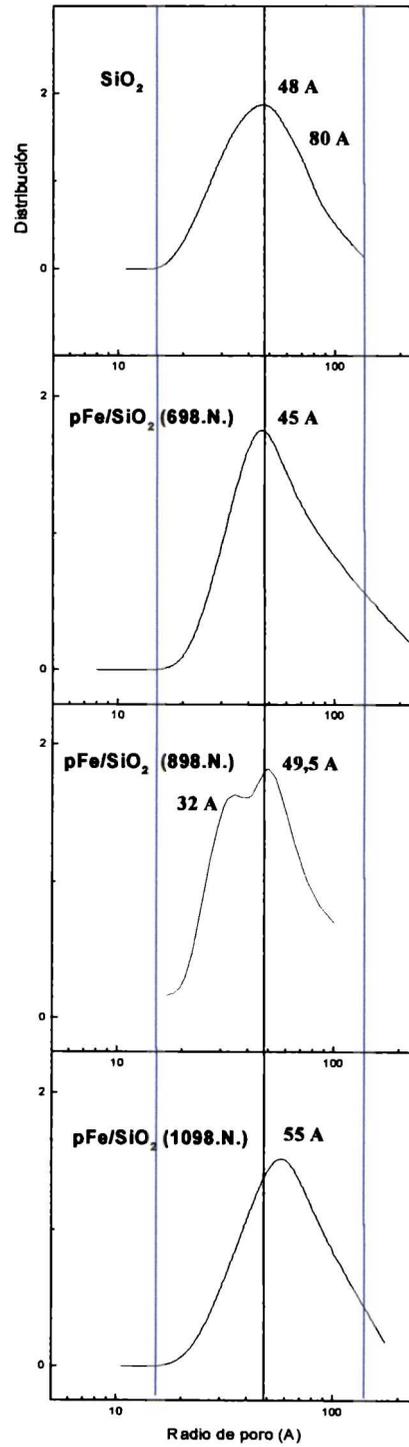


Figura 2.9: Distribución de radio de poro en las muestras tratadas en N₂

La Figura 2.10 esquematiza las distintas etapas de la calcinación de un precursor de Fe/SiO₂ calcinado en aire, en función del tiempo de calcinación.

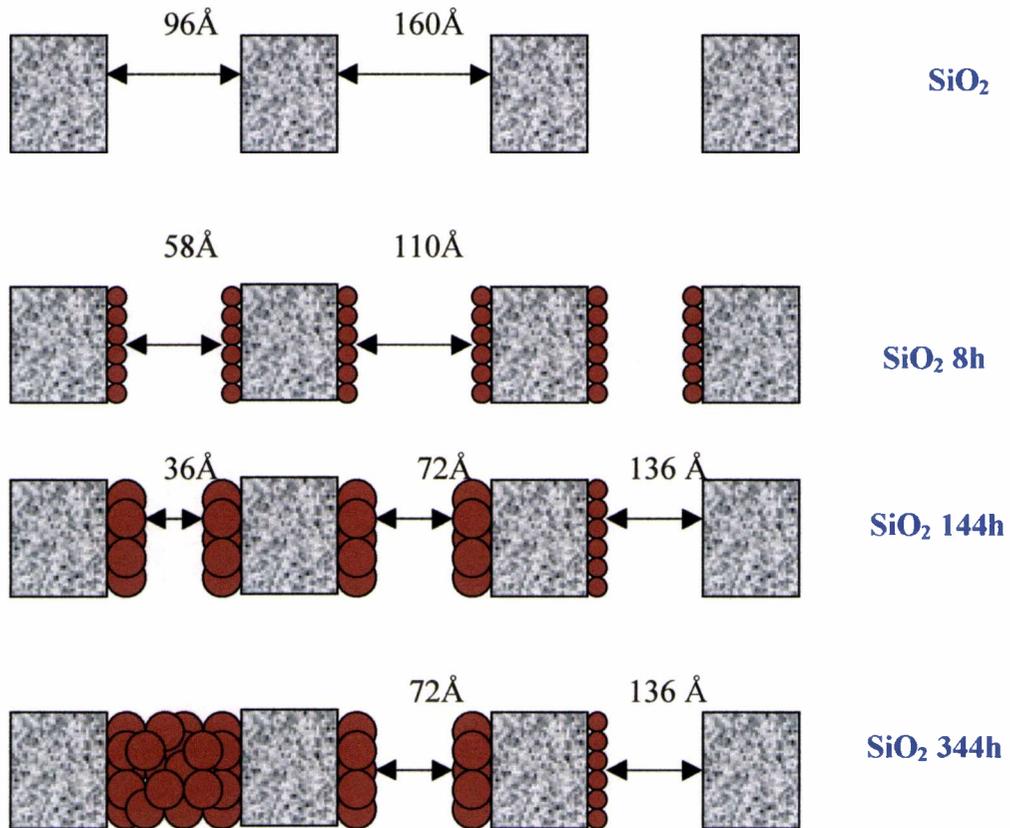


Figura 2.10: Esquema de las etapas de calcinación para Fe/SiO₂ calcinado en aire

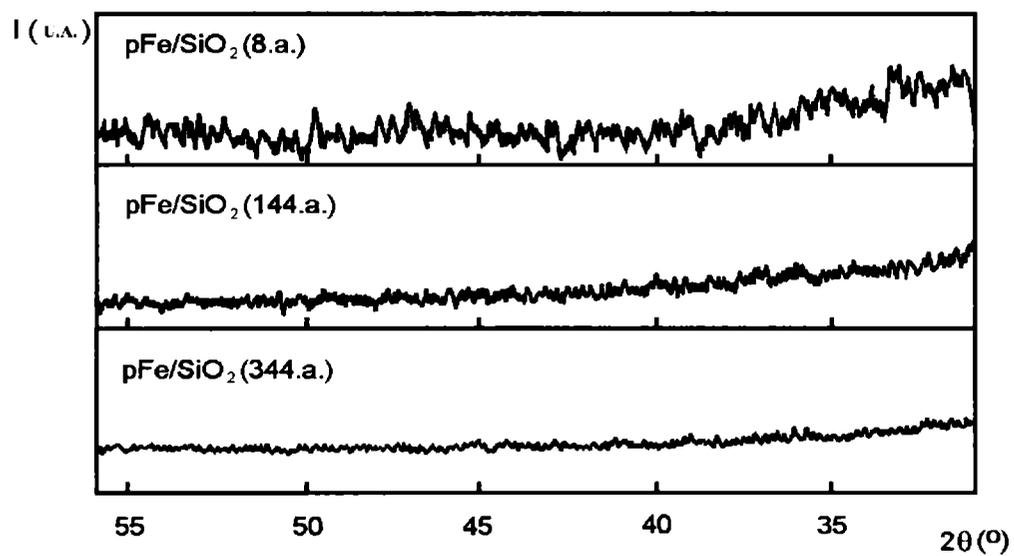


Figura 2.11: Diagramas de DRX de los precursores calcinados en aire a distintos tiempos.

La Figura 2.9 muestra la distribución de poros en las muestras calcinadas en nitrógeno. Con respecto a la muestra $p\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$, comparándola con la sílica no se observa una disminución apreciable de volumen de poro ni de radio de poro, por consiguiente todo esto conduce a pensar que los cristales de óxido de Fe estarían ubicados fuera de los poros de la sílica. Al incrementar la temperatura de calcinación en la muestra $p\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$ aparece una fracción de tamaños de poro nueva y de menor radio, mientras que el volumen de poros está disminuído, por lo tanto puede inferirse que una fracción del óxido de Fe estaría ubicada dentro de los poros de la sílica. En la muestra $p\text{Fe}/\text{SiO}_2(1098.\text{N.})$ no se observa una disminución ni de superficie específica ni de volumen de poro. El radio de poro se encuentra ligeramente incrementado. Como se explicará en la sección de resultados Mössbauer este sistema ha dejado de ser un sistema de partículas soportadas.

Como se observa en los diagramas de DRX de la Figura 2.11, los precursores calcinados en aire no muestran señal visible de óxidos de Fe, por lo tanto, en dichos precursores las partículas de óxido deben ser muy pequeñas. En la Figura 2.12 se muestran los diagramas de DRX de los precursores calcinados en nitrógeno. El precursor calcinado a 698 K presenta un diagrama con dos picos en $2\theta \approx 33.3$ y $2\theta \approx 35.5$

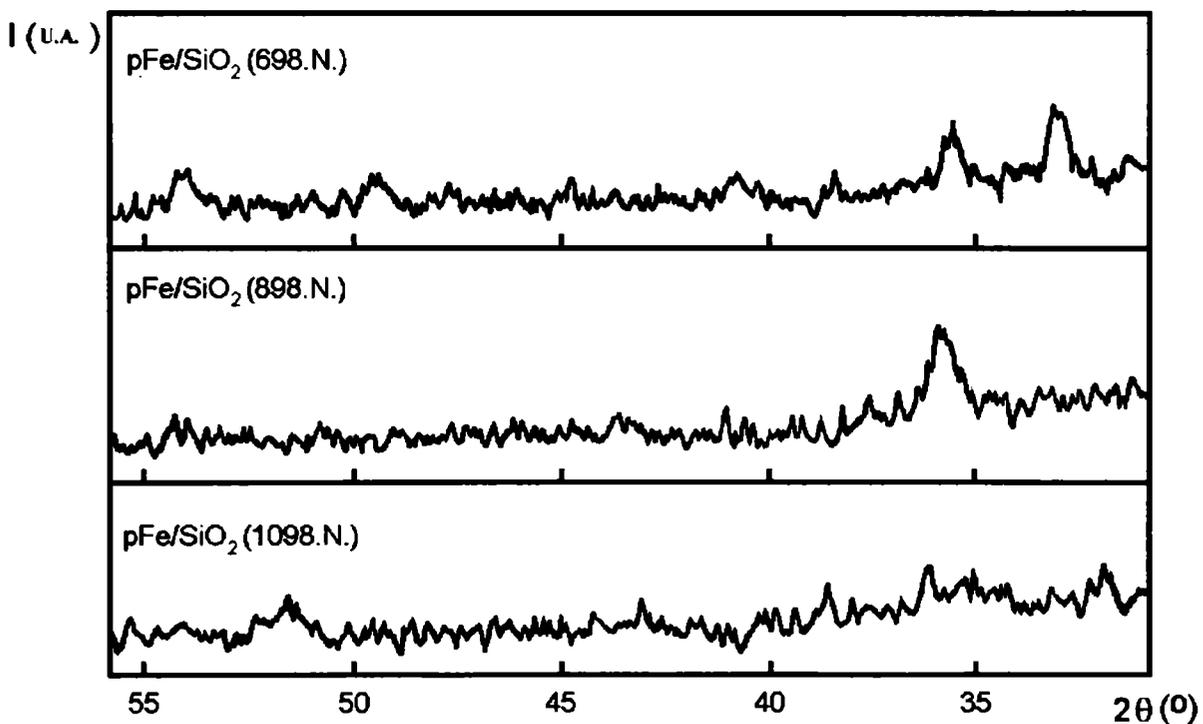


Figura 2.12: Diagramas de DRX de los precursores calcinados en N_2 a distintas Temperaturas.

característicos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12]. El precursor tratado a 898 K muestra solo un pico en $2\theta \approx 35.5$ y no se detecta el pico de $2\theta = 33.3$ que es el más intenso en el DRX de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, se atribuye el pico de 35.5 a la existencia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [13]. La obtención de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por calcinación de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ no es habitual, sin embargo como se explicará mas adelante, las condiciones de la calcinación son las determinantes para que esto ocurra. El precursor tratado a 1098 K no muestra ningún pico en el diagrama de DRX. Considerando que una mayor temperatura de calcinación no puede producir un decrecimiento en el tamaño de cristal, es probable que los iones Fe hayan difundido superficialmente en el interior de la matriz de SiO_2 . La observación de picos de DRX asignables a óxidos de Fe en las muestras pFe/SiO₂(698.N) y pFe/SiO₂(898.N) indican que los cristales de óxidos son mayores en estos precursores que en los calcinados en aire.

Espectroscopía Mössbauer.

pFe/SiO₂(8.a.)

La Figura 2.13 muestra los espectros Mössbauer del pFe/SiO₂(8.a.) en todo en rango de temperaturas en que fueron adquiridos, mientras que en la Figura 2.14 se ven con mayor detalle los espectros a 15 y 298 K. A temperatura ambiente sólo se ven dos picos (doblete); a medida que la temperatura disminuye, la señal predominante sigue siendo un doblete y el fondo comienza a curvarse. Este comportamiento indica la existencia de relajación superparamagnética (sp), con una fase que comienza a ordenarse magnéticamente a 15 K, pero que aún no ha completado su ordenamiento. Los espectros a 298 y 250 K fueron ajustados con un doblete con distribución de Δ , mientras que el resto fue ajustado con un doblete y un sextuplete con distribución de H. En la Tabla 2.2 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos por el ajuste de los espectros, los mismos son característicos de Fe^{3+} . Como fue descrito en el inciso 3.3.a), la relajación sp depende de la barrera de energía anisotrópica KV. Por lo tanto, puede deducirse que la especie de óxido de Fe deberá encontrarse bajo la forma de cristales extremadamente pequeños, ya que son necesarias temperaturas inferiores a 15 K para lograr la “congelación” del vector de magnetización M.

En trabajos previos, señales Mössbauer con parámetros hiperfinos similares han sido asignadas a:

- Muy pequeños microcristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sp [14, 15]
- Fe_2O_3 amorfo [16]

Como ya se mencionó en el inciso 3.3.a), el modelo de las excitaciones magnéticas colectivas permite explicar disminuciones de valores de H de hasta $\cong 13\%$ [9] con respecto al valor del “bulk” por efecto del pequeño tamaño de partícula. En el presente caso el porcentaje de disminución de H, con respecto a los valores “bulk” de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es muy superior a ese valor. Esto conduce a asignar la especie presente en pFe/SiO₂(8.a.) a Fe_2O_3 amorfo. El trabajo de Ayyub y col. [16] encuentra para un Fe_2O_3 amorfo un valor de H=492 kG.

Además el valor de 2ε es aproximadamente igual a cero en todo el rango de temperaturas. De acuerdo con Van der Kraan [17] esto puede corresponder a la ausencia de una dirección definida del gradiente de campo eléctrico o a una orientación al azar de la dirección de la magnetización. Esto es propio de los átomos de Fe^{3+} ubicados en la superficie de muy pequeños cristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, se podría estar en presencia de una “quasi-monocapa” de Fe_2O_3 amorfo.

Con respecto al campo puede agregarse que el valor medio de H no registra aumento a medida que la temperatura disminuye (ver Tabla 2.2), pues se van incorporando partículas cada vez mas pequeñas que comienzan a ordenarse magnéticamente a menores temperaturas, como estas poseen valores muy bajos de H (en realidad son aún relajantes) entonces por debajo de los 100 K se registra una disminución del valor promedio de H, $\langle H \rangle$, con la disminución de temperatura.

Especies	Parámetros	15K	30K	50K	75K	100K	150K	200K	250K	298K
Fe_2O_3 (m)	$\langle H \rangle$ (kG)	369±105	370±105	370±105	378±106	401±104	472±65	476±65	----	----
	$\delta(\text{Fe})(\text{mm/s})$	0.42 ⁽⁺⁾	0.41 ⁽⁺⁾	0.41 ⁽⁺⁾	0.41 ⁽⁺⁾	0.41 ⁽⁺⁾	0.39 ⁽⁺⁾	0.38 ⁽⁺⁾	----	----
	2ε (mm/s)	0.03 ⁽⁺⁾	----	----						
	%	36 ± 5	33 ± 5	27 ± 4	22 ± 4	17 ± 3	5 ± 3	4 ± 3	----	----
Fe_2O_3 (sp)	$\delta(\text{Fe})(\text{mm/s})$	0.42±0.01	0.41±0.01	0.41±0.01	0.41±0.01	0.41±0.01	0.39±0.01	0.38±0.01	0.36±0.01	0.33±0.01
	$\langle \Delta \rangle$ (mm/s)	0.73±0.01	0.72±0.01	0.76±0.01	0.76±0.01	0.79±0.01	0.79±0.01	0.77±0.01	0.78±0.01	0.76±0.01
	%	64 ± 5	67 ± 5	73 ± 4	78 ± 4	83 ± 3	95 ± 4	96 ± 4	100 ± 3	100 ± 3

$\langle H \rangle$: campo hiperfino magnético promedio
 $\delta(\text{Fe})$ corrimiento isomérico con respecto al $\alpha\text{-Fe}^0$ a 298 K
 2ε : corrimiento cuadrupolar
 $\langle \Delta \rangle$: desdoblamiento cuadrupolar promedio
(+): parámetros fijos en el ajuste

Tabla 2.2: parámetros hiperfinos de p-Fe/SiO₂(8.a.)

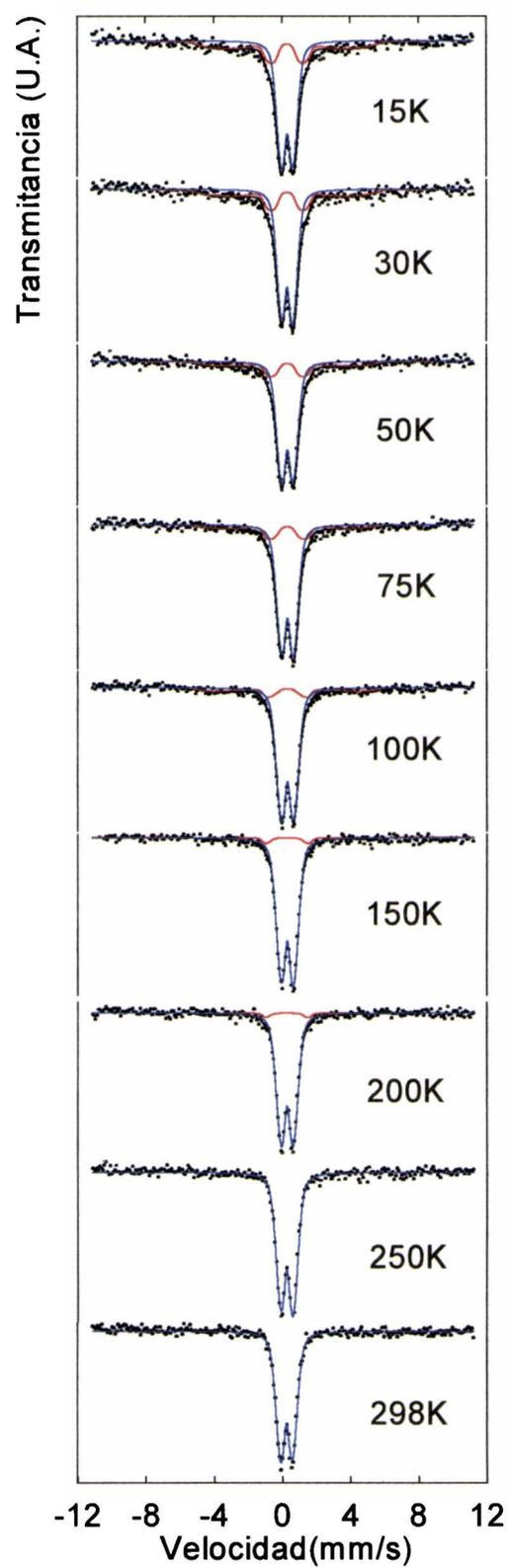


Figura 2.13: Espectros Mössbauer de pFe/SiO₂(8.a.) a distintas temperaturas.

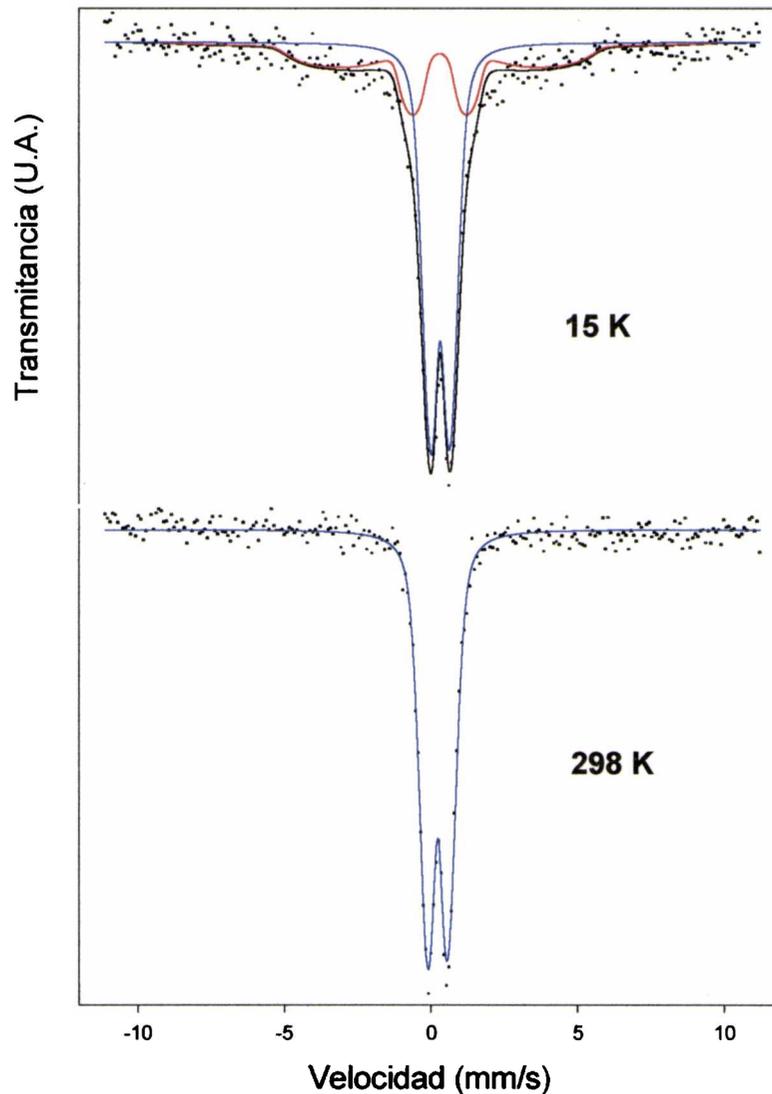


Figura 2.14: Espectros Mössbauer de pFe/SiO₂ (8.a.) a 15 y 298 K.

pFe/SiO₂(144.a.)

En la Figura 2.15 se muestran los espectros Mössbauer de p-Fe/SiO₂(144.a.) entre 298 y 15 K y en la Figura 2.16 los espectros a 298 y 15 K con mayor detalle. A 298 K sólo existe un doblete, mientras que a diferencia de Fe/SiO₂(8.a.) ya a 100 K comienza a producirse un “curvamiento” del fondo. A medida que la temperatura disminuye comienza a visualizarse un sextuplete, que queda claramente definido alrededor de 50

K. Finalmente, a 15 K sólo persiste un pequeño pico central y un sextuplete cuyos picos resultan muy anchos y sus flancos internos nítidamente deformados.

Esta secuencia indica un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, con un sistema que se ordena magnéticamente casi por completo a 15 K.

El espectro a 298 K fue ajustado con un doblete con distribución de Δ . A 100 y a 80 K se utilizaron un doblete y un sextuplete con distribución de H. A 60 K se requirió del uso de un doblete y dos sextupletes; mientras que a 50, 40 y 15 K se emplearon un singlete y dos sextupletes.

En la Tabla 2.3 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos a partir de los ajustes. Los parámetros de los dos sextupletes existentes a 15 K son asignables al “core” (interior) y el “shell” (capa superficial) de muy pequeñas partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ basándonos en resultados experimentales de otros autores, como se describe a continuación. Así, Van der Kraan [17] describió un sistema de pequeñas partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ donde fue posible distinguir las señales de los átomos de Fe^{3+} ubicados en el interior y en la superficie de las partículas. Este autor encontró que el campo magnético medio asociado con los átomos superficiales de partículas de 500 Å es inferior al de los átomos internos. En partículas de 70 Å, aún a 4.2 K, el campo hiperfino de los iones superficiales está drásticamente reducido en comparación con el de los átomos internos y decrece más rápidamente que el de los núcleos internos al aumentar la temperatura. Las regiones de temperatura donde los efectos de relajación de los iones internos y externos desaparecen son distintas. Por lo tanto, los spines de los iones superficiales están más o menos desacoplados de los spines de los iones internos. Esto puede deberse a que la falta de vecinos conduce a un acoplamiento magnético más débil. La señal magnética superficial presenta $2\varepsilon=0$. Puesto que el gradiente del campo eléctrico en los núcleos superficiales es distinto de cero (como se infiere del doblete a 298 K), y considerando que

$$2\varepsilon = \frac{\Delta(3\cos^2\theta - 1)}{2}$$

el término $(3\cos^2\theta-1)$ debería ser cero, donde θ es el ángulo entre el eje de simetría del gradiente de campo eléctrico y la dirección de magnetización de la partícula. Por lo tanto, para los iones superficiales, θ posee una dirección al azar. Es decir, que en los iones superficiales o bien la dirección del gradiente de campo eléctrico no está definida o bien la dirección de magnetización está orientada al azar.

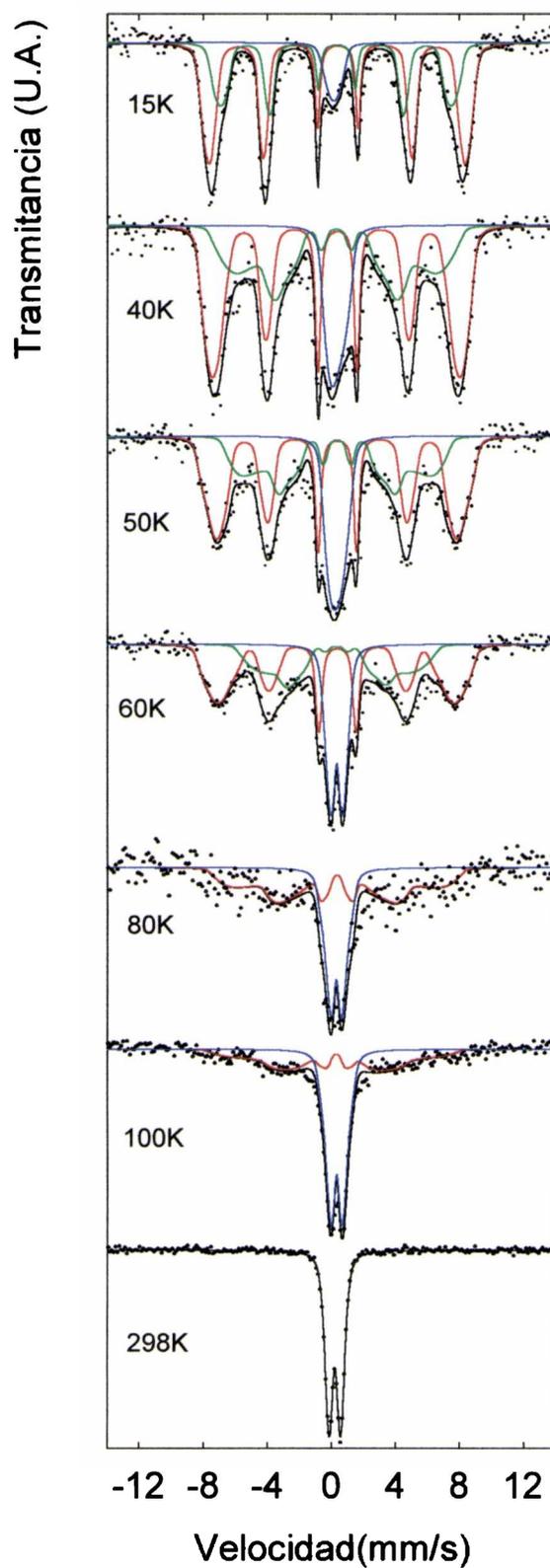


Figura 2.15: Espectros Mössbauer de pFe/SiO₂(144.a.) a distintas Temperaturas

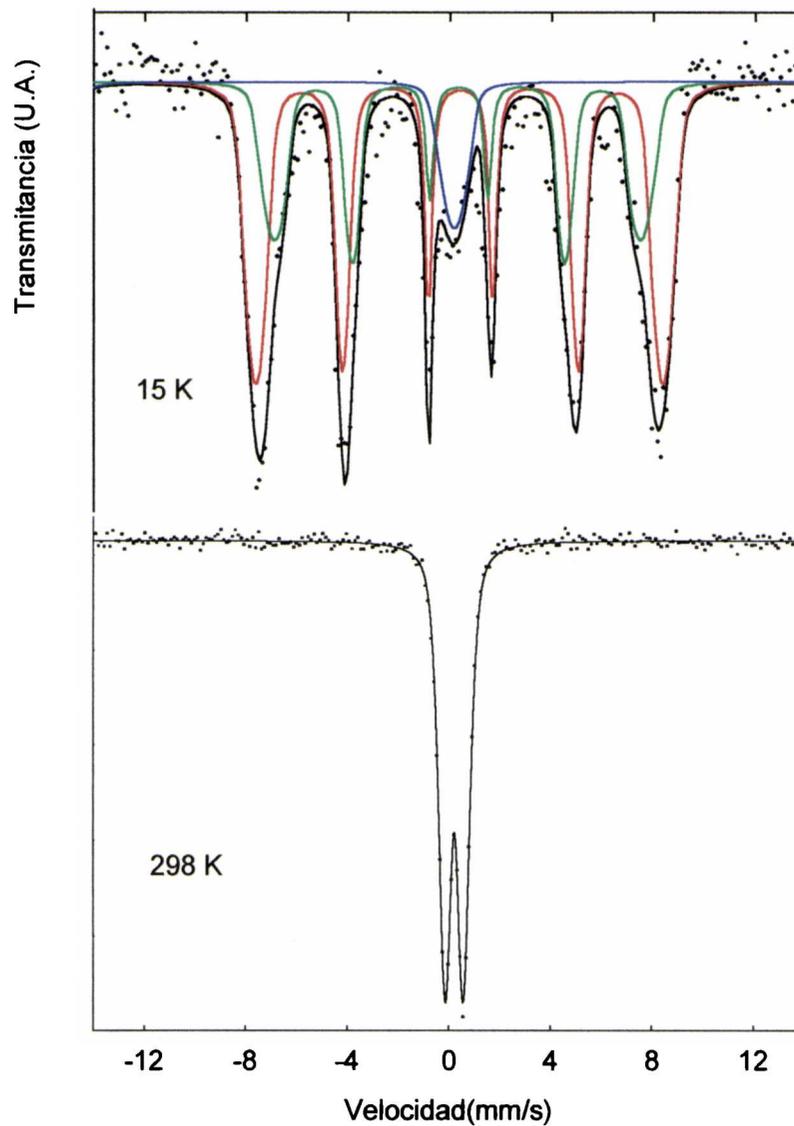


Figura 2.16: Espectros Mössbauer de pFe/SiO₂(144.a.) a 15 y 298 K.

En un trabajo posterior, Vasquez-Mansilla y col. [18] encontraron que en partículas de 50 Å de α -Fe₂O₃ también es posible distinguir dos sextupletes asignables a los átomos del “core” y del “shell” de las mismas. Según estos autores los átomos localizados en la superficie muestran una menor coordinación y pérdida de vecinos magnéticos por ruptura de la simetría. Esto conduce a:

- I) ablandamiento de la red
- II) debilitamiento de las interacciones de intercambio
- III) presencia de frustración magnética.

La combinación de estos efectos junto a la anisotropía superficial dan lugar a un comportamiento tipo “vidrio de spín” o a un arreglo ferromagnético “canted” (con una ligera inclinación entre los spines de las dos subredes magnéticas). Este componente superficial sería el principal responsable del doblete a 300 K y sólo sería detectable en sistemas de partículas magnéticamente no-interactuantes.

Considerando que nuestros sistemas de pequeñas partículas soportadas, con un bajo contenido de Fe, son no-interactuantes (como ha sido demostrado a través de medidas de susceptibilidad magnética, no presentados en este trabajo de tesis), y que el tamaño promedio de cristal óxido en pFe/SiO₂(144.a.) es nanométrico (como se demostrará más adelante) es razonable la asignación de los dos sextupletes al “core” y el “shell” de las partículas de α -Fe₂O₃ antes mencionadas. Coincidiendo con los resultados de Van der Kraan [17] la señal asignada al “shell” relaja independientemente de la correspondiente al “core”, ya que al aumentar la temperatura la primera desaparece más rápidamente. Así entre 60 y 80 K dicha interacción desaparece, mientras que la señal del “core” lo hace entre 100 y 298 K. Finalmente, el doblete central cuya intensidad va decreciendo al disminuir la temperatura hasta transformarse en un pequeño singlete, es asignado a partículas de α -Fe₂O₃ que aún se encuentran en régimen sp a 15 K.

Especies	Parámetros	15K	40K	50K	60K	80K	100K	298K
α - Fe ₂ O ₃ (m) "core"	<H> (kG)	496 ± 1	475 ± 2	470 ± 1	454 ± 2	318 ± 11	287 ± 7	----
	δ (Fe)(mm/s)	0.48 ± 0.01	0.45 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.44 ± 0.05	0.4 ± 0.1	0.32 ± 0.09	----
	2 ϵ (mm/s)	-0.04 ± 0.02	-0.07 ± 0.03	-0.02 ± 0.03	-0.07 ± 0.09	-0.03 ⁽⁺⁾	-0.2 ± 0.1	----
	%	57 ± 5	51 ± 5	48 ± 4	47 ± 16	58 ± 15	41 ± 8	----
α - Fe ₂ O ₃ (m) "shell"	<H> (kG)	447 ± 2	357 ± 3	330 ± 6	272 ± 7	----	----	----
	δ (Fe)(mm/s)	0.41 ± 0.01	0.41 ± 0.03	0.45 ± 0.07	0.45 ⁽⁺⁾	----	----	----
	2 ϵ (mm/s)	-0.04 ± 0.03	0.01 ± 0.05	0.00 ⁽⁺⁾	0.07 ⁽⁺⁾	----	----	----
	%	34 ± 6	33 ± 5	31 ± 6	27 ± 23	----	----	----
α - Fe ₂ O ₃ (sp)	< Δ > (mm/s)	----	----	----	0.86 ± 0.08	0.92 ± 0.05	0.90 ± 0.01	0.76 ± 0.01
	δ (Fe)(mm/s)	0.24 ± 0.06(*)	0.40 ± 0.04(*)	0.41 ± 0.02(*)	0.43 ± 0.05	0.41 ± 0.02	0.43 ± 0.01	0.33 ± 0.01
	%	8 ± 2	16 ± 2	21 ± 2	26 ± 12	42 ± 8	59 ± 6	100 ± 2

(+): parámetros fijo en el ajuste.

(*): valores promedios de δ .

<H>: campo hiperfino magnético promedio

δ (Fe) corrimiento isomérico con respecto al α -Fe^o a 298 K

2 ϵ : corrimiento cuadrupolar

< Δ >: desdoblamiento cuadrupolar promedio

Tabla 2.3: parámetros hiperfinos de pFe/SiO₂(144.a.)

pFe/SiO₂(344.a.)

Los espectros Mössbauer del precursor pFe/SiO₂(344.a.) se muestran en las Figuras 2.17 y 2.18, mientras que en la Tabla 2.4 se presentan los valores de los parámetros hiperfinos de los ajustes de los mismos. Como puede observarse, el comportamiento de este precursor es muy similar al del precursor calcinado en aire durante 144 horas. A 298 K sólo existe un doblete, a 100 K comienza a producirse un “curvamiento” del fondo, con la aparición del sextuplete a medida que disminuye la temperatura, quedando el mismo claramente definido a alrededor de 50 K. Finalmente, a 15 K se observa un sextuplete cuyos picos resultan muy anchos y sus flancos internos nítidamente deformados y persiste un pequeño pico central.

Esta secuencia indica un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, con un sistema que se ordena magnéticamente casi totalmente a 15 K.

El espectro a 298 K fue ajustado con un doblete con distribución de Δ. A 100 K se utilizó un doblete y un sextuplete con distribución de H. A diferencia del precursor p-Fe/SiO₂(144.a.), ya a los 80 K se requirió del uso de un doblete y dos sextupletes (al igual que a 70 K); mientras que a 50, 30 y 15 K se emplearon un singlete y dos sextupletes.

De manera análoga a pFe/SiO₂(144.a.), los parámetros de los dos sextupletes son asignables al “core” y al “shell” de muy pequeñas partículas de α-Fe₂O₃ y el doblete/singlete central a α-Fe₂O₃ sp.

Especies	Parámetros	15K	30K	50K	70K	80K	100K	298K
α-	<H> (kG)	497 ± 1	479 ± 1	462 ± 1	442 ± 2	431 ± 2	280 ± 3	---
Fe ₂ O ₃ (m)	δ(Fe) (mm/s)	0.48 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.46 ± 0.01	0.47 ± 0.04	0.45 ± 0.03	0.42 ± 0.04	---
"core"	2ε (mm/s)	-0.05 ± 0.01	-0.03 ± 0.02	-0.03 ± 0.02	-0.04 ± 0.09	-0.04 ± 0.06	-0.03 ⁽⁺⁾	---
	%	64 ± 4	66 ± 6	61 ± 4	55 ± 16	51 ± 8	68 ± 4	---
α-	<H> (kG)	434 ± 2	357 ± 3	295 ± 3	247 ± 7	220 ± 11	---	---
Fe ₂ O ₃ (m)	δ(Fe)(mm/s)	0.40 ± 0.01	0.38 ⁽⁺⁾	0.41 ± 0.03	0.44 ± 0.06	0.42 ± 0.1	---	---
"shell"	2ε (mm/s)	-0.05 ± 0.02	0.05 ⁽⁺⁾	-0.05 ± 0.05	-0.1 ± 0.1	0.05 ⁽⁺⁾	---	---
	%	32 ± 5	29 ± 6	27 ± 3	26 ± 22	24 ± 7	---	---
α-	Δ (mm/s)	----	----	----	0.77 ± 0.07	0.81 ± 0.03	0.77 ± 0.01	0.82 ± 0.01
Fe ₂ O ₃ (sp)	δ(Fe) (mm/s)	0.3 ± 0.1(*)	0.4 ± 0.1(*)	0.36 ± 0.03(*)	0.45 ± 0.05	0.43 ± 0.03	0.42 ± 0.01	0.34 ± 0.01
	%	4 ± 2	5 ± 2	12 ± 2	19 ± 10	25 ± 7	32 ± 3	100 ± 2

(+) parámetro fijo en el ajuste

(*) valores promedios de δ.

<H>: campo hiperfino magnético promedio

δ(Fe) corrimiento isomérico con respecto al α-Fe^o a 298 K

2ε: corrimiento cuadrupolar

<Δ>: desdoblamiento cuadrupolar promedio

Tabla 2.4: parámetros hiperfinos de pFe/SiO₂(344.a.)

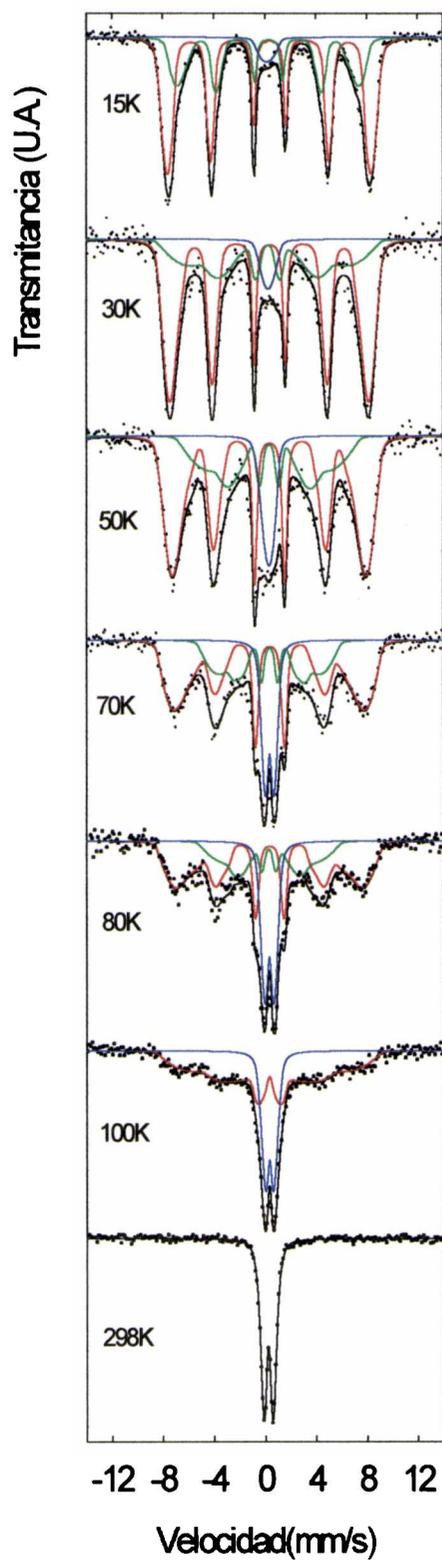


Figura 2.17: Espectros Mössbauer de pFe/SiO₂(344.h.) a distintas temperaturas.

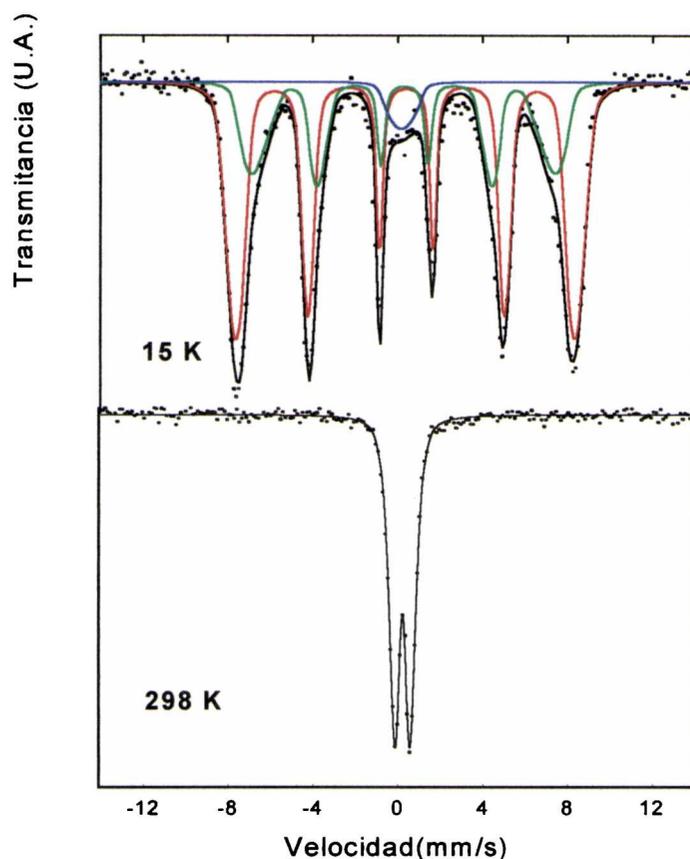


Figura 2.18: Espectros Mössbauer a 298 y 15 K de pFe/SiO₂(344.h.).

pFe/SiO₂(698.N.)

En la Figura 2.19 se muestran los espectros Mössbauer de pFe/SiO₂(698.N.) y en la Figura 2.20 una ampliación de los espectros correspondientes a 298 y 15 K. A 298 K se ven un doblete y un sextuplete. A medida que la temperatura disminuye el doblete central se hace menos intenso hasta que se transforma en un pequeño singlete.

Los espectros a 298, 250 y 200 K se ajustaron con un doblete y un sextuplete con distribuciones de Δ y H, mientras que los espectros tomados a menor temperatura fueron ajustados con un sextuplete y un singlete.

En la Tabla 2.5 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos a partir de los ajustes. Los parámetros se corresponden con los valores de α -Fe₂O₃. Se puede observar que a temperatura ambiente existe una gran fracción (73%) de cristales

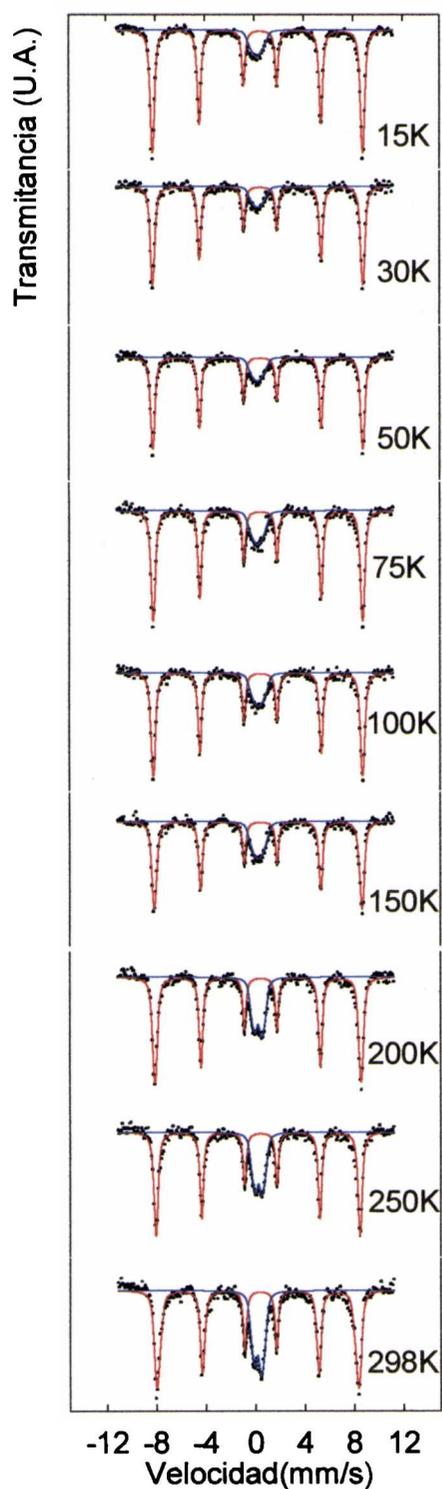


Figura 2.19: Espectros Mössbauer de pFe/SiO₂(698.N.) a distintas temperaturas.

de un tamaño lo suficientemente grande, como para producir un ordenamiento magnético a esa temperatura. Cuando la temperatura disminuye la fracción magnética aumenta hasta llegar al 88% del total, permaneciendo a 15 K una pequeña fracción que no llega a ordenarse magnéticamente.

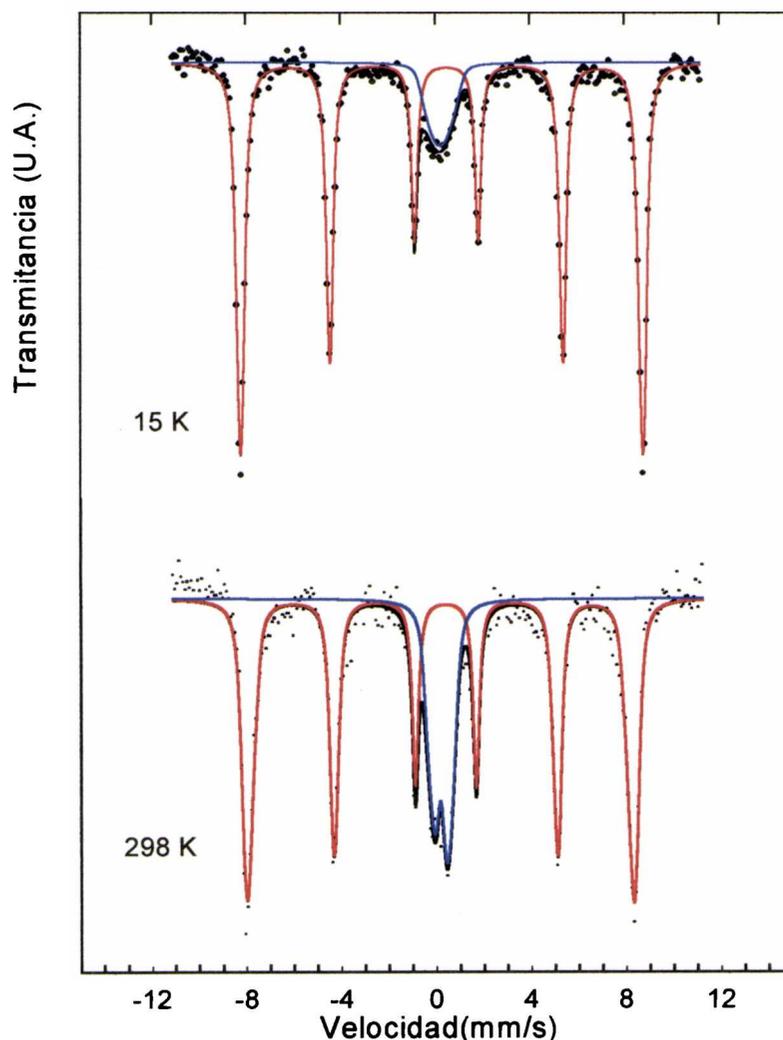


Figura 2.20: Espectros Mössbauer a 298 y 15 K de pFe/SiO₂(698.N.).

A partir del valor de 2ε (Tabla 2.5) puede inferirse que la fracción magnética no sufre transición de Morin en el rango de temperaturas en el que se midieron los espectros. Esta transición ocurre por debajo de 260 K en α -Fe₂O₃ másico, cuando se produce un “salto” de los spines de las subredes magnéticas cambiando su orientación desde el plano basal hacia una orientación paralela al eje “c”. Cuando esa transición

ocurre el α -Fe₂O₃ que es débilmente ferromagnético por encima de 260 K, se comporta como antiferromagnético [15, 19]. Se ha demostrado que la transición de Morin puede inhibirse debido a efectos de tamaño, a la presencia de vacancias, desorden, etc, siendo aún tema de discusión cual es la variable predominante en su ocurrencia [19].

pFe/SiO₂(898.N.)

En la Figura 2.21 se pueden observar los espectros Mössbauer de pFe/SiO₂(898.N.) a distintas temperaturas y en la Figura 2.22 los espectros adquiridos a 298 y 15 K. A 298 K se ve un sextuplete con sus picos ensanchados y un doblete central asimétrico. A medida que la temperatura disminuye el comportamiento es similar al pFe/SiO₂(698.N.) con la transformación del doblete central en un pequeño singlete a 15 K.

Los espectros a 298, 250, 200 y 150 K se ajustaron con dos sextupletes con distribución de campo hiperfino magnético y un doblete con distribución de Δ , mientras que para los espectros a 110, 65 y 15 K se necesitaron dos sextupletes y un singlete.

Los valores de los parámetros hiperfinos se encuentran en la Tabla 2.6. Al igual que el precursor calcinado en nitrógeno a 698 K existe una importante fracción (70%) ordenada magnéticamente a temperatura ambiente, la cual se incrementa hasta el 85% al llevar la temperatura de medida a 15 K. La misma fue ajustada con dos sextupletes cuyos parámetros se corresponden con los del γ -Fe₂O₃ [20]. La existencia de los dos sextupletes se debe a la presencia de dos sitios de Fe³⁺ en el γ -Fe₂O₃. La maghemita (γ -Fe₂O₃) puede considerarse como el estado de oxidación extremo de la magnetita. En esta espinela no estequiométrica, las vacancias necesarias para compensar la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺, están ubicadas, en una situación ideal, en sitios B, resultando una fórmula: (Fe³⁺)^A[$\square_{1/3}$ Fe³⁺_{5/3}]^BO₃. Esto conduce a un ordenamiento cristalográfico 1:5 sobre los sitios B, dando lugar a líneas de superestructura adicionales en el diagrama de rayos X. Esto no excluye que los sitios A puedan contener vacancias. El espectro Mössbauer de la maghemita “bulk” a temperatura ambiente consiste en un sextuplete ligeramente asimétrico con un $H \cong 500$ kG y $2\epsilon \cong 0$ mm/s. Esta señal está compuesta de dos sextupletes con parámetros hiperfinos que son ligeramente distintos, aún a bajas temperaturas y sólo pueden ser resueltos si el espectro es tomado en presencia de un campo magnético externo lo suficientemente intenso.

Especies	Parámetros	15K	30K	50K	75K	100K	150K	200K	250K	298K	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\langle H \rangle$ (kG)	526.8±0.1	527.0±0.2	525.9±0.2	525.0±0.2	524.5±0.2	520.1±0.2	516.4±0.2	511.6±0.3	503.1±0.3	
	$\delta(\text{Fe})$ (mm/s)	0.376±0.002	0.375±0.002	0.369±0.002	0.365±0.003	0.354±0.003	0.340±0.003	0.315±0.003	0.296±0.003	0.272±0.004	
	2ε (mm/s)	-0.206±0.002	-0.204±0.002	-0.204±0.002	-0.204±0.003	-0.210±0.003	-0.206±0.003	-0.211±0.003	-0.222±0.003	-0.226±0.004	
	%	88±3	88±6	86±6	84±4	83±4	80±4	77±3	74±4	73±4	
Fe^{3+}	Δ (mm/s)	—	—	—	—	—	—	0.69±0.02	0.67±0.02	0.66±0.02	
	$\delta(\text{Fe})$ (mm/s)	0.33±0.04(*)	0.39±0.08(*)	0.35±0.08(*)	0.34±0.03(*)	0.40±0.04(*)	0.36±0.03(*)	0.33±0.02	0.34±0.02	0.29±0.02	
	%	12±3	12±5	14±6	16±3	17±3	20±3	23±2	26±3	27±3	

(*): valores promedios de δ
 $\langle H \rangle$: campo hiperfino magnético promedio
 $\delta(\text{Fe})$ corrimiento isomérico con respecto al $\alpha\text{-Fe}^\circ$ a 298 K
 2ε : corrimiento cuadrupolar
 $\langle \Delta \rangle$: desdoblamiento cuadrupolar promedio

Tabla 2.5: Parámetros hiperfinos de pFe/SiO₂(698.N.)

Especies	Parámetros	17K	65K	110K	150K	200K	250K	295K
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\langle H \rangle$ (kG)	502 ± 2	495 ± 1	491 ± 3	491 ± 3	485 ± 3	482 ± 3	471 ± 3
	$\delta(\text{Fe})$ (mm/s)	0.38 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.31 ± 0.03	0.33 ± 0.02
	2ε (mm/s)	-0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01	-0.01 ± 0.01	-0.01 ± 0.03	-0.04 ± 0.02
	%	45 ± 9	39 ± 10	43 ± 14	49 ± 9	46 ± 9	45 ± 7	38 ± 5
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\langle H \rangle$ (kG)	527 ± 1	517 ± 1	517 ± 2	515 ± 1	513 ± 1	499 ± 1	495 ± 1
	$\delta(\text{Fe})$ (mm/s)	0.49 ± 0.01	0.49 ⁽⁺⁾	0.46 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.33 ± 0.01
	2ε (mm/s)	-0.07 ± 0.01	-0.09 ⁽⁺⁾	-0.09 ± 0.01	-0.09 ⁽⁺⁾	-0.05 ± 0.01	-0.05 ⁽⁺⁾	-0.01 ± 0.01
	%	40 ± 6	45 ± 6	39 ± 8	30 ± 7	30 ± 8	29 ± 5	32 ± 5
Fe^{3+}	Δ (mm/s)	-----	-----	-----	1.02 ± 0.04	1.08 ± 0.05	1.04 ± 0.05	0.97 ± 0.03
	$\delta(\text{Fe})$ (mm/s)	0.42 ± 0.03	0.31 ± 0.04	0.36 ± 0.04	0.37 ± 0.03	0.43 ± 0.04	0.35 ± 0.05	0.34 ± 0.02
	%	15 ± 2	17 ± 3	18 ± 4	21 ± 4	24 ± 5	26 ± 5	30 ± 4

(+) parámetro fijo en el ajuste
 $\langle H \rangle$: campo hiperfino magnético promedio
 $\delta(\text{Fe})$ corrimiento isomérico con respecto al $\alpha\text{-Fe}^\circ$ a 298 K
 2ε : corrimiento cuadrupolar
 $\langle \Delta \rangle$: desdoblamiento cuadrupolar promedio

Tabla 2.6: parámetros hiperfinos de $\text{pFe/SiO}_2(898\text{.N.})$

La existencia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es coherente con el cambio de color observado, de negro a marrón oscuro, cuando la muestra es expuesta al aire inmediatamente luego de la calcinación. Esto sugiere que luego de la misma el precursor contenía magnetita, la cual se oxidó a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al exponerla al aire, como ha sido observado por otros autores [21]. La aparición de iones Fe^{2+} durante la calcinación es atribuida a la formación de vacancias de iones O^- durante la calcinación en corriente de N_2 a alta temperatura, debido a la baja presión parcial de oxígeno en la fase gaseosa. Analizando los parámetros hiperfinos de algunos espectros de los precursores puede surgir la posibilidad de asignar los espectros de $\text{pFe/SiO}_2(898.\text{N.})$ a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, debe recordarse que en el diagrama de DRX no se detectó la presencia del pico más intenso de esta especie. Además, se comprobó experimentalmente que la muestra resulta atraída por un imán. En estas condiciones el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es débilmente ferromagnético, en cambio el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es ferrimagnético. Puede concluirse entonces, a partir del análisis simultáneo de todas las evidencias experimentales descritas, que la especie presente es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

$\text{pFe/SiO}_2(1098.\text{N.})$

La Figura 2.23 muestra los espectros Mössbauer del precursor $\text{pFe/SiO}_2(1098.\text{N.})$ a las temperaturas en que fueron adquiridos. A 298 K el espectro muestra tres intensos picos y a 15 K pueden observarse los mismos picos con el fondo del espectro ligeramente curvado.

El espectro a 298 K fue ajustado con dos dobletes con distribución de Δ , mientras que el espectro a 15 K se ajustó con dos dobletes y un sextuplete con distribución de H.

En la Tabla 2.7 se exponen los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de los espectros. Los parámetros de temperatura ambiente se corresponden muy bien con los de un compuesto del tipo “Ferrifayalita” $(\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{SiO}_4)_2)$. En este compuesto los iones oxígeno forman un empaquetamiento hexagonal compacto distorsionado donde hay iones de Fe^{2+} ocupando sitios octaédricos denominados M_1 (con simetría puntual 1) alternados con vacancias y Fe^{3+} ocupando sitios octaédricos denominados M_2 (con simetría puntual m) [20, 22]. Los octaedros distorsionados M_1O_6 y M_2O_6 comparten aristas y forman capas bidimensionales paralelas al plano (100).

Al disminuir la temperatura de adquisición del espectro, se aprecia que el Fe^{3+} comienza a acoplarse magnéticamente, pero a 15 K aún está relajante, probablemente

debido a que la baja concentración de este ión no permite que el ordenamiento magnético se complete.

Al igual que en el precursor pFe/SiO₂(898.N.) la presencia de iones Fe²⁺ es atribuida al efecto de la calcinación en flujo de N₂ con la consiguiente baja presión parcial de O₂.

Esta caracterización permite concluir que la alta temperatura de calcinación y el flujo de N₂ produjeron la aparición de un porcentaje de Fe²⁺ y una reacción entre el soporte (sílica) y los iones Fe³⁺ y Fe²⁺ provenientes de la solución impregnante, generándose un compuesto del tipo olivinas [20].

Especies	Parámetros	298K	15K
Fe ²⁺	Δ	2.80 ± 0.01	3.03 ± 0.01
	δ	1.14 ± 0.01	1.25 ± 0.01
	%	54 ± 2	44 ± 7
Fe ³⁺	Δ	0.83 ± 0.01	0.74 ± 0.02
	δ	0.39 ± 0.01	0.47 ± 0.01
	%	46 ± 3	23 ± 5
Fe ³⁺ (m)	<H>	—————	265 ± 27
	δ	—————	0.476 ⁽⁺⁾
	2ε	—————	0.001 ⁽⁺⁾
	%	—————	33 ± 15

(+) parámetro fijo en el ajuste

<H>: campo hiperfino magnético promedio

δ(Fe) corrimiento isomérico con respecto al α-Fe⁰ a 298 K

2ε: corrimiento cuadrupolar

<Δ>: desdoblamiento cuadrupolar promedio

Tabla 2.7: parámetros hiperfinos del pFe/SiO₂(1098.N.)

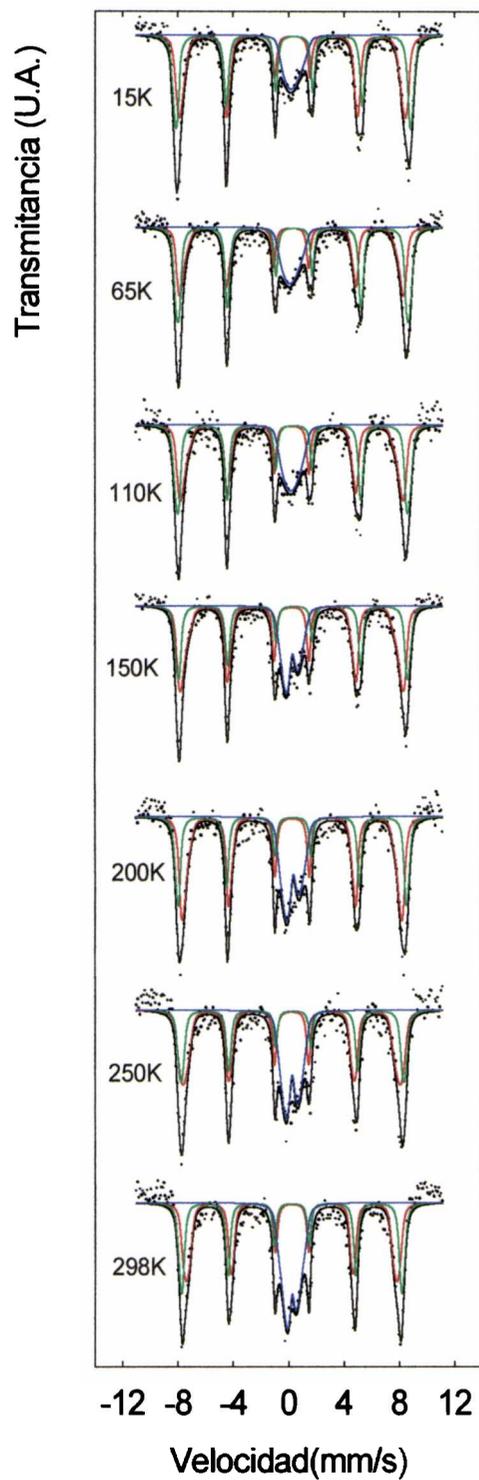


Figura 2.21: Espectros Mössbauer del pFe/SiO₂(898.N.) a distintas temperaturas

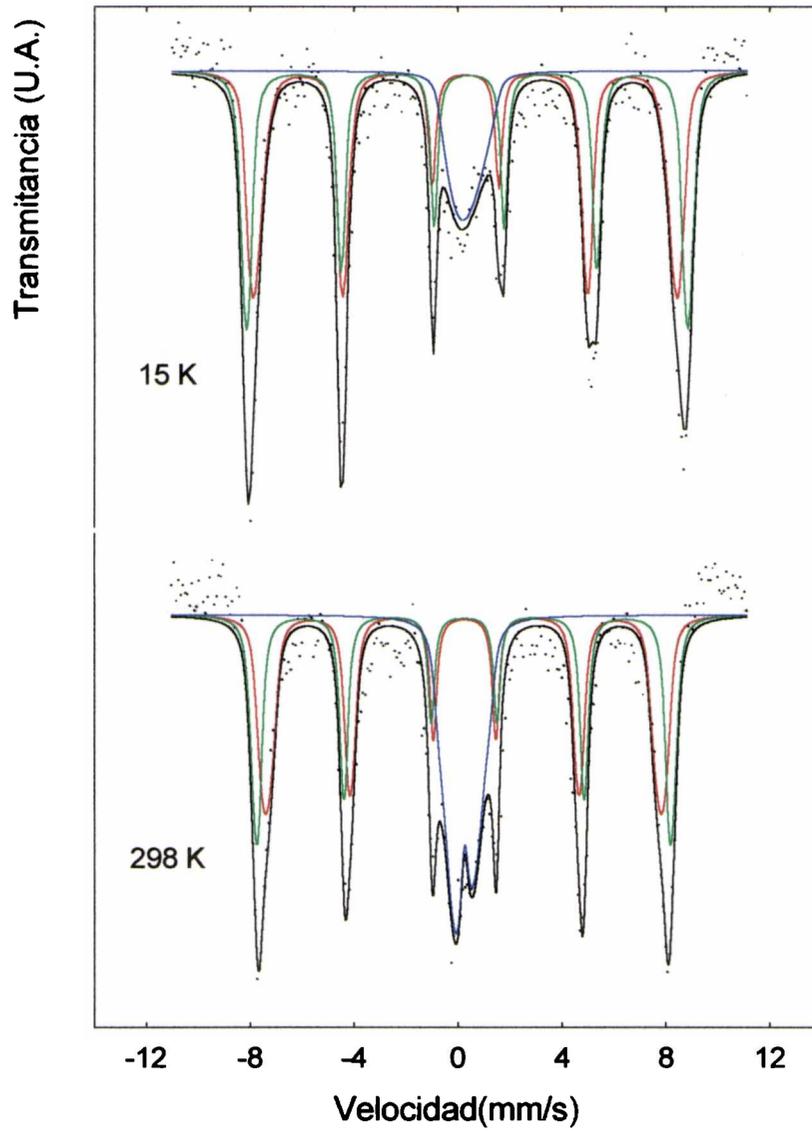


Figura 2.22: Espectros Mössbauer del pFe/SiO₂(898.N.) a 298 y 15 K.

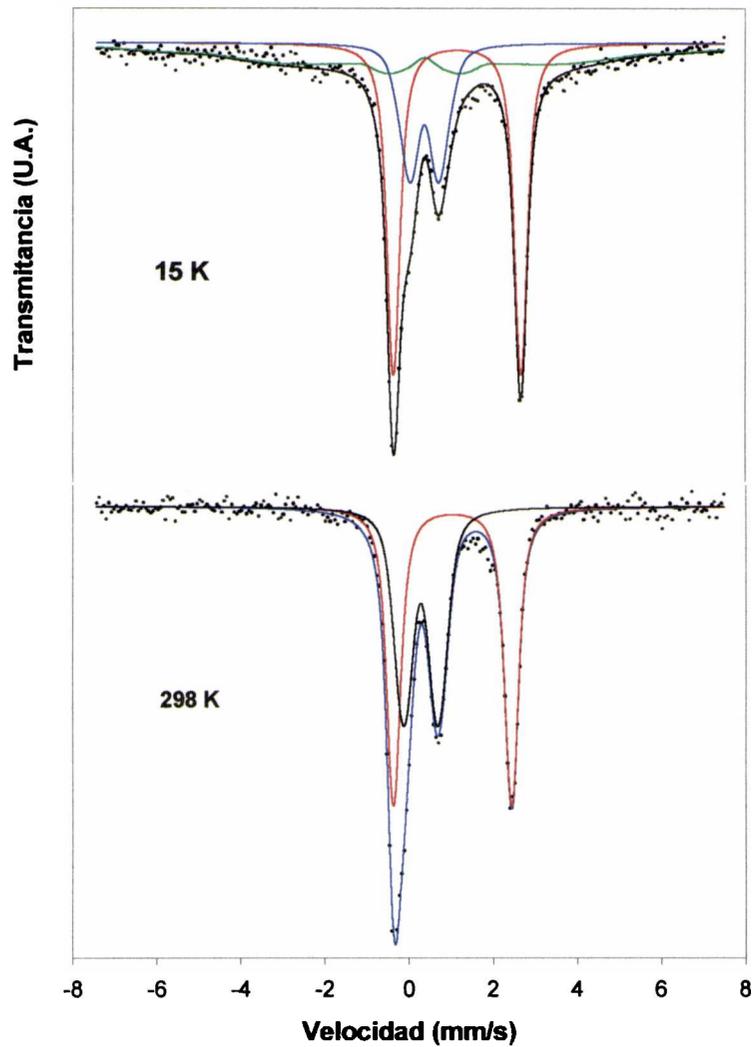


Figura 2.23: Espectros Mössbauer del pFe/SiO₂(1098.N.) a 298 y 15 K.

Estimación del diámetro promedio de partícula de óxidos de hierro en los precursores.

Por razones de claridad se comenzará por describir las estimaciones de tamaño promedio en los precursores pFe/SiO₂(144.a) y pFe/SiO₂(344.a) antes que la del precursor pFe/SiO₂(8.a).

pFe/SiO₂(144.a)

Modelo de las excitaciones magnéticas colectivas.

Para el cálculo de tamaño promedio de partícula de α -Fe₂O₃ mediante el modelo de las excitaciones magnéticas colectivas (previamente descrito) se utiliza la siguiente expresión simplificada, válida para $kT/K_u V \leq 0.05$ y simetría uniaxial:

$$\frac{H_{ob}(V, T)}{H_{sat}(V, 0K)} = 1 - \frac{kT}{2K_u V}$$

de lo que surge la siguiente ecuación:

$$H_{obs}(V, T) = H_{sat}(V, 0K) - \frac{H_{sat}(V, 0K)k}{2K_u V} T$$

Teniendo en cuenta que el campo hiperfino de saturación en microcristales es diferente en general al campo hiperfino magnético observado en los núcleos de cristales grandes, y que en esta Tesis se trabaja con microcristales, es necesario que $H_{sat}(V, 0K)$ sea el campo hiperfino de saturación de la muestra en estudio [10]. La diferencia de H_{sat} entre cristales grandes y microcristales puede deberse por ejemplo, a que la contribución del campo de demagnetización al desdoblamiento magnético es despreciable en cristales grandes, los cuales consisten de muchos dominios, pero en monodominios de microcristales de materiales ferro y ferri-magnéticos, el campo de demagnetización tiene una contribución significativa en el valor de H_{sat} . Además, los valores de H_{sat} en microcristales y en cristales grandes pueden resultar diferentes debido a que ambos pueden poseer distintas estructuras magnéticas. Por ejemplo, la transición de Morin en α -Fe₂O₃ (ya descrita), la cual ocurre a 260 K para el “bulk” y resulta en un cambio de campo hiperfino del orden de 10kG, no ocurre para partículas menores de 120 Å a temperaturas por encima de 4.2 K [10]. Por lo tanto, por debajo de 260 K, el valor del campo hiperfino H_{sat} en dichos microcristales es diferente del valor de H_{sat} para el “bulk”.

En este trabajo de Tesis, el valor de H_{sat} se obtuvo de la ordenada al origen de una regresión lineal de los valores de temperaturas mas bajas en un gráfico de $\langle H \rangle$ vs T (Figura 2.24). Los valores de $\langle H \rangle$ se calcularon para cada temperatura teniendo en cuenta el valor de campo hiperfino magnético de las señales asignadas al “core” y al “shell” de las partículas y su porcentaje relativo, es decir para una temperatura dada:

$$\langle H_{\text{obs}}(V, T) \rangle = \langle H_{\text{core}}(V, T) \rangle x_{\text{core}} + \langle H_{\text{shell}}(V, T) \rangle x_{\text{shell}}$$

de este modo se obtuvo un valor de $\langle H_{\text{sat}} \rangle = 504.7 \text{ kG}$

Como ya se describió, K_u es la constante de energía de anisotropía magnética. Según Bødker y col [23], las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ poseen dos constantes de anisotropía:

- K_1 : anisotropía para la rotación de la magnetización de la sub-red fuera del plano (111)

- K_{Bu} : anisotropía para la rotación de la magnetización de la sub-red dentro del plano (111)

En general $K_1 \gg K_{Bu}$, por lo tanto la relajación ocurre dentro del plano (111) y $K_u = K_{Bu}$.

La constante de anisotropía K_{Bu} crece en un factor de más de 10 cuando el tamaño de partícula decrece desde 270 \AA a 60 \AA . La variación de K_{Bu} con el diámetro puede describirse con la siguiente ecuación, válida para $60 \text{ \AA} \leq D_p \leq 270 \text{ \AA}$ [23]:

$$K_{Bu} = \frac{10^{-5} \left(\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right)}{D_p} + \frac{7.9365 \times 10^{-13} \left(\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right)}{D_p^2}$$

Este comportamiento puede deberse a que la anisotropía magnetocristalina en el plano es muy pequeña en cristales perfectos, por lo tanto la anisotropía total en el plano (K_{Bu}) es muy sensible a otras contribuciones dependientes del tamaño, como por ejemplo la anisotropía superficial.

Utilizando los valores resultantes del ajuste lineal de $\langle H \rangle$ vs T en el rango de 15 a 50 K (región en la cual se obtiene una buena linealidad) y la ecuación de $K_{Bu} = K_{Bu}(d_p)$ se realiza un método iterativo partiendo de los siguientes valores:

$$k = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ J/K (cte. de Boltzman)}$$

$$\text{ordenada al origen: } \langle H_{\text{sat}}(V, 0\text{K}) \rangle = 504.7 \text{ kG}$$

$$\text{pendiente: } \langle H_{\text{sat}}(V, 0\text{K}) \rangle / 2K_{Bu} V = 1.83077 \text{ kG/K}$$

$$K_{Bu} \text{ inicial} = 4700 \text{ J/m}^3$$

Se utiliza este valor inicial de K_{Bu} ya que en el artículo de Bødker y col [23] esta es la constante de anisotropía de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con una temperatura de bloqueo similar a la de la muestra pFe/SiO₂(144.a.) ($T_B = 92 \text{ K}$).

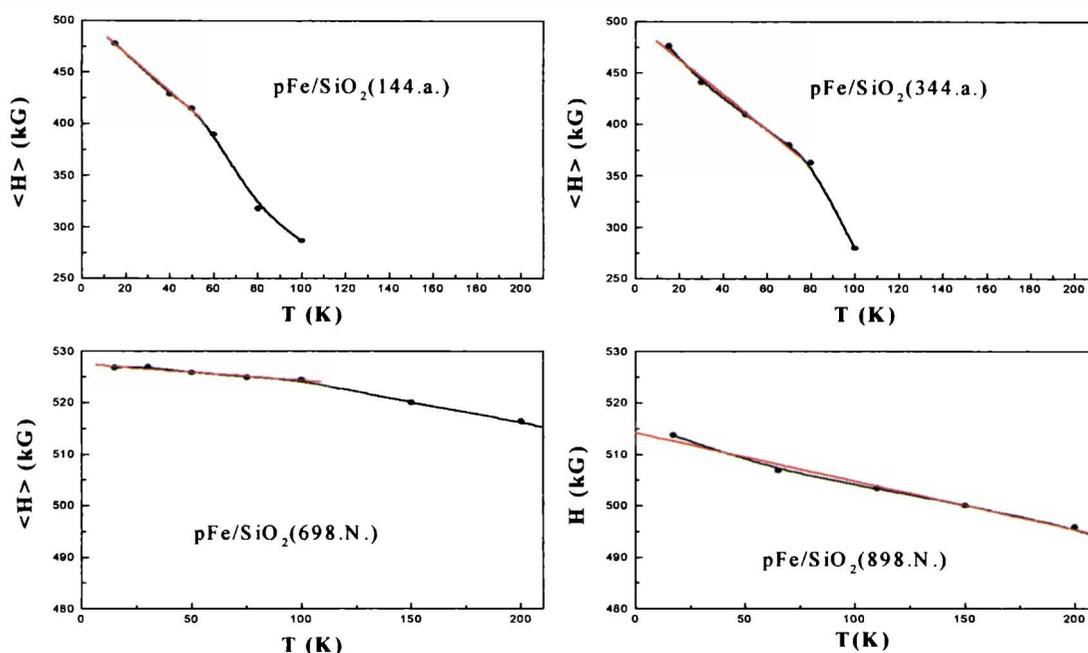


Figura 2.24: Representación de los valores medios de H vs T y de la regresión lineal aplicada.

Iteración	Volumen $\times 10^{25} (m^3)$	$D_{particula} \times 10^9 (m)$	$K_{Bu} (J/m^3)$
1	4.05	9.18	10507
2	1.81	7.02	16105
3	1.18	6.09	23053
4	0.83	5.40	29046
5	0.66	5.00	33746
6	0.56	4.76	37160
7	0.51	4.61	39555
8	0.48	4.51	41192

Tabla 2.8: resultados del procedimiento de iteración utilizando la expresión simplificada del CME

Los resultados obtenidos por este modelo se muestran en la Tabla 2.8. Fijando como criterio de convergencia una diferencia de $\pm 1 \text{ \AA}$ en el diámetro promedio de partícula se obtuvieron los siguientes valores: $D_p=45 \text{ \AA}$ y $K_{Bu}=41192 \text{ J/m}^3$.

Con los valores obtenidos de K_{Bu} y V , se calculó la relación $kT/K_{Bu}V$ para la máxima temperatura a la cual se aplicó el modelo (50K) obteniéndose un valor de 0.3.

Como ya se mencionó, la ecuación simplificada del modelo CME es válida para relaciones de $kT/K_{Bu}V < 0.05$. Con el propósito de verificar si el error cometido al aplicar la expresión simplificada del CME para este rango de valores de $kT/K_{Bu}V$ es importante, se utilizó la expresión completa obtenida a partir de la resolución de la integral de $\langle \cos\theta \rangle_T$ [10].

$$\frac{H_{obs}(V, T)}{H_{sat}(V, 0K)} = 1 - \frac{1}{2}\beta - \frac{1}{2}\beta^2 - \frac{5}{4}\beta^3 - \frac{37}{8}\beta^4$$

donde $\beta = kT/K_{Bu}V$. Resolviendo gráficamente la ecuación se obtuvo un valor de $D_p = 47 \text{ \AA}$. Por lo tanto, aún para valores de $kT/K_{Bu}V = 0.3$ no existe una diferencia apreciable de tamaño de partícula con respecto al modelo simplificado para este sistema.

Además, de acuerdo con Mørup [10] el fenómeno de las excitaciones magnéticas colectivas puede producir como máximo una disminución del orden del 12% del H_{obs} con respecto al H_{sat} . En este caso esa diferencia es del 5%, por lo tanto, es razonable suponer que la disminución del campo hiperfino magnético se deba a este fenómeno.

Modelo de “core” y “shell”.

Este modelo ha sido aplicado a nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En él se propone que el sólido se compone de partículas esféricas con un núcleo (“core”) y una capa superficial (“shell”). Para calcular el tamaño de partícula se emplea la relación de áreas de las señales del “core” y del “shell” obtenidas en el espectro Mössbauer, asumiendo que las fracciones libres de retroceso son iguales. Esta es una buena suposición siempre que el espectro haya sido adquirido a baja temperatura. Para ello se supone que en dichas partículas esféricas el “shell” se compone de 2 capas atómicas de espesor. A partir de la relación de áreas se procede de la siguiente manera:

$$\frac{m_{core}}{m_{shell}} = \frac{D_c^3}{D_p^3 - D_c^3} = \chi$$

Donde: D_c es el diámetro del “core” y D_p el de la partícula; además

$$D_p = D_c + 2e$$

e = espesor de dos capas atómicas.

$$\chi = \frac{D_c^3}{(D_c + 2e)^3 - D_c^3}$$

reordenando

$$\chi = \frac{1}{\left(\frac{D_c + 2e}{D_c}\right)^3 - \frac{D_c^3}{D_c^3}}$$

$$\chi = \frac{1}{\left(1 + \frac{2e}{D_c}\right)^3 - 1}$$

$$\left(1 + \frac{2e}{D_c}\right)^3 - 1 = \frac{1}{\chi}$$

$$\left(1 + \frac{2e}{D_c}\right)^3 = \frac{1}{\chi} + 1$$

$$\left(1 + \frac{2e}{D_c}\right) = \sqrt[3]{\frac{1}{\chi} + 1}$$

$$\frac{2e}{D_c} = \sqrt[3]{\frac{1}{\chi} + 1} - 1$$

Para obtener D_c y D_p es necesario evaluar el espesor del "core". Para ello en el presente caso se utilizan los valores de χ y de diámetro de partícula mostrados por Vasquez-Mansilla y col [18]. En este artículo el diámetro de partícula fue evaluado utilizando una técnica de dispersión de luz. Así, partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 50 Å de

diámetro poseen un valor de $\chi=3.16667$. A partir de estos datos es posible calcular e de la siguiente manera:

$$V_{particula} = \frac{\pi D_p^3}{6}$$

$$V_{Shell} = \frac{\pi D_p^3}{6} - \frac{\pi D_c^3}{6} = \frac{\pi}{6} (D_p^3 - D_c^3)$$

$$\frac{m_{core}}{m_{Shell}} = \frac{\rho_{Fe_2O_3} V_{core}}{\rho_{Fe_2O_3} V_{shell}} = \frac{\pi D_c^3}{\frac{6\pi}{6} (D_p^3 - D_c^3)}$$

$$D_p = D_c + 2e$$

$$D_c = D_p - 2e$$

$$D_c^3 = (D_p - 2e)^3 = D_p^3 - 3(2e)D_p^2 + 3D_p(2e)^2 - (2e)^3$$

$$3.16667 = \frac{D_p^3 - 3(2e)D_p^2 + 3D_p(2e)^2 - (2e)^3}{D_p^3 - D_p^3 + 3(2e)D_p^2 - 3D_p(2e)^2 + (2e)^3}$$

haciendo $2e=x$ se llega a la siguiente expresión

$$12.5xD_p^2 - 12.5x^2D_p + 4.16667x^3 - D_p^3 = 0$$

$$3xD_p^2 - 3x^2D_p + x^3 - \frac{D_p^3}{4.16667} = 0$$

Reemplazando D_p por el valor obtenido experimentalmente por Vasquez-Mansilla y col [18] (50 Å):

$$7500x - 150x^2 + x^3 - 30000 = 0$$

Resolviendo la ecuación cúbica:

$$2e = 4.37 \text{ \AA}$$

$$e = 2.185 \text{ \AA}$$

Para aplicar este modelo se utilizan los porcentajes de los sextupletes asignados a “core” y “shell” a 15 K :57% “core”, 34% “shell” (Tabla 2.3). Llevando estos valores al 100% se obtiene :63% de “core” y 37% de “shell”. Se utilizan los valores de porcentajes de “core” y “shell” a 15 K pues a esa temperatura las posibles diferencias entre los factores libres de retroceso de ambas señales son mínimas. Realizando el cálculo como ya se explicó anteriormente:

$$\chi = \frac{\% \text{ "core" }}{\% \text{ "shell" }} = \frac{63}{37} = 1.70$$

$$D_c = \frac{2.2 \times 2}{\sqrt[3]{\frac{1}{1.67} + 1} - 1} = 26 \text{ \AA}$$

$$D_p = 26 + 4.37 \cong 31 \text{ \AA}$$

Ambos métodos conducen a valores comparables si se tienen en cuenta las aproximaciones realizadas y la enorme complejidad del sistema estudiado.

pFe/SiO₂(344.a)

Modelo de las excitaciones magnéticas colectivas

A partir de los siguientes datos obtenidos de la regresión lineal (Figura 2.24) y utilizando la metodología explicada anteriormente se obtuvieron los valores mostrados en la Tabla 2.9:

ordenada al origen: $\langle H_{\text{sat}}(V, 0K) \rangle = 497.4 \text{ kG}$

pendiente: $\langle H_{\text{sat}}(V, 0K) \rangle / 2K_{\text{Bu}}V = 1.71273 \text{ kG/K}$

K_{Bu} inicial = 41192 J/m³

Se adoptó como valor inicial de K_{Bu} el valor obtenido en pFe/SiO₂(144.a.) debido a la similitud de los espectros Mössbauer y de las temperaturas de bloqueo de ambas muestras (92 K vs. 103 K)

El tamaño obtenido por esta metodología fue de 45Å y la constante de anisotropía magnética efectiva es de 40688 J/m³.

Iteración	Volumen x10 ²⁵ (m ³)	D _{partícula} x 10 ⁹ (m)	K _{Ba} (J/m ³)
1	0.49	4.53	40885
2	0.49	4.54	40688

Tabla 2.9: resultados del procedimiento de iteración utilizando la expresión simplificada del CME

Modelo del “core”y “shell”

En la Tabla 2.4 se encuentran los porcentajes de los sextupletes asignados a “core” y “shell”:64% y 32% respectivamente. Cuando estos valores son llevados al 100% se obtiene: 67% de “core” y 33% de “shell”

$$\chi = \frac{\% \text{ "core" }}{\% \text{ "shell" }} = \frac{67}{33} = 2.03$$

$$D_c = \sqrt[3]{\frac{2.2 \times 2}{2.03 + 1 - 1}} = 30.8 \text{ \AA}$$

$$D_p = 30.8 + 4.37 \cong 35 \text{ \AA}$$

Nuevamente se ha obtenido una buena concordancia entre ambas metodologías.

pFe/SiO₂(8.a)

En este precursor no se puede aplicar ninguno de los dos modelos utilizados para el cálculo de tamaño, debido a que no se observa un sextuplete definido a 15 K. Sin embargo es posible deducir, por comparación con los precursores ya descritos, que su tamaño de partícula es inferior a los 45-30 Å. Además, su temperatura de bloqueo es inferior a los 15 K lo que ratifica que son partículas de muy pequeño diámetro.

La explicación de este tamaño extremadamente pequeño puede encontrarse en el análisis de los fenómenos de mojado sólido-sólido. La termodinámica del mojado de un sólido por un líquido está bien descrita y discutida en libros de texto, que tratan sobre coloides y química de interfase. Sin embargo, a pesar de la importancia que poseen el mojado y el “spreading” en sistemas de óxidos y/o metales soportados ellos no han sido frecuentemente considerados en la bibliografía. En general los formalismos de la

termodinámica del mojado también pueden ser aplicados a interfases sólido-sólido [24]. Una representación esquemática del mojado y “spreading” se muestra en la Figura 2.25

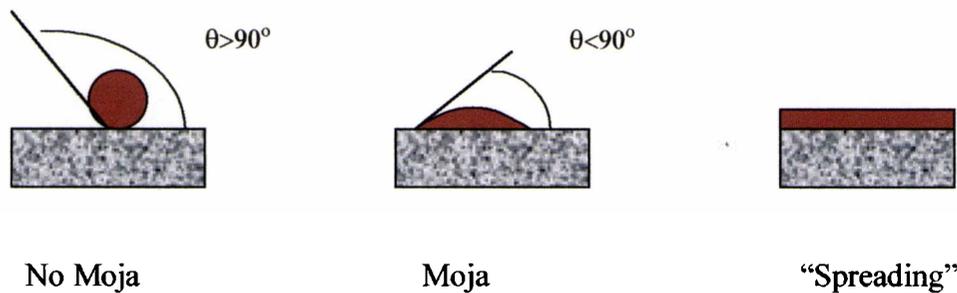


Figura 2.25: Representación esquemática del mojado y “spreading”

Donde θ es el ángulo de contacto de contacto entre las dos fases. El ángulo θ está definido por la ecuación de Young:

$$\gamma_{ag} \cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{as}$$

Donde γ_{ij} es la energía interfacial específica para las fases “i” y “j”, y a= fase activa soportada, s= soporte, g= fase gaseosa.

Si bajo las condiciones de equilibrio el ángulo de contacto θ es mayor que 90° , la fase activa soportada no mojará el soporte, mientras que el mojado ocurrirá cuando dicho ángulo θ sea menor que 90° . El “spreading” de la fase activa soportada sobre el soporte puede ocurrir para el caso límite donde θ se aproxime a cero.

Cuando una fase activa es puesta en contacto con un soporte uniforme, el cambio total en la energía interfacial ΔF , viene dado por:

$$\Delta F = \gamma_{ag} \Delta A_a - \gamma_{sg} \Delta A_s + \gamma_{as} \Delta A_{as}$$

donde ΔA son los cambios en las áreas superficie-interfase. Para que el “spreading” de la fase activa soportada ocurra sobre la superficie del soporte, ΔF debe ser negativo. En el caso opuesto, cuando $\Delta F > 0$, se formarán islas de la fase activa sobre el soporte, las cuales tenderán a unirse en partículas mayores, de forma tal de disminuir la energía libre del sistema.

Para cumplir con las condiciones del “spreading”, es decir $\Delta F < 0$, debe cumplirse la desigualdad:

$$(\gamma_{ag} \Delta A_a + \gamma_{as} \Delta A_{as}) < \gamma_{sg} \Delta A_s$$

ó

$$(\gamma_{ag} + \gamma_{as}) < \gamma_{sg}$$

$$\text{si } |\Delta A_a| = |\Delta A_s| = |\Delta A_{as}|$$

La energía libre interfacial γ_{as} es dada por

$$\gamma_{as} = \gamma_{ag} + \gamma_{sg} - U_{as}$$

$$\text{donde } U_{as} = U_{int} - U_{strain}$$

U_{as} es la energía de interacción total por unidad de área interfacial entre el soporte y la fase activa, U_{int} es la energía de interacción por unidad de área interfacial entre las dos fases y U_{strain} es la energía de tensión por unidad de área, la cual es generada por la falta de coincidencia de las redes de las dos fases. Combinando las ecuaciones anteriores:

$$U_{as} > 2\gamma_{ag}$$

Es decir que U_{as} debe ser dos veces mayor que la energía libre superficial γ_{ag} de la fase activa, para que ocurra el “spreading”.

Para predecir si puede ocurrir un mojado sólido-sólido en un sistema dado, las energías libres superficiales deben conocerse a la temperatura y en las condiciones aplicadas. Las energías libres superficiales de metales y óxidos binarios puros, han sido compiladas por Overbury y col [25]. Los datos disponibles están medidos en general cerca del punto de fusión del material, y los coeficientes de temperatura de los valores de γ (que tienen un orden de magnitud de -10^{-8} J/cm²K) no se conocen en muchos casos. La inspección de datos acumulados en la bibliografía muestra que, en general las energías libre superficiales de los metales son mayores que la de los óxidos respectivos. Por lo tanto, las condiciones termodinámicas para el “spreading” ($U_{as} > 2\gamma_{ag}$) sobre la superficie de un soporte óxido, son más fácilmente cumplidas para catalizadores

soportados en una atmósfera oxidante, particularmente cuando ocurren fuertes interacciones químicas como es el caso cuando se produce formación de compuestos entre el soporte y la fase activa. Considerando que:

- en el pretratamiento al que fue sometido pFe/SiO₂(8.a) la atmósfera es oxidante
- que U_{as} debe ser grande, pues como ya se explicó, existe una fuerte interacción entre el soporte y la fase activa como quedó demostrado por la formación de un compuesto entre ambos al elevarse la temperatura del pretratamiento,

es muy probable que el óxido férrico amorfo se encuentre formando especies de “islas” en monocapas generadas debido al cumplimiento de la condición de “spreading” en el sistema pFe/SiO₂(8.a). En los otros dos precursores calcinados en aire, el mayor tiempo de calcinación condujo a una aglomeración de estas “islas bidimensionales” con el consiguiente aumento de tamaño de cristal y la definición de una estructura de α-Fe₂O₃. Este cambio, debido al aumento del tiempo de calcinación, indica que el sistema pFe/SiO₂(8.a.) no se encuentra en estado de equilibrio termodinámico.

Fe/SiO₂(698.N.)

Modelo de las excitaciones magnéticas colectivas

En este precursor, luego de realizar la regresión lineal (Figura 2.24), se comenzó el cálculo iterativo con los siguientes valores:

ordenada al origen: $\langle H_{sat}(V, 0K) \rangle = 527.5 \text{ kG}$

pendiente: $\langle H_{sat}(V, 0K) \rangle / 2K_{Bu}V = 0.03101 \text{ kG/K}$

K_{Bu} inicial = 3500 J/m³

Se utilizó como valor inicial de K_{Bu} el correspondiente a una muestra de Bødker y col. [23] de mayor tamaño de partícula y preparada en forma análoga a nuestro sistema. Se presupone que las partículas en pFe/SiO₂(698.N.) son grandes pues la temperatura de bloqueo es superior a la temperatura ambiente.

Al realizar la iteración, se comprobó que los valores de constante de anisotropía convergen a valores menores que el de la constante de anisotropía magneto-cristalina y esto no tiene significado físico, por lo tanto el cálculo se realizó con el valor de la constante de anisotropía magneto-cristalina, que según Bødker y col [19] para el α-Fe₂O₃ es de 2.0.10³ J/m³, por lo tanto reemplazando en la expresión de la pendiente se obtuvieron los siguientes valores:

$$V=5.87 \times 10^{-23} \text{ m}^3$$

$$D_p= 4.82 \times 10^{-8} \text{ m}= 482 \text{ \AA}$$

Estos cristales no experimentan transición de Morin (ver valores de 2ϵ en Tabla 2.5), a pesar de poseer un tamaño suficiente como para que la misma ocurra. Es generalmente aceptado [26] que la transición de Morin ocurre debido a la competición de dos términos de energía anisotrópica: una dipolar de largo alcance y otra local de estructura fina, las cuales tienen diferentes dependencias térmicas. La transición puede ser alterada o aún suprimida por diferentes medios: aplicando presión, dopando con impurezas, incorporando grupos OH o agua dentro de la estructura, reduciendo el tamaño del cristal o cambiando la morfología de la partícula [27]. Por lo tanto, es posible que cristales con un tamaño promedio del orden de 482 Å no experimenten dicha transición debido a alguno de los motivos antes mencionados.

Resulta sorprendente el cambio de tamaño de cristal óxido de más de un orden de magnitud al cambiar la atmósfera de calcinación. Si se utilizan nuevamente los conceptos de la termodinámica del mojado de superficies, es necesario tener en cuenta que las energías libre superficiales cambiarán con la naturaleza y composición de la fase gaseosa. En general, no se conoce con precisión esta variación, por lo tanto los valores tabulados pueden usarse sólo para consideraciones de orden de magnitud. En el presente caso solo se disponen de valores de $\gamma_{\text{FeO-gas}}$ con atmósferas gaseosas con distintos contenidos de O_2 . Así, $\gamma_{\text{FeO-0.25\%O}_2} (698\text{K})= 921 \text{ erg/cm}^2$ mientras que $\gamma_{\text{FeO-0.001\%O}_2} (698\text{K})= 5900 \text{ erg/cm}^2$ [25]. Por lo tanto, al disminuir la concentración de oxígeno de 0.25% a 0.001% la tensión superficial creció 6.4 veces. Este aumento de la tensión superficial del óxido férrico en ausencia de oxígeno impide el “spreading”. Probablemente, se llegue a una situación donde $\Delta F > 0$ y entonces se formarán partículas de la fase activa sobre el soporte, las cuales tenderán a unirse en partículas mayores, de forma tal de disminuir la energía libre del sistema.

pFe/SiO₂(898.N.)

Modelo de las excitaciones magnéticas colectivas

De los análisis de los espectros Mössbauer surgió que la especie existente en este precursor es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, para aplicar este modelo es necesario obtener una correlación entre la constante de anisotropía y el diámetro de partícula, ya que la

correlación anterior es válida para el $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_3$. Del trabajo de Prené y col [28] obtuvimos la siguiente correlación

$$K_u \left(\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right) = \frac{-3.10^{-5}}{D(\text{m})} + \frac{1.6068.10^{-12}}{D^2(\text{m})^2}$$

Nuevamente se hace un regresión lineal (Figura 2.24) y se utiliza un método iterativo para el cálculo de tamaño, con los siguientes valores iniciales:

ordenada al origen: $\langle H_{\text{sat}}(V, 0K) \rangle = 514.2 \text{ kG}$

pendiente: $\langle H_{\text{sat}}(V, 0K) \rangle / k/2K_{\text{Bu}}V = 0.09422 \text{ kG/K}$

K_u inicial = 67000 J/m³

Al igual que el caso anterior, antes de la convergencia se llega a un valor de constante total de anisotropía que es menor que el valor de la constante de anisotropía magneto-cristalina del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lo cual no tiene sentido físico. Por lo tanto, utilizamos para el cálculo la constante de anisotropía magneto-cristalina del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $K=4600 \text{ J/m}^3$ [29], obteniéndose:

$$V = 8.20 \times 10^{-24} \text{ m}^3$$

$$D_p = 2.50 \times 10^{-8} \text{ m} = 250 \text{ \AA}$$

pFe/SiO₂(1098.N.)

Con respecto a esta muestra, ya se mencionó, cuando se describió el espectro Mössbauer, que durante la calcinación se produjo un compuesto del tipo ferrifayalita, $(\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{SiO}_4)_2)$, donde hay iones de Fe^{2+} ocupando sitios del tipo M_1 alternados con vacancias y el Fe^{3+} se encuentra ocupando los sitios M_2 [20], por lo cual no tiene sentido hablar de un tamaño de partícula ya que no se trata de un sistema de partículas soportadas.

5)Conclusiones.

Efecto del tiempo de calcinación.

-Los distintos tiempos de calcinación condujeron a las siguientes especies de Fe y tamaños de cristal óxido:

8h: Fe_2O_3 amorfo y $D_p < 45\text{-}30 \text{ \AA}$ “islas” en monocapas (“spreading”)

144h: α -Fe₂O₃ y D_p=45-31 Å

344h: α -Fe₂O₃ y D_p=45-35 Å

Debido a que los cristales de óxido se han alojado en el interior de los canales de la SiO₂ no es posible avanzar en la sinterización de los cristales mas allá de un cierto tamaño, que en este sistema sería del orden de los 50 Å. No obstante, puede verse que luego de 8 h de calcinación el sistema aún no ha alcanzado su estado de equilibrio termodinámico, lo cual sí ha ocurrido luego de 144 h de calcinación.

Efecto de la temperatura de calcinación.

-Cuando se realizaron las calcinaciones en atmósfera de nitrógeno a distintas temperaturas, se obtuvieron distintas especies de Fe:

-a 698 K se obtuvo α -Fe₂O₃,

-a 898 K se obtuvo γ -Fe₂O₃. Este compuesto se formó debido a la disminución de la presión parcial de O₂ y al aumento de temperatura, que provoca vacancias de iones O⁻ y reducción de una fracción del Fe³⁺ formándose Fe₃O₄, la que al ser expuesta a la atmósfera se reoxida a γ -Fe₂O₃.

-a 1098 K se puede afirmar que se produjo una reacción entre el soporte (sílica) y el Fe³⁺ impregnante, generándose un compuesto del tipo ferrifayalita.

-Con respecto al tamaño de cristal se pasa de 482 Å para pFe/SiO₂(698.N.) a 250 Å para pFe/SiO₂(898.N.). Esta diferencia puede ser atribuida a cambios en la relación de tensiones superficiales debido al cambio de especie de Fe.

-Un mayor aumento de la temperatura de calcinación destruye al sistema de partículas soportadas.

Efecto de la atmósfera de calcinación.

-Al cambiar la atmósfera de calcinación de aire a N₂ a 698 K, se producen cambios en la especie presente y en el tamaño de partícula. Así, en pFe/SiO₂(8.a.) existe Fe₂O₃ amorfo, mientras que en pFe/SiO₂(698.N.) se encuentra presente α -Fe₂O₃. Además el tamaño de cristal aumentó mas de un orden de magnitud (<45-30 Å para pFe/SiO₂(8.a) a 482 Å para pFe/SiO₂(698.N.). Este incremento puede ser atribuido al aumento de la

tensión superficial $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-fase gaseosa}}$ al disminuir la concentración de O_2 en la atmósfera de calcinación.

- Como consecuencia de este cambio estructural, las partículas ya no pueden estar alojadas en el interior de los poros de la silica.

Bibliografía.

- [1].- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E.; "The adsorption of gases in multimolecular layers"; *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
- [2].- Greenwood, N.N. and Gibb, T.C.; "*Mössbauer Spectroscopy*", Chapman & Hall, London (1971).
- [3].- Dumesic, J.A. and Topsøe, H.; *Adv. Catal.*, **26**, 121 (1977).
- [4].- Topsøe, H. Dumesic, J.A. and Mørup, S.; in "*Applications of Mössbauer Spectroscopy*", R.L. Cohen (Ed.) Vol II Academic Press, New York, (1979).
- [5].- Berry, F.J.; in "*Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts*", J.L.G. Fierro (Ed.) Part. A, Elsevier, Amsterdam, p.A 299 (1990).
- [6].- Goldanskii, V.I. and Makarov, E.F.; "*Chemistry Applications of the Mössbauer Effect*". Academic Press (1968).
- [7].- Dattagupta, S.; "*Mössbauer Spectroscopy*", D.P.E Dickson and F.J. Berry (Eds.). Cambridge University Press (1986).
- [8].- Néel, L.; *Ann. Geophys.*, **5**, 99 (1949).
- [9].- Mørup, S. and Topsøe, H.; *Appl. Phys.*, **11**, 63 (1976).
- [10].- Mørup, S.; *J. Mag. Mag. Mat.*, **37**, 39 (1983).
- [11].- Vandenberghe, R.E., de Bakker, P.M.A. and De Grave, E.; *Hyperfine Interactions*, **83**, 29 (1994).
- [12].- Aravindaksham, A.; *Council of Sci. and Ind. Res.*, Central Fuel Res. Inst., Bimat, India, Private Communication. PDF 13-0534.
- [13].- Haul, Shoon, *Z. Phys. Chem.*, **44**, 216 (1939). PDF 24-0081.
- [14].- Boudart, M., Delbouille, M.A., Dumesic, J.A., Khammouma, S. and Topsøe, H.; *J. Catal.*, **37**, 486 (1975).
- [15].- Kündig, W., Bommel, H., Constabaris, G. and Lindquist, R.; *Phys. Rev.*, **142**, 327 (1966).

- [16].- Ayyub, P., Multani, M., Barma, M., Palkar, V.R. and Vijayaraghavan, R.; *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 2229 (1988).
- [17].- Van der Kraan, A.M.; *Phys.Stat. Sol. (A)*, **18**, 215 (1973).
- [18].- Vasquez-Mansilla, M., Zysler, R.D., Arciprete, C., Dimitrijewits, M.I., Saragovi, C. and Greneche, J.M.; *J. Mag. Mag. Mat.*, **204**, 29 (1999).
- [19].- Bødker, F., Hansen, M., Koch, C.B., Lefmann, K. and Mørup, S.; *Phys. Rev. B*, **61**, 6826 (2000).
- [20].- Vandenberghe, R.E.; “*Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology*”. International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientist, Belgium (1991).
- [21].- Lund, C.R.F. and Dumesic, J.A.; *J. Phys. Chem.*, **85**, 3175 (1981).
- [22].- Amthauer, G., Lottermoser, W., Redhammer, G. and Tippelt, G.; *Hyperfine Interactions*, **113**, 219 (1998).
- [23].- Bødker, F. and Mørup, S.; *Europhys. Lett.*, **52**, 2, 217 (2000).
- [24].- Knözinger, H. and Taglauer, E.; “*Handbook of heterogeneous catalysis*”, Erte, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Eds.). VCH A Wiley Company, p.216 (1997).
- [25].- Overbury, S.H., Bertrand, P.A. and Somorjai, G.A.; *Chemical Rev.*, **75**, 5, 547 (1975).
- [26].- Morrish, A.H.; “*Canted Antiferromagnetism: Hematite*”, World Scientific, Singapore, (1994).
- [27].- Ayub, I., Berry, F.J., Bilsborrow, R.L., Helgason, O., Mercader, R.C., Moore, E.A., Stewart, S.J. and Wynn, P.G.; *J. Solid State Chem.*, **156**, 408 (2001).
- [28].- Prené, P., Tronc, E., Jolivet, J.P. and Dormann, J.L.; “*Conference proceedings Vol. 50 Icame 95*”, I. Ortalli (Ed.) SIF Bologna (1996).
- [29].- Dormann, J. L., D’Orazio, F., Lucari, F., Tronc, E., Prené, P., Jolivet, J.P., Fiorani, D., Cherkaoui R. and Noguès, M.; *Phys. Rev. B*, **53**, 21, 14291 (1996).

CAPITULO 3: PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES DE Fe/SiO₂.

1) Introducción.

Describiremos a continuación la caracterización de los catalizadores obtenidos a partir de los precursores mencionados en la sección anterior, a través de un proceso de reducción. En principio, es aceptado que la fase catalíticamente activa en la síntesis de Fischer-Tropsch es el Fe⁰ (aunque el mismo sufre diversos cambios durante la reacción como ya se mencionó). Por lo tanto, para poder interpretar el comportamiento del catalizador, es de suma importancia conocer el estado inicial del mismo. Entre las propiedades fundamentales cabe mencionar: el tamaño de cristal metálico, el área metálica expuesta, la cantidad de Fe⁰ formado, las distintas especies presentes de Fe y el grado de interacción metal-soporte. Para realizar las caracterizaciones se construyó un equipo de alto vacío donde se llevaron a cabo las medidas de área metálica y oxidación volumétrica “in situ”. También se diseñó y construyó una celda Mössbauer que permitió llevar a cabo las medidas “in situ” de las muestras reducidas, tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas. En las próximas líneas se detallan las técnicas utilizadas y los resultados obtenidos.

2) Obtención de los catalizadores de Fe/SiO₂.

La obtención de los catalizadores consiste en la reducción de cada uno de los precursores mencionados en el Capítulo 2 siguiendo un programa térmico. Como todas las medidas se realizaron “in situ”, la reducción se llevó a cabo en el equipo de alto vacío, en la celda Mössbauer o en el equipo donde se realizó la síntesis de Fischer-Tropsch, dependiendo del ensayo que se realizaría a la muestra posteriormente. En la sección correspondiente se detallarán oportunamente estos equipos.

Los precursores fueron reducidos en corriente de H₂ de alta pureza (99.9%) con un caudal de 60cm³/min. El gas fue purificado previamente haciéndolo pasar a través de un lecho de negro de Pd (para eliminar trazas de oxígeno) y por un tamiz molecular 4A (para retener agua). El negro de paladio se obtuvo por precipitación con NaOH y HCOOH de una solución saturada de PdCl₂.

El programa de reducción utilizado fue el siguiente:

Tiempo (hs)	Temperatura (K)
0.5	455
0.5	509
0.5	559
0.5	600
0.5	644
26	698

Los catalizadores obtenidos se denominaron cFe/SiO₂(8.a.), cFe/SiO₂(144.a.), cFe/SiO₂(344.a.), cFe/SiO₂(698.N.), cFe/SiO₂(898.N.) y cFe/SiO₂(1098.N.), siguiendo la misma nomenclatura que para los precursores.

3) Técnicas de caracterización.

3.1) Quimisorción.

3.1.a) Consideraciones teóricas.

La superficie libre de un sólido puede fisorber un gas al ser puesta en contacto con éste, y en ciertos casos puede ocurrir también la quimisorción de las moléculas del gas. Esta propiedad del sólido surge de las fuerzas de atracción que posee el mismo en la superficie debidas a la falta de compensación de los enlaces de los átomos superficiales. La adsorción generalmente va acompañada por la liberación de calor, denominado calor de adsorción.

Los dos tipos de adsorción mencionados se diferencian por el grado de interacción entre el gas y el sólido. La fisorción es el producto de una interacción meramente electrostática, también conocida como adsorción de Van der Waals, y en la cual los orbitales atómicos y moleculares de las especies interactuantes permanecen inalterados.

A diferencia de la fisorción, la quimisorción se produce con un reordenamiento de los electrones tanto del gas como del sólido y por consiguiente los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación (similarmente a lo que ocurre en una reacción química).

La magnitud del calor de adsorción es la herramienta más comúnmente utilizada para discriminar entre la fisorción y la quimisorción, considerándose

fisorción a aquella cuyo calor de adsorción es menor que 41KJ/mol, mientras que la quimisorción libera más de 84KJ/mol. En la zona intermedia la identificación es incierta.

Debido a las características de reacción química que presenta, la quimisorción posee, por lo general, una estequiometría más o menos definida. Por consiguiente, si se evalúa la cantidad de gas que quimisorbe un sólido, es posible, mediante la estequiometría correspondiente, conocer el número de átomos del sólido que se encuentran en la superficie. Todos los métodos de medidas de área metálica de los catalizadores están basados en este postulado. Lo que cambia de un método a otro es la forma de evaluar la cantidad de gas quimisorbida. Por lo general, se hace uso de las isotermas de adsorción. En nuestro caso, se procedió según la siguiente metodología para determinar el número de átomos de Fe⁰ superficiales.

1-Se evacuó la muestra en caliente.

2-Se realizó una isoterma de adsorción de CO a 193 K que incluye la fisorción y la quimisorción. Para ello se utilizó un método volumétrico estático.

3-Se eliminó el CO fisorbido mediante desgasificación a 193 K.

4-Se tomó una nueva isoterma de adsorción a 193 K, la cual corresponde al CO fisorbido, ya que el quimisorbido no se eliminó.

5-Por diferencia de estas dos isotermas, en la región de presiones de equilibrio donde ambas son aproximadamente paralelas, se determinó la cantidad de CO quimisorbido.

6-En función de la estequiometría de adsorción del CO sobre el Fe se determinó la cantidad de átomos de Fe⁰ superficiales (lo que equivale al área metálica expuesta del catalizador).

Los puntos fundamentales a tener en cuenta para determinar el área metálica son:

a)La elección del gas titulante.

b)El conocimiento de la estequiometría de quimisorción.

c)El cuidado en la limpieza de la superficie.

a) Los dos gases titulantes más comúnmente utilizados para el Fe⁰ son el H₂ y el CO. El primero de ellos presenta el problema que la quimisorción es activada, aumentando la temperatura necesaria para superar la energía de activación cuando menor es el tamaño del cristal [1, 2, 3]. Por lo tanto, puede ocurrir que no se titulen todos los átomos superficiales. En el caso del CO es necesario realizar las medidas a bajas

temperaturas (193 K) para asegurarse que no se formen carbonilos de Fe, lo cual conduce a un error en la determinación. Además, para que los resultados sean correctos, de todas las especies presentes de Fe en el catalizador reducido, la única que debe adsorber CO es el Fe⁰. Para Tøpsoe y col. [4] esto es realmente así ya que en sus estudios determinaron que tanto el Fe₂O₃, como la Fe₃O₄ no adsorben CO. Si bien el FeO másico adsorbe CO no se encontró ninguna evidencia de que esto ocurriera cuando está soportado. En nuestro caso particular, luego de realizar experiencias con ambos gases sobre catalizadores se concluyó que se obtienen valores más confiables y repetitivos al utilizar el CO, por lo tanto se escogió este gas como titulante. Estos resultados se encuentran en concordancia con los publicados por Bianchi y col. [5], quienes compararon distintos gases y métodos de titulación. También se realizó un ensayo en blanco a cada soporte (tratado en forma idéntica al catalizador) y a los precursores, verificándose que ni la SiO₂ ni el Fe₂O₃ quimisorben CO.

b) la estequiometría dependerá de los planos cristalográficos de los cristales de Fe superficiales expuestos, debido a que no todos adsorben de la misma forma y a su vez de la distribución de estos planos. Brunauer y Emmett [6] obtuvieron en base a consideraciones estéricas una estequiometría promedio para el CO de 1CO:2Fe. Numerosos autores [4, 7, 8] utilizaron esta estequiometría: Jung y col. [7] consideran que con ella se obtienen resultados que están en buena concordancia con el tamaño de partícula determinado por otras técnicas. Tøpsoe y col. [4] por otra parte concluyen que ésta es correcta para partículas superiores a 50Å de diámetro.

Con respecto al punto c) deben buscarse las condiciones operativas de evacuación y calentamiento para asegurar la correcta limpieza de la superficie, más adelante se describirá en detalle como se procedió con las muestras.

A continuación se describe como se lleva a cabo el cálculo de los moles adsorbidos asumiendo que el gas se comporta como ideal, ya que en el rango de presiones utilizadas la corrección por desvío de este comportamiento es despreciable. Los detalles del equipo se describen en el punto siguiente:

1-La presión inicial de CO admitida en el volumen calibrado y el volumen muerto del transductor de presiones ($V_t + V_c$) (ver Figura 3.2) es medida con dicho transductor. Se calcula con este valor el número de moles iniciales existentes en este volumen.

$$n_i^c = p_i^c \frac{(V_t + V_c)}{RT}$$

donde

n_i^c = número de moles de CO en (V_t+V_c)

p_i^c = presión de CO en (V_t+V_c)

V_t = volumen muerto del transductor

V_c = volumen calibrado

R = constante universal de los gases

T = temperatura ambiente

2-Se mide la presión inicial en el reactor, que para el primer punto es cero ya que el mismo estaba en vacío y para los puntos siguientes será la presión de equilibrio alcanzada en el punto anterior. Con ella y el volumen aparente del reactor (utilizado para compensar la diferencia de temperatura entre el volumen calibrado y el reactor, como se explicará más adelante) se calcula el número de moles iniciales en el mismo:

$$n_i^R = p_i^R \frac{V_R^a}{RT}$$

donde

n_i^R = número de moles de CO iniciales en el reactor

p_i^R = presión inicial de CO en el reactor

V_R^a = volumen aparente del reactor

T = temperatura ambiente

3-Se obtiene el número inicial total de moles de CO:

$$n_i^t = n_i^c + n_i^R$$

donde:

n_i^t = número inicial total de moles de CO

4-Se mide la presión de equilibrio alcanzada por el sistema, luego de contactar el CO con el catalizador, y se calcula el número final de moles.

$$n_f^t = p_{eq} \frac{(V_t + V_c + V_R^a)}{RT}$$

donde:

n_f^t = número final total de moles de CO

p_{eq} = presión de equilibrio del sistema

5-Se obtiene el número de moles consumidos en la adsorción en esta etapa.

$$n_c = n_i^t - n_f^t$$

donde

n_c = número total de moles de CO adsorbidos a la presión de equilibrio

6-Para cada presión de equilibrio se suma este valor al consumo de las etapas anteriores y se representan estos pares de puntos (n_c vs p_{eq}), y así se obtienen las isothermas correspondientes.

El resultado anterior se puede generalizar de la siguiente forma.

$$n_{c(j)} = \sum_{n=1}^j \frac{[p_{eq(n-1)} V_R^a + p_{i(n)}^c (V_t + V_c) - p_{eq(n)} (V_t + V_c + V_R^a)]}{RT}$$

donde:

$n_{c(j)}$ = número total de moles adsorbidos desde la primer etapa a la etapa j.

Debe tenerse en consideración que $p_{eq(n-1)} = 0$ para $n=1$.

7- Evaluados el número de moles de CO adsorbidos, por diferencia entre las dos isothermas en un rango de presiones de equilibrio donde ambas son rectas paralelas y haciendo uso de la estequiometría mencionada se calcula el número de átomos de Fe⁰ superficiales. Utilizando espectroscopía Mössbauer como técnica complementaria, se

puede conocer el número de átomos de Fe⁰ totales. Entonces será posible calcular la dispersión definida como:

$D = \text{número de átomos de Fe}^0 \text{ superficiales} / \text{número total de átomos de Fe}^0$

$$D = \frac{n_{\text{Fe}}^s}{n_{\text{Fe}}^t}$$

8-Conocida la cantidad de átomos de Fe⁰ superficiales se puede calcular el área metálica expuesta, para lo cual se utiliza el número total de átomos de Fe⁰ superficiales por unidad de área de superficie policristalina [7], a_{Fe}^s , igual a $9.4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{átomo}$ y se multiplica este valor por n_{CO}^q . La expresión que permite calcular el área por gramo de catalizador será entonces:

$$A = n_{\text{CO}}^q \cdot X \cdot a_{\text{Fe}}^s \cdot N = 113232 \cdot n_{\text{CO}}^q \left(\frac{\text{m}^2}{\text{gcat}} \right)$$

Donde n_{CO}^q es el número de moles de CO quimisorbidos por gramo de catalizador, X es la estequiometría de la quimisorción y N el número de Avogadro.

Si se supone que los cristales de Fe son todos iguales y esféricos, se tiene que:

$$\frac{\sum V_i}{\sum A_i} = \frac{\left(\sum \frac{4}{3} \pi \cdot r_i^3 \right)}{\sum 4\pi \cdot r_i^2} = \sum \frac{d_i^3}{6d_i^2} = \frac{d_{va}}{6}$$

Por consiguiente:

$$d_{va} = 6 \frac{\sum V_i}{\sum A_i} = \frac{6 \cdot n_{\text{Fe}}^t \cdot V_{\text{Fe}}}{n_{\text{Fe}}^s \cdot a_{\text{Fe}}^s} = \left(\frac{6V_{\text{Fe}}}{a_{\text{Fe}}^s} \right) / D$$

donde:

V_i = volumen de cada cristal de Fe⁰

A_i = área de cada cristal de Fe⁰

d_{va} = diámetro promedio volumétrico superficial

además:

$$V_{\text{Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}} \cdot N}$$

donde:

M_{Fe} = peso atómico del Fe = 55.847g/mol

ρ_{Fe} = densidad del Fe = 7.86. 10^{-21} g/nm³

N = Número de Avogadro = 6.023. 10^{23} atm/mol

Reemplazando

$d_{VA} = 0.753/D(\text{nm})$

Es decir, que se puede llegar a evaluar un diámetro promedio volumétrico-superficial de los cristales de Fe⁰ presentes en cada catalizador, si se combinan los resultados de la espectroscopía Mössbauer con los de quimisorción.

Utilizando las ecuaciones antes descriptas y la teoría de errores es posible estimar el error cometido en la evaluación del número de moles de CO quimisorbido.

Al realizar el cálculo con los valores experimentales, se obtiene un error del orden de 0.5% para el primer punto de cada isoterma y no es mayor que el 1% para el último punto de la isoterma teniendo en cuenta la acumulación de errores entre los puntos finales e iniciales de las mismas.

3.1.b) Equipos y ensayos realizados.

Siguiendo los lineamientos generales de Emmett y Brunauer [9,10] se construyó el equipo volumétrico estático, esquematizado en la Figura 3.1, para obtener las isotermas de quimisorción. El mismo se diseñó de forma tal de otorgarle la mayor versatilidad posible y fue dotado de instrumental de alta precisión.

El equipo está compuesto de las siguientes partes:

-Volumen calibrado. Se emplea para cargar una cantidad perfectamente conocida de gas, que posteriormente será admitido en el reactor que contiene la muestra. El mismo fue calibrado mediante la utilización de mercurio tridestilado, mediante pesadas. La medida se realizó por triplicado obteniéndose los siguientes resultados:

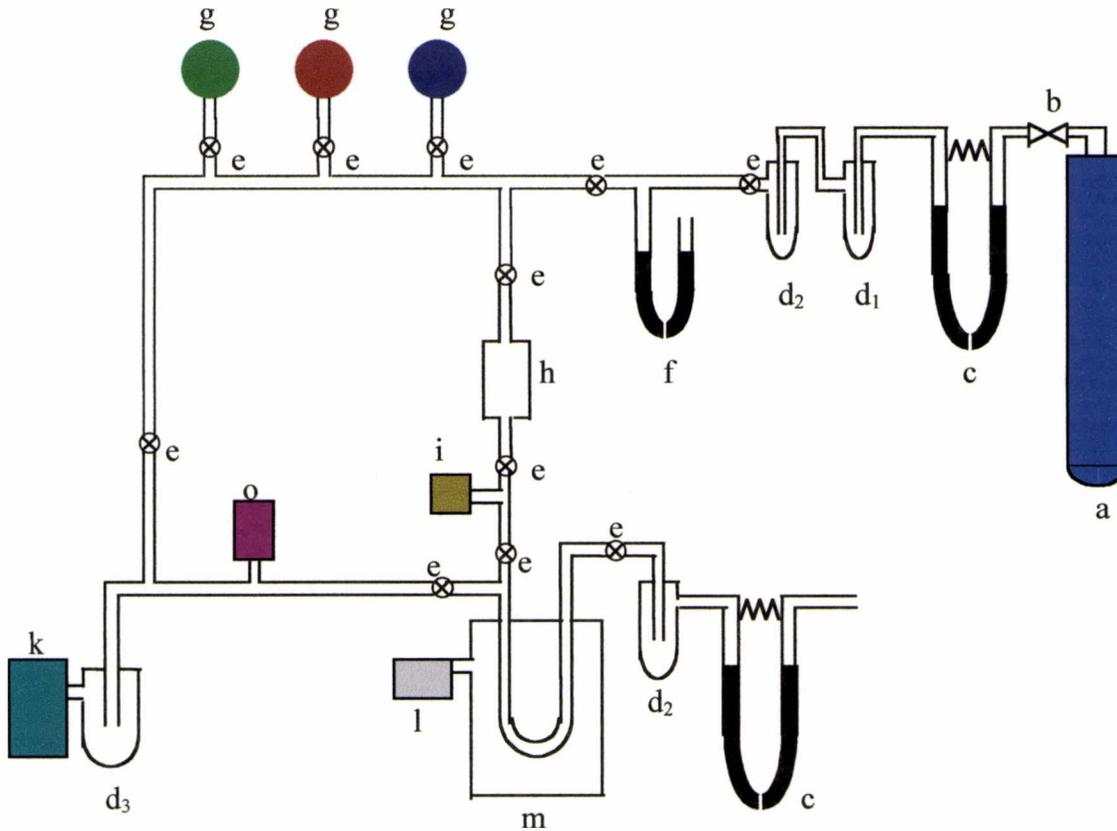


Figura 3.1: Esquema del equipo para determinación de área metálica: (a) tubo de H₂; (b) válvula caudalostática; (c) caudalímetro; (d) trampas: d₁: Pd; d₂: tamiz 4A, d₃: trampa de aire líquido; (e) válvulas de alto vacío; (f) manómetro de mercurio; (g) balones cargados con gases; (h) volumen calibrado; (i) transductor de presión; (k) sistema de bombeo; (l) medidor y controlador de temperatura; (m) horno; (o) penning.

Masa de Volumen calibrado vacío: 297.1g

	1 ^{er} pesada	2 ^{da} pesada	3 ^{er} pesada
Masa de Vol calibrado + Hg	670.8g	670.5g	670.7g

Temperatura = 299 K

$\rho_{\text{Hg}} (299 \text{ K}) = 13.5315 \text{ g/cm}^3$

masa de mercurio = $670.7 \text{ g} - 297.1 \text{ g} = 373.6 \text{ g}$

por lo tanto el valor del volumen calibrado es :

$$V_c = 27.61\text{cm}^3$$

El error absoluto de la medida se estimó en 0.03cm^3 .

-Sistema de medición de presiones. El equipo cuenta con un sistema de medición para el rango de trabajo de las isotermas (100-600torr) y otro para medir a alto vacío.

El primero de ellos es un manómetro de capacitancia MKS Baratron tipo 220 BHS-343-B-1000, que permite medir entre 0 y 1000 torr, siendo el error absoluto en nuestro rango de trabajo de 0.2 torr. La señal de salida del transductor se registra en un voltímetro digital y la misma tiene un valor de 0-10 VDC. Como se ve en la Figura 3.2, la región entre el volumen calibrado y el transductor se denominó V_t , la cual tiene un volumen desconocido que es necesario medir para calcular el número de moles admitido en el sistema. Para determinarlo se realizaron los siguientes pasos: con las válvulas a_1 y a_2 abiertas y a_3 cerrada, se evacuó el sistema hasta que la lectura del transductor fue cero. Se cargó He hasta una presión p_1 . Se cerró a_2 de forma tal que V_t permaneció a p_1 . Con a_2 y a_3 cerradas y a_1 abierta, se evacuó hasta que el manómetro de mercurio de doble rama indicó una diferencia de altura equivalente al cero del transductor. a_1 se cerró y el He que se encontraba en V_t se expandió sobre V_c abriendo la válvula a_3 ; se midió en el transductor una presión p_2 . La operación se realizó 10 veces a distintas p_1 . Suponiendo el comportamiento ideal de los gases se calculó V_t de la siguiente manera.

$$p_1 V_t = p_2 (V_t + V_c)$$

$$V_t = \frac{V_c p_2}{p_1 - p_2}$$

El error cometido en la medida de cada valor de V_t se estimó de la siguiente forma.

$$\sigma_{V_t} = \left[\left(\frac{\partial V_t}{\partial V_c} \right)^2 \sigma_{V_c}^2 + \left(\frac{\partial V_t}{\partial p_1} \right)^2 \sigma_{p_1}^2 + \left(\frac{\partial V_t}{\partial p_2} \right)^2 \sigma_{p_2}^2 \right]^{1/2}$$

Reemplazando se obtiene:

$$\sigma_{V_t} = V_t \left[\delta_{V_c}^2 + \sigma_p^2 \frac{\left(1 + \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 \right)}{(p_1 - p_2)^2} \right]^{1/2}$$

Donde δ_{V_c} es el error relativo en la medida de V_c .

Como se dijo anteriormente el error absoluto en la medida de presión para todo el rango es 0.2 torr, por lo tanto se pueden calcular los errores absolutos como se observa en la cuarta columna de la Tabla 3.1.

P_1	P_2	V_t	$\sigma^2_{V_t}$
354.5	150.6	20.39	0.0031
151.5	64.1	20.25	0.0146
510.8	217.1	20.41	0.0017
218.7	92.7	20.31	0.0073
359.2	152.6	20.39	0.0030
153.7	65.0	20.23	0.0142
424.2	180.2	20.39	0.0023
181.5	76.8	20.25	0.0103
381.6	162.0	20.37	0.0027
163.1	69.1	20.30	0.0127

Tabla 3.1: errores absolutos de V_t .

De los resultados se concluye que el error relativo fue siempre menor al 0.07% y el error relativo en $\langle V_t \rangle$ calculado con la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\langle V_t \rangle} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \sigma_{V_i}^2 \right)^{1/2}$$

es igual a 0.13%.

$$\langle V_t \rangle = 20.33 \pm 0.03 \text{ cm}^3$$

El sistema de medición de alto vacío tiene dos manómetros Penning Edwards conectados a dos medidores Edwards, uno de ellos está ubicado en el equipo y el otro mide el vacío en la boca de la bomba difusora

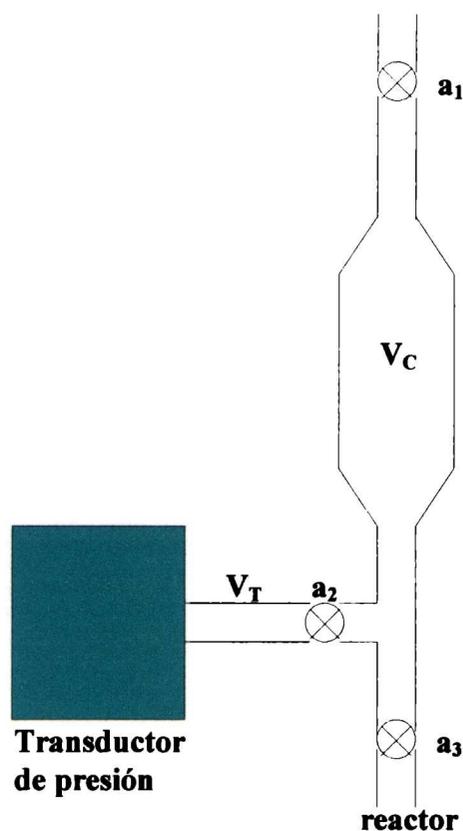


Figura 3.2: Esquema del volumen calibrado y el volumen muerto del transductor de presiones.

- Horno de calentamiento. Se construyó en vidrio con una resistencia de Kanthal. Mediante un programador de temperaturas y una termocupla en el centro del horno de chromel-alumel, se mantiene fija la temperatura en un valor determinado con una precisión de ± 1 K. El horno se tapa en los extremos para disminuir las corrientes convectivas. Para determinar la zona de isoterminia se midió el perfil de temperatura que se muestra en la Figura 3.3. El resultado indica que dicha zona es de 6 cm con un límite de variación de temperatura fijado en ± 3 K (esta zona se extiende a 8 cm si la variación se amplía a ± 6 K).

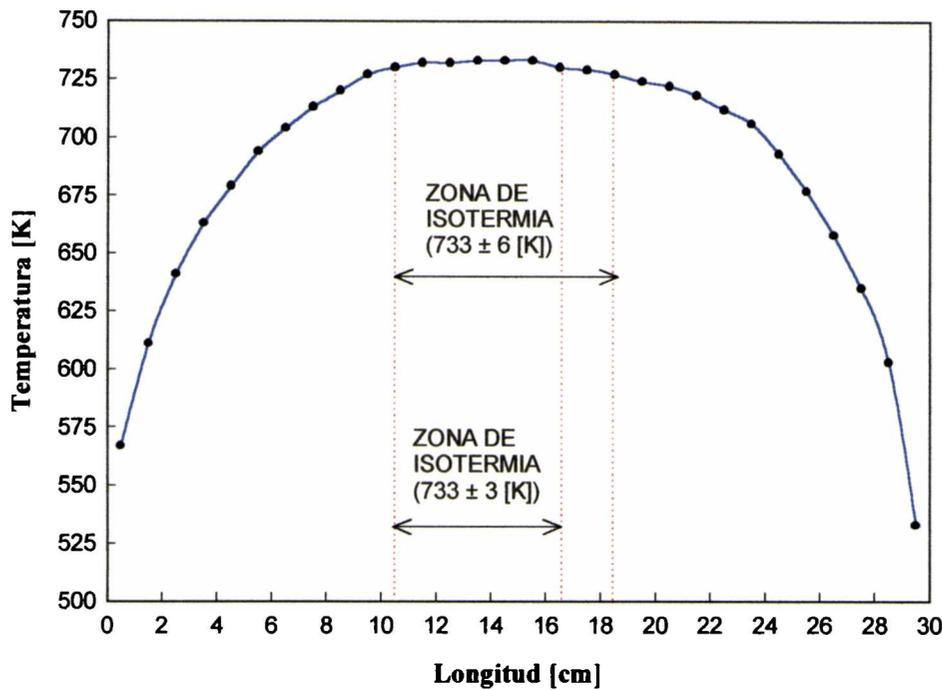


Figura 3.3: Perfil de temperatura del horno

- Reactor. La forma elegida para el diseño del reactor fue la de “U” ya que la misma es la más indicada para que el sistema pueda calentarse bajo corriente de H_2 y luego se pueda extraer el horno y sumergir el reactor en un baño refrigerante. En la Figura 3.4 se ve el detalle del reactor. A través de una vaina se introduce una termocupla conectada a un medidor digital que permite medir la temperatura de la muestra. Para tener una mayor sensibilidad en la medida del número de moles adsorbidos, se trató que el reactor tenga el menor volumen libre posible, para ello se usaron tubos de pequeño diámetro y el espacio libre se llenó con lana de cuarzo calcinada.

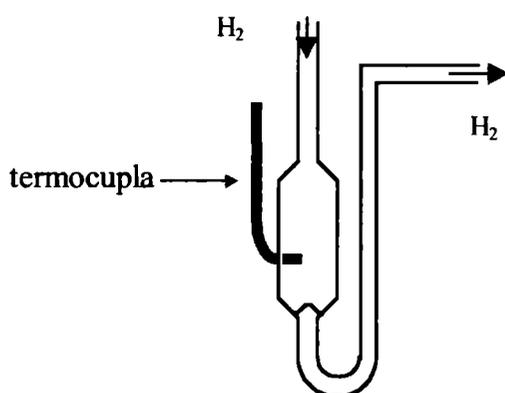


Figura 3.4: Esquema del reactor

Existe un punto a tener en cuenta y es que la isoterma se toma a 193 K, encontrándose el reactor a esta temperatura, mientras que el sistema de medición de presiones y el volumen calibrado están a temperatura ambiente (298 K), por consiguiente hay que determinar lo que llamamos volumen libre aparente del reactor.

La diferencia entre el volumen libre aparente y el volumen libre real del reactor puede deberse a dos fenómenos:

a) diferencia de energía cinética de las moléculas debido exclusivamente a la diferencia de temperatura.

b) transpiración molecular

Este último fenómeno puede explicarse como sigue:

si se tienen dos recipientes a distintas temperaturas unidos por un tubo, las moléculas que provienen del recipiente de mayor temperatura e impactan contra la pared del tubo tienen mayor cantidad de movimiento que las que provienen del recipiente frío, por lo tanto, por principio de acción y reacción reciben desde la pared un mayor impulso. Esto genera un flujo neto de moléculas contra la pared del tubo desde el recipiente más frío al más caliente. Posteriormente se produce un flujo inverso por el centro del tubo alcanzándose un estado estacionario. Este fenómeno dependerá de la relación entre el número de choques entre moléculas y el número de choques de las moléculas contra la pared el tubo, o lo que es igual, la relación entre el camino libre medio y el diámetro del tubo.

Si predomina el efecto a) el volumen libre aparente del reactor diferirá del volumen libre real en una cantidad constante, independientemente de la presión de trabajo. En cambio, si simultáneamente son relevantes los dos fenómenos, entonces el volumen libre aparente del reactor será función de la presión. Con el propósito de determinar bajo qué condiciones operará este equipo se realizaron las siguientes determinaciones:

Se sumergió el reactor en un baño de hielo seco y acetona (193 K), se dejó estabilizar durante una hora y se llevó a cabo la determinación del volumen libre aparente del reactor empleando He de alta pureza (99.995%) para evitar cualquier tipo de adsorción.

El gas contenido en $(V_t + V_c)$ se expandió sobre el reactor evacuado, utilizándose la siguiente ecuación para el cálculo del volumen del reactor.

$$p_i(V_t + V_c) = p_f(V_t + V_c + V_R^a)$$

$$V_R^a = \left(\frac{p_i}{p_f} - 1 \right) (V_t + V_c)$$

Este método se repitió barriendo el mayor rango posible de presiones. Además con fines comparativos se midió el volumen libre real del reactor con todo el sistema a temperatura ambiente

Se determinó que por encima de los 15 torr el volumen medido difiere del volumen real en un valor constante dentro de los límites del error. Diferencia que en principio puede atribuirse exclusivamente al fenómeno a).

Por lo tanto, en este sistema, el fenómeno b) empieza a ocurrir por debajo de los 15 torr, como era previsible ya que el camino libre medio a presiones mayores a 15 torr es mucho menor que el diámetro del tubo que une los dos recipientes a distintas temperaturas (4mm). Si se utiliza la ecuación de Liang [11] es posible estimar un factor de corrección P que indica cuando el fenómeno de transpiración molecular comienza a manifestarse. Para ello se procede de la siguiente manera:

$$P = \frac{\left[Ay^2 + By + Cy + D \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2} \right]}{(Ay^2 + By + Cy + 1)}$$

donde:

$$y = 2rp_2$$

r = radio del tubo que conecta los dos recipientes a distinta temperatura

p_2 = presión final del sistema

$$A = \alpha f^2 \varnothing^2$$

$$B = \gamma f \varnothing$$

$$C = 0$$

$$D = 1$$

$$\alpha = 6.29 - 9.6 \cdot 10^{-3}(T_2 - T_1)$$

$$\gamma = 7.88 (1 - T_1/T_2)$$

\varnothing = factor adimensional igual a 1 para el He

f = factor de corrección igual a 1 si $2r$ es menor que 1cm

Los valores para A, B, C y D están tomados de acuerdo con Bennett [12].

Realizando los cálculos para este sistema se tiene que:

$$p = 50 \text{ torr} \quad P = 0.9999$$

$$p = 15 \text{ torr} \quad P = 0.9990$$

$$p = 10 \text{ torr} \quad P = 0.9978$$

$$p = 1 \text{ torr} \quad P = 0.9207$$

Es decir que por debajo de los 10 torr comienza a manifestarse el fenómeno. Dicho valor es concordante con los resultados obtenidos experimentalmente. Por lo tanto, en las condiciones operativas empleadas en este trabajo, el volumen aparente es independiente de la presión.

Las medidas de volumen aparente se realizan después de tomar la isoterma y manteniendo constante el nivel del baño refrigerante, ya que se comprobó experimentalmente que un descenso de dicho nivel en 3cm provoca una variación en el volumen aparente del orden de 2cm^3 .

- Sistema de bombas de vacío. El sistema está compuesto por una bomba mecánica Edwards E2M2, conectada en serie con una bomba difusora Edwards MK2.

Sistema de circulación de H₂. Como el precursor es reducido “in situ”, el equipo está provisto de un sistema que permite circular H₂. En la Figura 3.1 se esquematiza el mismo, que está compuesto por una válvula caudalostática Brooks Modelo 8744, seguida de un caudalímetro de doble rama. Antes de ingresar al equipo, el H₂ es purificado a través de una trampa de negro de Pd para eliminar O₂ (cuya preparación ya fue descrita) y por un tamiz molecular 4A que retiene agua.

- Sistema de entrada de otros gases. El He y el CO utilizados en las determinaciones se almacenaron en balones, los cuales fueron evacuados con bomba difusora por un largo período de tiempo y posteriormente lavados tres veces con el gas correspondiente.

Para ingresar el gas se adicionó al equipo el sistema mostrado en la Figura 3.5. Antes de cargar el gas en el equipo se barre con la válvula de venteo “d” abierta, tomando la precaución que la presión en el manómetro sea mayor a la atmosférica. Luego, se abre la entrada al equipo y se cierra el venteo. Antes de la entrada se coloca una trampa de aire líquido. Los gases empleados fueron de alta pureza (He:99.995% y CO 99% mín.)

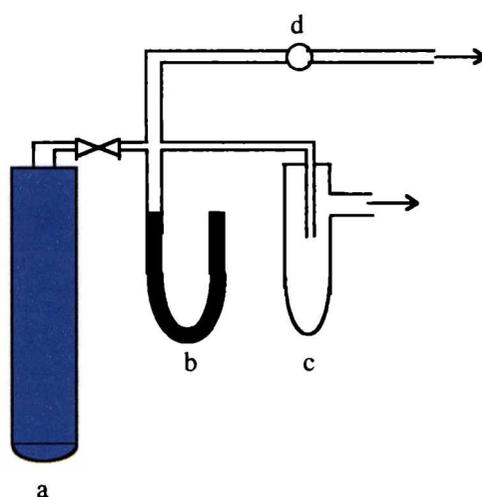


Figura 3.5: Esquema del sistema de entrada de gases al equipo de área metálica: a: tubo de gas; b: manómetro de Hg; c: trampa de purificación; d: válvula de venteo.

- Válvulas. Todas las válvulas son metálicas con asiento de vitón, tipo Harlow Essex, Springham.

3.1.c) Búsqueda de las condiciones operativas.

Como ya fue explicado, para una buena determinación del CO quimisorbido, se debe tener bien limpia la superficie. Para esto, se buscaron en forma cuidadosa las condiciones experimentales adecuadas. Lo primero a tener en cuenta fue el tratamiento de desgasificación previo a la medida de la isoterma inicial. Se ensayaron distintos tiempos y temperaturas de desgasificación, luego de lo cual se tomó la primera isoterma. Con el aumento del tiempo de desgasificación (lo que implica mayor limpieza de la superficie) aumentó la cantidad de CO adsorbida hasta un valor máximo, luego del cual tiempos mayores de desgasificación no produjeron un aumento del consumo de CO. Esto ocurrió cuando la muestra fue sometida al siguiente tratamiento: 9.5 horas a 423 K (con vacío del orden de 4 a $6 \cdot 10^{-6}$ torr) y una hora a 673 K (con vacío del orden de 10^{-5} torr). Luego manteniendo el vacío se procedió a retirar el horno y a sumergir el reactor en hielo seco y acetona a una temperatura de 193 K, esperando una hora hasta la estabilización de la temperatura y procediendo luego a tomar la isoterma.

También fue necesario fijar el tiempo en el cual el sistema alcanza el equilibrio. Para esto se conectó a la salida del transductor un registrador y durante 5 horas se registró la variación de presión del sistema. De esta manera se determinó un tiempo de 20 minutos para el primer punto, mientras que para el resto de los puntos 10 minutos fueron suficientes para alcanzar el equilibrio.

Por otra parte, entre la primera y la segunda isoterma hay que fijar el tiempo de desgasificación para eliminar el CO fisisorbido. Para esto, se desgasificó a distintos tiempos y se observó que para tiempos menores que el óptimo la separación entre las dos isotermas era grande y la misma iba disminuyendo hasta alcanzar un valor mínimo cuando se aumentó el tiempo de desgasificación. Como el CO quimisorbido no se elimina si la muestra permanece a 193 K (es necesario elevar la temperatura para que esto ocurra), entonces este fue el tiempo de desgasificación óptimo. Mayores tiempos de desgasificación que el óptimo no registraron variaciones en la separación entre ambas isotermas (así se verificó que el CO quimisorbido no se desorbe). Este tiempo dependió del catalizador usado y especialmente de la cantidad de masa utilizada, pero en general fue del orden de 0.5 horas.

Por último, se eligió el rango de presiones entre las cuales se tomaron las isotermas, para lo cual se obtuvieron isotermas completas y se eligió la región en la cual

las mismas eran lo más rectas y paralelas posible. Esto puede depender del catalizador usado.

Con todas estas condiciones fijadas se logró una buena repetitividad, ubicándose el error calculado entre un ensayo y otro en un valor del 5%.

3.2)Oxidación volumétrica.

3.2.a)Consideraciones teóricas.

La técnica consiste en la reoxidación del catalizador reducido, midiendo el consumo de oxígeno necesario para que esto ocurra.

El fundamento del método es que a una temperatura por encima de 623 K, en una atmósfera de O₂ puro, no puede existir ninguna especie de Fe en un estado de oxidación inferior a Fe³⁺, una vez alcanzado el equilibrio [13]. Debe observarse que a través de esta técnica no se puede determinar que especies de Fe son las que consumen oxígeno. Sin embargo, como se describirá más adelante, permite verificar si las asignaciones de las especies presentes y sus porcentajes relativos obtenidos por espectroscopía Mössbauer son correctos.

El sistema de cálculo es similar al utilizado en las isotermas de adsorción, con la diferencia que se utiliza el volumen libre real del reactor en lugar del volumen libre aparente, ya que en este caso una vez que la presión de O₂ alcanza un valor constante se interrumpe el calentamiento y se deja enfriar el reactor hasta temperatura ambiente. En este momento se mide la presión final de oxígeno y luego el volumen libre real del reactor con He. Es decir que todas las medidas se realizan a temperatura ambiente. El error de la medida es del orden del 5%.

3.2.b)Equipo y ensayos realizados.

Para llevar a cabo las medidas se utilizó el mismo equipo que para las medidas de quimisorción.

La metodología de trabajo es la siguiente: se hace circular O₂, proveniente de un cilindro, a través de una trampa sumergida en un termo con nitrógeno líquido de manera que condense. Posteriormente parte del oxígeno se volatiliza, arrastrando consigo las

impurezas volátiles y se cierra el sistema de carga de gases ya descrito, aislándose del exterior. Luego se repite la operación pero haciendo ingresar oxígeno evaporado al equipo con el propósito de lavarlo. Esta operación se repite entre 3 o 4 veces para luego cargar el V_t+V_c con una cantidad de oxígeno determinada, cuya presión es medida en el transductor de presión a temperatura ambiente. El gas se expande en el reactor que contiene el catalizador reducido y se calienta a 623 K hasta que la presión se mantenga constante, se deja enfriar a temperatura ambiente y se mide la presión final de oxígeno, ahora en $V_t+V_c+V_R$. Por último, se desgasifica el sistema y se mide a temperatura ambiente el volumen libre del reactor. Luego se procede al cálculo del consumo de oxígeno mediante la siguiente expresión.

$$n_c^{ox} = \frac{[p_i(V_t + V_c) - p_f(V_t + V_c + V_R)]}{RT}$$

3.3) Espectroscopía Mössbauer (EM) “in situ”.

3.3.a) Consideraciones teóricas.

Como ya se explicó en el Capítulo 2, esta técnica es ideal para identificar las especies de Fe presentes y para evaluar las cantidades relativas de cada una de ellas, en los catalizadores reducidos. Como los sólidos en estudio son fácilmente reoxidables, la medida debe realizarse “in situ”, para lo cual fue necesario diseñar y construir una celda especial que se describirá a continuación y que permitió medir en forma correcta los espectros de las muestras reducidas tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura.

Con respecto a la evaluación de los porcentajes de las distintas especies de Fe presentes, debe aclararse que se supuso que los factores libres de retroceso de las mismas son iguales a la mínima temperatura de medida. Esto no introduce un error de importancia, ya que en general la relación de estos factores entre las distintas especies de Fe no se aparta significativamente de la unidad en el rango de 10-20 K [14].

En los espectros que poseen alta complejidad existen varias combinaciones posibles de especies presentes, que permiten obtener un ajuste igualmente bueno de los datos experimentales. Aunque algunas pueden descartarse mediante el uso de

consideraciones físicas o químicas, en general el criterio que se utilizó fue el de comparar los datos con los de oxidación volumétrica. Así, se compararon los consumos teóricos de oxígeno necesarios para oxidar las especies de Fe presentes en un gramo de catalizador según los resultados de la espectroscopía Mössbauer, con los consumos experimentales obtenidos por oxidación volumétrica. Las posibles especies oxidables de Fe presentes en los catalizadores son Fe^0 , Fe^{2+} y Fe_3O_4 (pudiendo existir como especies magnéticas o superparamagnéticas). Los consumos de O_2 que presenta cada compuesto por átomo gramo de Fe son muy distintos ($0.75 \text{ molO}_2/\text{atmg}$ de Fe en Fe^0 , $0.25 \text{ molO}_2/\text{atmg}$ de Fe en Fe^{2+} , y $0.083 \text{ molO}_2/\text{atmg}$ de Fe en Fe_3O_4) lo que hace que el método sea muy sensible a los porcentajes de los distintos compuestos presentes.

En la literatura existen diversas celdas que permiten adquirir los espectros Mössbauer desde temperaturas de 4.2 a 700 K, a presión, a alto vacío, en diferentes atmósferas de gases, en condiciones de reacción, con y sin aplicación de campo externo [15, 16, 17], pero ninguna ha sido adaptada para mantener muestras en una atmósfera controlada para operar dentro de un criógeno de ciclo cerrado. Los sistemas criogénicos de ciclo cerrado poseen la ventaja de no consumir N_2 o He líquidos y son de más fácil operación que los sistemas criostáticos.

Por este motivo se diseñó la celda que se detalla a continuación:

La Figura 3.6 muestra el esquema del sistema de reactor y celda. El material utilizado para la construcción del sistema por donde fluyen los gases fue vidrio Pirex. Las flechas indican el sentido de circulación de los mismos. La entrada y salida de estos está regulada por dos válvulas de vacío (A). Un horno eléctrico (B) se ubica en la parte central del tubo (C) lo que permite mantener la temperatura seleccionada para un tratamiento térmico dado (será distinta para la reducción, reacción o desgasificación). La temperatura se controla y mide mediante un controlador convencional. Una termocupla de Chromel-alumel ubicada dentro de un tubo de vidrio cerrado (D) se sitúa en el centro del horno.

La muestra se coloca en un portamuestra (E) que está constituido por una envoltura de papel de aluminio de $1 \mu\text{m}$ de espesor soportado por la pieza de aluminio que se muestra en la Figura 3.7. El portamuestra está sujeto al extremo de una cadena de plata (F) cuyo otro extremo está unido a un buzo magnético (S). De esta forma, mediante el uso de un buzo magnético externo, la muestra puede llevarse a la zona de isoterminia del horno (para realizar el tratamiento térmico) o colocarse dentro de la celda (G) donde se medirá el espectro Mössbauer. Una herramienta de vidrio (H) se desliza a través de dos

“o-rings” de viton (I) ubicados en un bloque de nylon (J) permitiendo mover la cadena de plata de forma tal que la muestra quede ubicada en el centro del tubo.

Una pieza de acrílico (K) colocada en la parte inferior del tubo central permite, a través de una rosca interna, sujetar la celda (G). El sistema cierra a través de un “o-ring” de vitón (I).

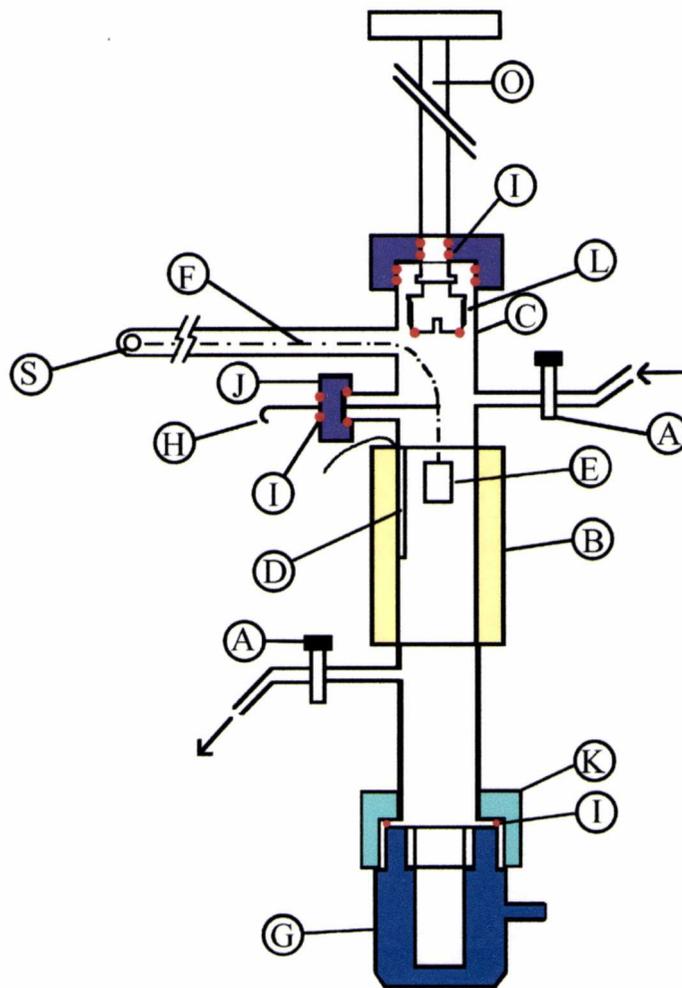


Figura 3.6:Esquema del sistema de reactor y celda. A, válvulas de vacío, B, horno eléctrico, C, tubo central, D, tubo de vidrio cerrado con termocupla, E, portamuestra, F, cadena de plata, G, celda, H, herramienta de vidrio, I, “o-rings” de vitón, J, bloque de nylon, K, pieza de acrílico, L, tapón de acrílico roscado, O, herramienta de aluminio, S, buzo magnético

La elección del acrílico para la construcción de la celda se debió a su bajo coeficiente de absorción de rayos γ . Las Figuras 3.8 y 3.9 muestran un detalle de la celda. El cuerpo de la celda en su parte superior posee una rosca interna y una externa. La rosca interna permite cerrar la celda una vez que la muestra esta adentro, usando un tapón de acrílico roscado (L) y un “o-ring” de vitón (I). La rosca externa permite montar la celda al tubo central.

El portamuestra se ubica en la cavidad central (M). En uno de los laterales de la celda se encuentra una rosca macho de aluminio (N) que permitirá unir la celda al dedo frío del criógeno. El espesor de las paredes de la celda en la zona de la muestra es de aproximadamente 1mm.

El portamuestra es sujetado a través de un tornillo de aluminio (P) que está en contacto con el “dedo frío” del criógeno mediante una lámina de aluminio (Q), asegurándonos así que el portamuestra tenga la misma temperatura que el “dedo frío”.

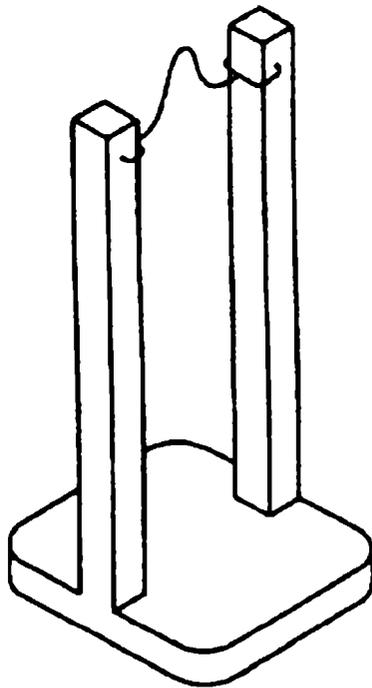


Figura 3.7: Base del portamuestra

Cuando el tratamiento térmico elegido se ha completado, el portamuestra se conduce hasta la celda mediante la ayuda del buzo magnético externo. Se quita la cadena

de plata y la herramienta de vidrio (H) se desliza hacia atrás. El tapón de acrílico de la celda (L) que está sujeto a una herramienta de aluminio (O) mediante una chaveta, se desliza hacia abajo a través de dos “o-rings” de vitón (I) y se rosca sobre la celda. En el próximo paso se fija el portamuestra mediante el tornillo (P). Todas estas operaciones se realizan bajo flujo del gas utilizado en el tratamiento elegido. La celda se desenrosca del tubo central y se procede a quitar la chaveta que sujetaba el tapón de acrílico de la celda a la herramienta de aluminio. Finalmente, la celda se sujeta mediante la rosca macho (N) de aluminio al cuerpo central del criógeno donde comúnmente va montado el portamuestra original. Puesto que la celda es de mayor tamaño que este, la vaina que reduce el calentamiento por radiación fue reemplazada por otra de mayor diámetro especialmente construída.

Al final del trabajo, en un apéndice, se verifica que efectivamente la celda asegura que la muestra alcanza la misma temperatura que el “dedo frío” del criógeno y que la misma no experimenta reoxidación.

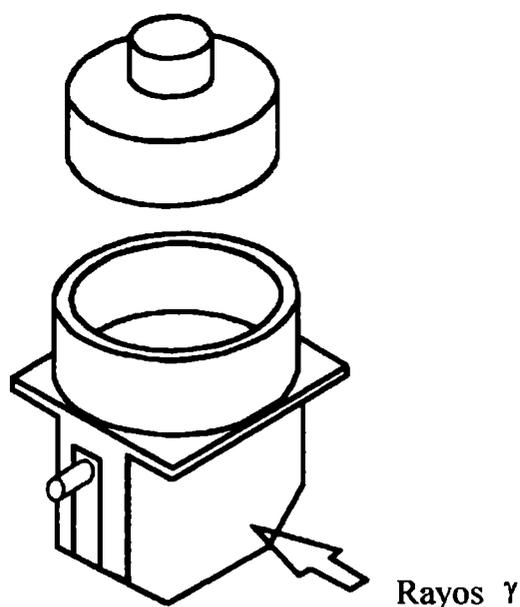


Figura 3.8: Detalle de la celda

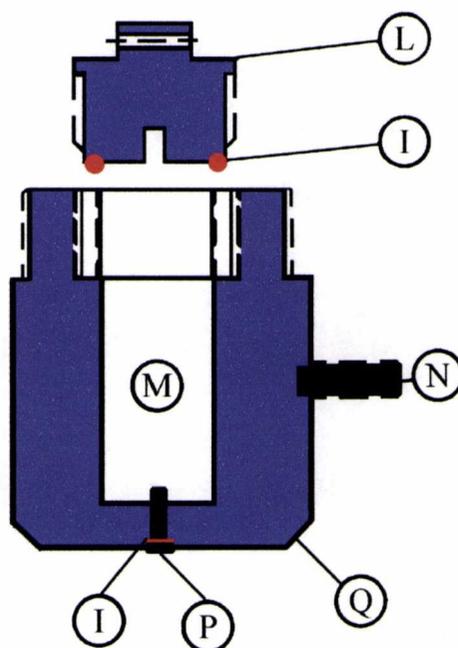


Figura 3.9: Detalle de la celda, I “o-ring” de vitón, L tapón de acrílico roscado, M cavidad central, N rosca macho de aluminio, P tornillo de aluminio, Q lámina de aluminio.

4) Resultados y discusión de la aplicación de las técnicas descriptas a los catalizadores de Fe/SiO₂.

Espectroscopía Mössbauer.

cFe/SiO₂(8.a.)

En la Figura 3.10 se muestran los espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(8.a.), los cuales fueron adquiridos a 298 y 17 K. El espectro a 298 K fue tomado en dos rangos de velocidad: entre -12 y +12 mm/s para verificar que no existen componentes magnéticos [Figura 3.10] y entre -4 y +4 mm/s [Figura 3.11] para lograr una mejor resolución de la zona central donde se encuentra la totalidad de los picos. A temperatura ambiente sólo se observa una señal central con tres hombros del lado de las velocidades positivas, para cuyo ajuste se requirió de dos dobletes y dos singletes. A 17 K se distinguen un

sextuplete con sus flancos internos asimétricos y una importante señal central; este espectro fue ajustado con un singlete, dos dobletes y tres sextupletes. Todos estos espectros fueron ajustados utilizando un programa de cuadrados mínimos no-lineales sin distribución de parámetros hiperfinos. Se adoptó esta metodología, a diferencia de la empleada en los precursores, pues el grado de complejidad de los espectros, el elevado número de interacciones presentes y la existencia de relajación superparamagnética de varias especies hacen imposible el ajuste con el programa que considera la existencia de distribuciones de parámetros hiperfinos.

<i>Especies</i>	<i>Parámetros</i>	<i>17K</i>	<i>298K</i>
<i>Fe₃O₄(m)</i>	H (kG)	502 ± 1	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.49 ± 0.01	----
	2ε (mm/s)	-0.05 ± 0.03	----
	%	28 ± 2	----
<i>Fe₃O₄(m)</i>	H (kG)	454 ± 5	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.53 ± 0.03	----
	2ε (mm/s)	0.00 (†)	----
<i>α-Fe(m)</i>	H (kG)	342 (†)	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.13 (†)	----
	2ε (mm/s)	0.00 (†)	----
<i>Fe²⁺(octaédrico)</i>	Δ (mm/s)	1.80 (†)	1.80 ± 0.04
	δ(Fe) (mm/s)	1.21 (†)	1.08 ± 0.03
	%	6 ± 1	27 ± 4
<i>Fe²⁺(tetraédrico)</i>	Δ (mm/s)	0.90(†)	0.88 ± 0.07
	δ(Fe) (mm/s)	0.86(†)	0.83 ± 0.03
	%	5 ± 1	26 ± 7
<i>Fe⁰(sp)</i>	δ(Fe) (mm/s)	0.13 (†)	-0.06 ± 0.01
	%	6 ± 1	25 ± 3
<i>Fe₃O₄(sp)</i>	δ(Fe) (mm/s)	----	0.82 ± 0.02
	%	----	22 ± 4

(†) parámetros fijos en el ajuste.

H: campo hiperfino magnético.

Δ: desdoblamiento cuadrupolar.

δ: corrimiento isomérico referido a α-Fe a 298 K.

2ε: corrimiento cuadrupolar.

Tabla 3.2: parámetros hiperfinos de cFe/SiO₂ (8.a.)

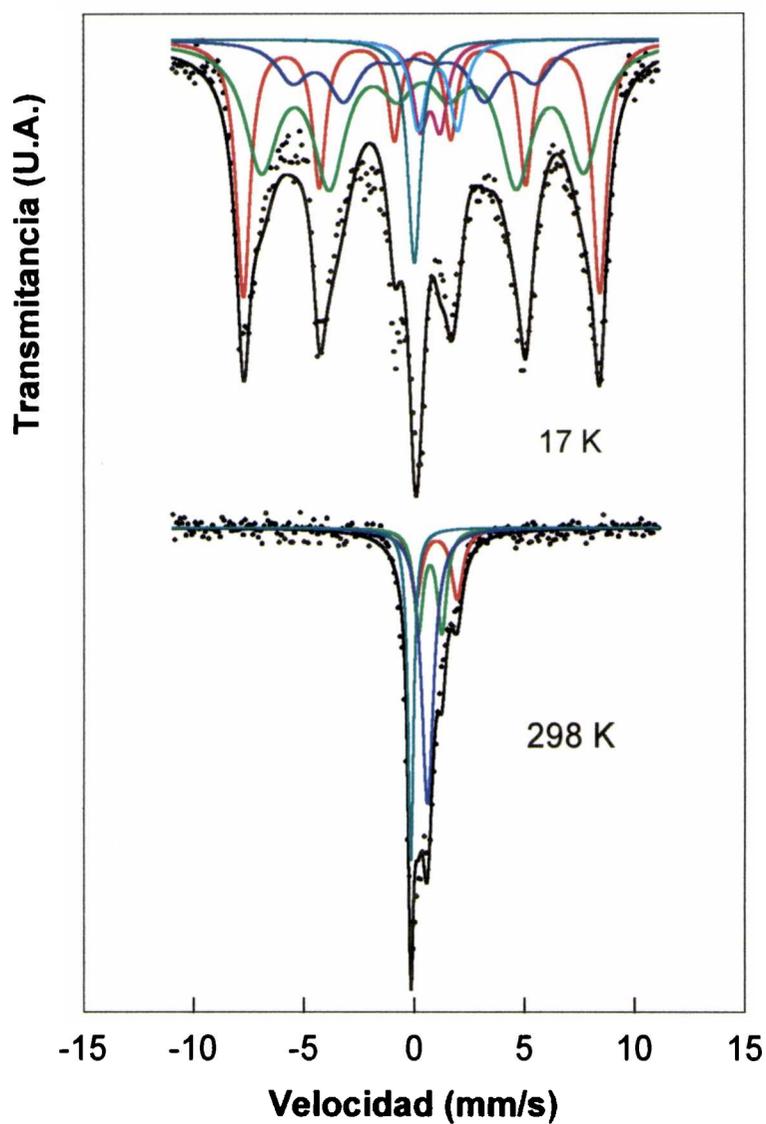


Figura 3.10: Espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(8.a.) a 298 y 17 K.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos que se obtuvieron a partir de los ajustes.

A temperatura ambiente los parámetros se corresponden con los de Fe²⁺, Fe⁰ (sp) y Fe₃O₄ (sp) [18, 19, 20]. A 17 K los parámetros se corresponden con Fe²⁺, Fe⁰ (sp), α-Fe⁰(m) y Fe₃O₄ (m) [21].

La existencia de $\alpha\text{-Fe}^0$ en estado superparamagnético a 298 K es confirmada pues a baja temperatura (17 K) aparece una señal magnéticamente desdoblada con picos muy anchos y parámetros hiperfinos propios del $\alpha\text{-Fe}^0$, mientras que puede verse que aún persiste un pequeño singlete atribuible a $\alpha\text{-Fe}^0$ (sp). El incremento de la temperatura conduce a la desaparición de la componente desdoblada magnéticamente, indicando la presencia de relajación superparamagnética debido a la disminución del tiempo de relajación. A temperatura ambiente, el espectro del $\alpha\text{-Fe}^0$ ha colapsado por completo dando lugar a un singlete, lo que muestra que todas las partículas de $\alpha\text{-Fe}^0$ están por

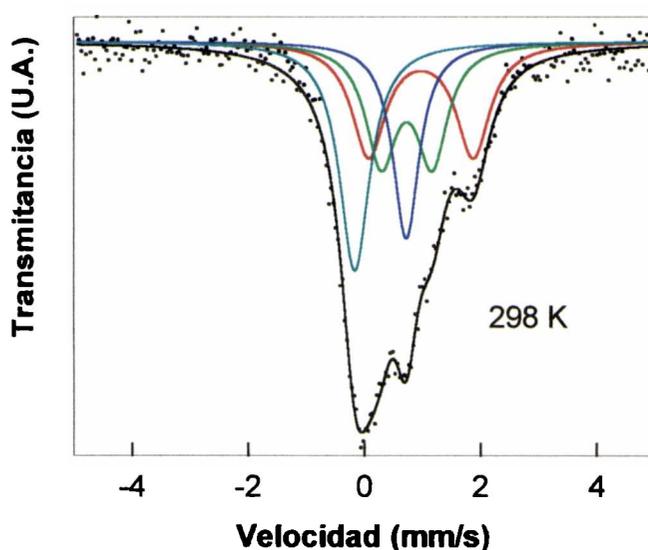


Figura 3.11: Espectro Mössbauer de cFe/SiO₂(8.a.) a 298 K.

encima de su temperatura de bloqueo. Este resultado es coincidente con lo encontrado por Bødker [19] en un sistema de Fe soportado sobre C con diámetros promedio de partícula de Fe^0 del orden de 37 Å.

La magnetita (Fe_3O_4), es una espinela ferrimagnética con una temperatura de Néel (temperatura por encima de la cual se pierde el ordenamiento magnético) relativamente alta, por lo que es identificable por espectroscopía Mössbauer si está bien cristalizada. El espectro a temperatura ambiente de Fe_3O_4 “bulk” exhibe dos sextupletes parcialmente resueltos, los cuales corresponden a Fe^{3+} en sitios tetraédricos (sitios A), y a

“Fe^{2.5+}” en sitios octaédricos (sitios B). La observación de estos “Fe^{2.5+}” en sitios B, es de hecho el resultado del rápido salto electrónico entre Fe³⁺ y Fe²⁺ en los sitios octaédricos. Además, este último sextuplete muestra líneas anchas y en realidad está compuesto de dos sextupletes B, como resultado de dos posibles direcciones distintas del campo magnético hiperfino con respecto a los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico (EFG) del sitio B. Sin embargo, para propósitos de caracterización de la magnetita, el ajuste con dos sextupletes es suficiente [20]. En nuestro caso, a 17 K, se obtuvieron dos sextupletes ensanchados con parámetros hiperfinos propios de esta especie [21].

Mørup y col. [22] en un estudio sobre magnetita de dos tamaños distintos (60 Å y 100 Å) encontraron, para las partículas más pequeñas, un espectro magnéticamente desdoblado a bajas temperaturas que colapsa totalmente a un singlete a 227 K. En las partículas mayores no observaron el colapso del sextuplete. Considerando estos hallazgos, utilizando el valor de δ obtenido en el ajuste y teniendo en cuenta la existencia de la señal magnética a 17 K descrita en el párrafo anterior, puede concluirse que el singlete con $\delta = 0.79 \pm 0.03$ mm/s corresponde a Fe₃O₄ (sp).

Con respecto a los dobletes de Fe²⁺ diferentes asignaciones son posibles. Así, Lehlooh y col. [23], han encontrado magnetita superparamagnética en partículas de 30 Å, pero a diferencia de Mørup [22], al aumentar la temperatura el desdoblamiento magnético colapsa gradualmente formando un doblete bien definido, a temperaturas mayores a 55 K. Esta diferencia de comportamiento puede ser atribuida a diferencias de tamaño, las que producen distintos tiempos de relajación, ya que como fue demostrado teóricamente por Wickman y col. [24] cuando una señal magnética sin gradiente de campo eléctrico (como es el caso de la magnetita) comienza a relajarse, primeramente ocurre un ensanchamiento de las líneas, luego aparece una línea central y cuatro líneas anchas, después una única línea central y finalmente se llega a un doblete con líneas delgadas. Por lo tanto, ambos dobletes podrían ser asignados a Fe₃O₄ (sp), pero con un tamaño inferior a aquellos cristalitas que produjeron el singlete de $\delta = 0.79 \pm 0.03$ mm/s ya descrito.

Por otro lado, Clausen y col. [18] han sugerido que dos dobletes de Fe²⁺ en un sistema de Fe/SiO₂ son originados por iones de Fe²⁺ ubicados en sitios diferentes de la silica (como ya fue mencionado en el Capítulo 1). Estos sitios tienen distinta simetría (tetraédrica y octaédrica), pero presumiblemente ambos sitios están localizados en la superficie o cerca de ella, ya que los mismos son fácilmente accesibles a varias moléculas

gaseosas. Clausen denominó a estos dobletes Q_1 y Q_2 . El menor corrimiento isomérico de Q_1 , sugiere un bajo número de coordinación de los cationes Fe^{2+} (ej. coordinación tetraédrica), mientras que el corrimiento isomérico de Q_2 es típico del Fe^{2+} en coordinaciones octaédricas. En nuestro sistema los parámetros hiperfinos de los dobletes también se corresponden adecuadamente con los obtenidos por Clausen y col. [18]. Por lo tanto, del espectro a 298 K no es posible establecer si estos dobletes corresponden a Fe_3O_4 (sp) y/o a Fe^{2+} en sitios tetraédricos y octaédricos de la superficie de la SiO_2 .

Observando el espectro a 17 K puede verse que:

-los porcentajes de ambos dobletes han decrecido y que el porcentaje de Fe_3O_4 magnética supera ampliamente al del singlete de Fe_3O_4 (sp) presente a 298 K

-los dobletes no han desaparecido por completo

Por lo tanto, puede concluirse que en el espectro a 298 K, los dobletes corresponden una suma de especies de Fe^{2+} en sitios Q_1 y Q_2 y de Fe_3O_4 (sp) con un tamaño de cristal inferior a la fracción que genera el singlete de $\delta = 0.79 \pm 0.03$ mm/s.

cFe/SiO₂(144.a.)

En la Figura 3.12 se muestran los espectros Mössbauer del cFe/SiO₂(144.a.) registrados a distintas temperaturas, y en la Figura 3.13 se presentan los espectros tomados a las temperaturas a 298 y 17 K.

De manera análoga a cFe/SiO₂(8.a.), en el espectro a temperatura ambiente sólo se observa una señal central con tres hombros del lado de las velocidades positivas, para cuyo ajuste se requirió de dos dobletes y dos singletes sin distribución. A partir de los 60 K comienza el “congelamiento” de las señales relajantes el cual se acentúa a los 40 y 17 K distinguiéndose un sextuplete con sus flancos internos asimétricos y una importante señal central; los espectros fueron ajustados con un singlete, dos dobletes y tres sextupletes sin distribución.

En la Tabla 3.3, se pueden observar los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes de los espectros. Como en el caso anterior, a 298 K los singletes fueron asignados a Fe^0 (sp), Fe_3O_4 (sp), y los dobletes a Fe_3O_4 (sp) y/o Fe^{2+} en sitios octaédricos y tetraédricos de la silica. Al disminuir la temperatura, el espectro se ordena magnéticamente, a 60 K el Fe^0 (sp) se ve disminuído, mientras que la Fe_3O_4 (sp) ha desaparecido en su totalidad, apareciendo un sextuplete de α - Fe^0 (m) y dos sextupletes

bien diferenciados de Fe_3O_4 (m). El progresivo descenso de temperatura hace más notoria la disminución de la fracción de $\text{Fe}^\circ(\text{sp})$, con el consiguiente incremento del $\alpha\text{-Fe}^\circ(\text{m})$, lo que confirma la existencia de superparamagnetismo en el Fe° a temperatura ambiente. A la mínima temperatura, los dobletes de Fe^{2+} que persisten pueden ser asignados a iones

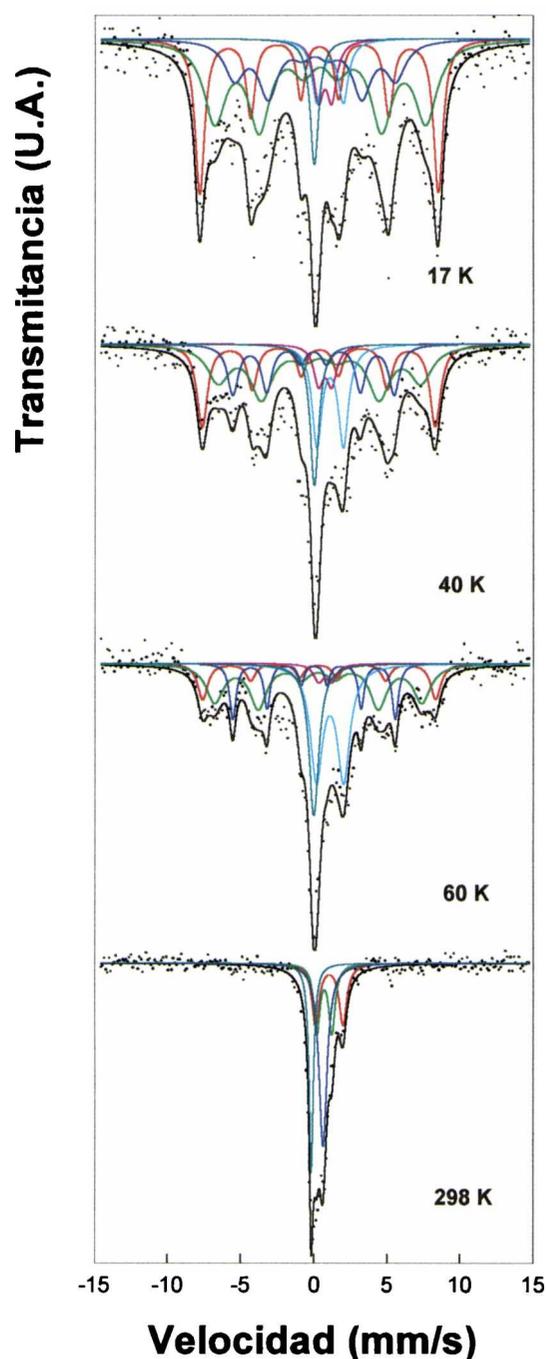


Figura 3.12: Espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(144.a.) a distintas temperaturas.

que han difundido dentro de la red de la silica ubicándose en sitios Q_1 y Q_2 . Esta señal sólo representa un 11% del total, por lo tanto a temperatura ambiente existe una contribución del orden del 40% a los dobletes, proveniente de las señales de Fe_3O_4 (sp).

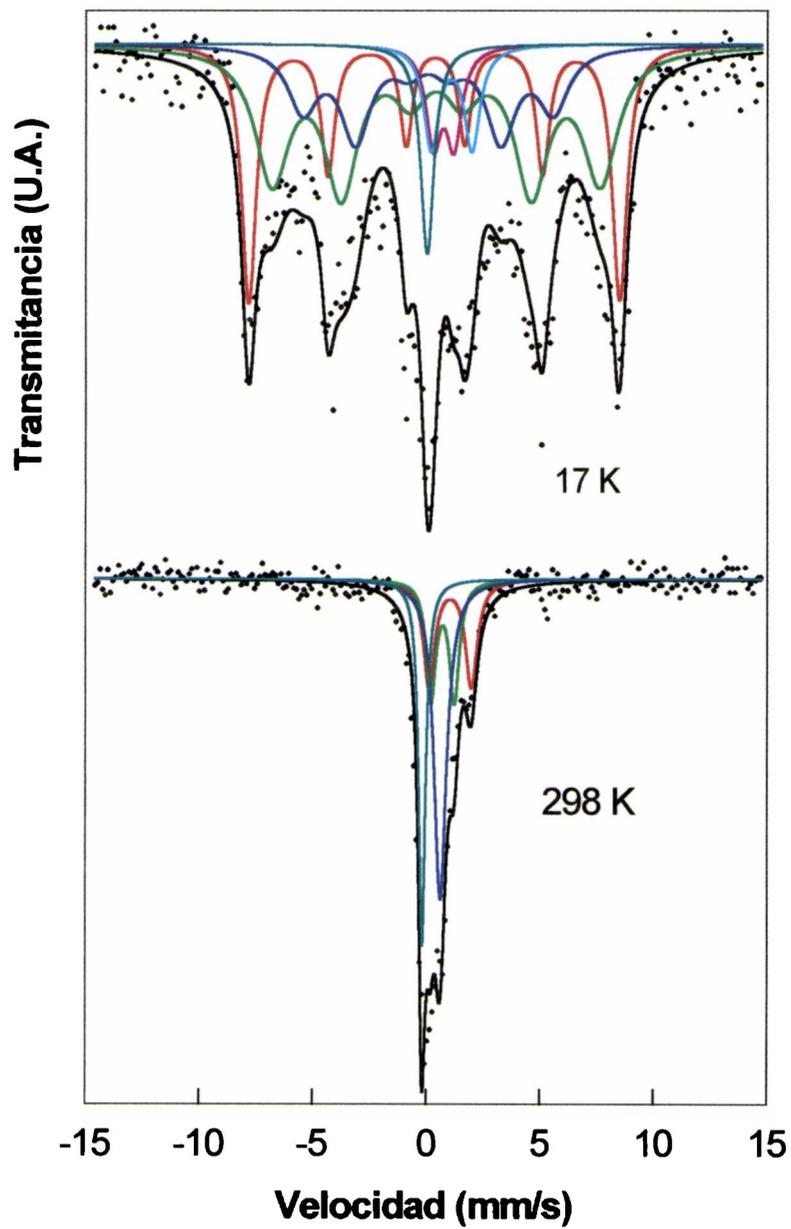


Figura3.12: Espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(144.a.) a 298 y 17 K.

Especies	Parámetros	17K	40K	60K	298K
<i>Fe₃O₄(m)</i>	H (kG)	506 ± 1	495 ± 2	494 ± 5	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.47 ± 0.02	0.46 (†)	0.43 (†)	----
	2ε (mm/s)	-0.05 ± 0.04	-0.07 (†)	0.1 ± 0.1	----
	%	24 ± 2	23 ± 3	12 ± 3	----
<i>Fe₃O₄(m)</i>	H (kG)	449 ± 6	431 ± 11	440 ± 7	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.54 ± 0.05	0.50 ± 0.08	0.40 (†)	----
	2ε (mm/s)	0.00 (†)	-0.1 ± 0.1	0.00 (†)	----
<i>α-Fe(m)</i>	H (kG)	342 (†)	343 (†)	345 ± 2	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.18 ± 0.08	0.07 ± 0.04	0.12 ± 0.02	----
	2ε (mm/s)	0.00 (†)	0.00 (†)	0.00 (†)	----
<i>Fe²⁺</i> (octaédrico)	%	19 ± 3	17 ± 3	14 ± 2	----
	Δ (mm/s)	1.80 (†)	1.80 (†)	1.85 (†)	1.87 ± 0.09
	δ(Fe) (mm/s)	1.21 (†)	1.21 (†)	1.21 (†)	1.16 ± 0.04
<i>Fe²⁺</i> (tetraédrico)	%	6 ± 1	14 ± 2	27 ± 2	26 ± 2
	Δ (mm/s)	0.90 (†)	0.90 (†)	0.90 (†)	1.03 ± 0.05
	δ(Fe) (mm/s)	0.86 (†)	0.86 (†)	0.86 (†)	0.83 (†)
<i>Fe⁰(sp)</i>	%	5 ± 1	5 ± 1	3 ± 1	24 ± 2
	δ(Fe) (mm/s)	0.13 (†)	0.13 (†)	0.11 (†)	-0.06 ± 0.01
	%	5 ± 1	9 ± 1	14 ± 1	26 ± 2
<i>Fe₃O₄(sp)</i>	δ(Fe) (mm/s)	----	----	----	0.74 ± 0.02
	%	----	----	----	24 ± 1

(†) parámetros fijos en el ajuste.

H: campo hiperfino magnético.

Δ: desdoblamiento cuadrupolar.

δ: corrimiento isomérico referido a α-Fe a 298 K.

2ε: corrimiento cuadrupolar.

Tabla 3.3: parámetros hiperfinos de cFe/SiO₂(144.a.)

cFe/SiO₂(344.a.)

En la Figura 3.14, se presentan los espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(344.a.) en el rango de temperaturas medido, y en la Figura 3.15 los espectros tomados a 298 y 17 K.

De manera análoga a los espectros de cFe/SiO₂(8.a.) y cFe/SiO₂(144.a.), en el espectro a temperatura ambiente sólo se observa una señal central con tres hombros del lado de las velocidades positivas, para cuyo ajuste se requirió de dos dobletes y dos singletes sin distribución. En este caso, un espectro tomado a 80 K denota la aparición de un fondo curvado. Para simular el proceso de relajación superparamagnética, se utilizó un sextuplete de líneas muy anchas cuyos parámetros hiperfinos no pueden ser asignados

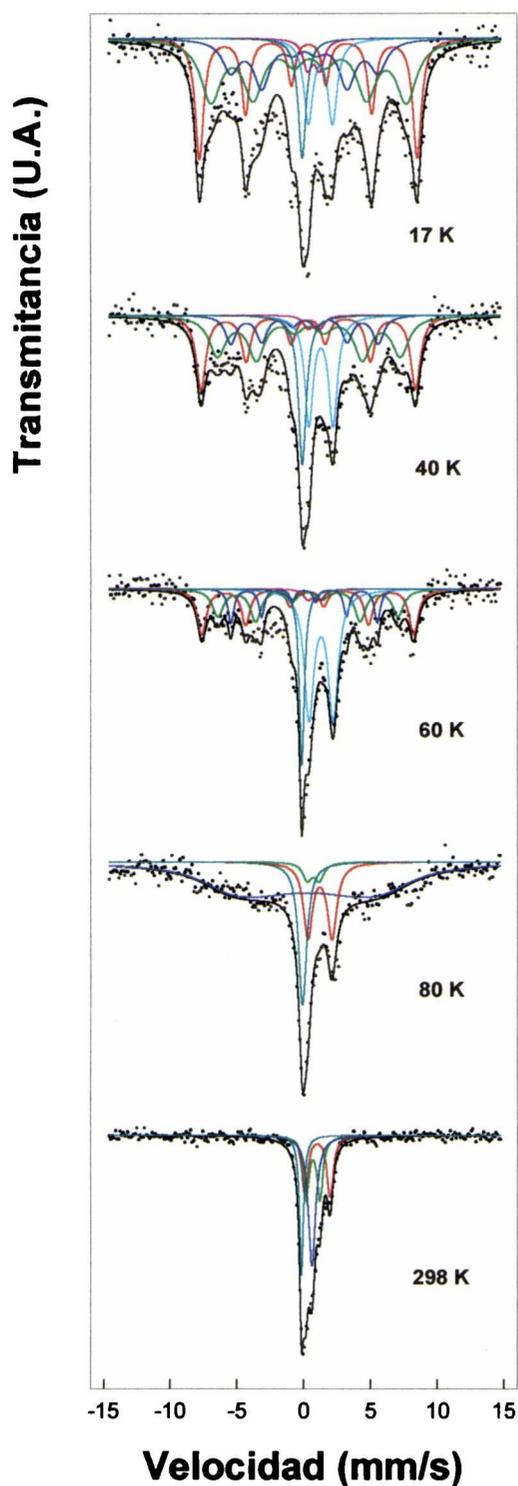


Figura 3.14: Espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(344.a.) a distintas temperaturas.

a una especie en particular. A los 60 K se define la existencia de sextupletes y este proceso de “congelamiento” de la relajación superparamagnética se acentúa a los 40 y 17 K. A esta última temperatura se distingue un sextuplete con sus flancos internos

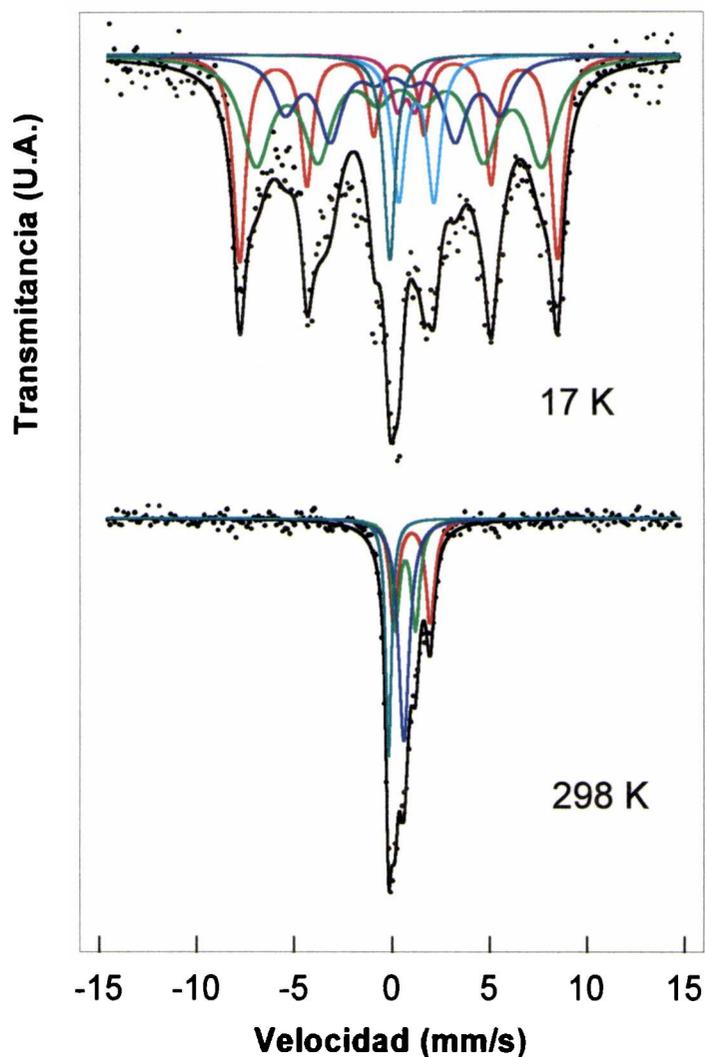


Figura 3.15: Espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(344.a.) a 298 y 17 K.

asimétricos y una importante señal central. Los espectros a 60, 40 y 17 K fueron ajustados con un singlete, dos dobletes y tres sextupletes sin distribución.

En la Tabla 3.4 se encuentran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste. Tal como en los casos anteriores, a 298 K los singletes fueron asignados a Fe⁰(sp), Fe₃O₄ (sp) y los dobletes a Fe₃O₄ (sp) y/o Fe²⁺ en sitios octaédricos y tetraédricos de la silica. En el caso particular del espectro a 80 K el singlete fue asignado a Fe⁰(sp) y los dobletes a Fe₃O₄ (sp) y/o Fe²⁺ en sitios octaédricos y tetraédricos de la silica. Como ya se explicó previamente, el sextuplete utilizado para simular la relajación no puede asignarse a ninguna especie en particular. Las especies asignadas en los espectros de 60, 40 y 17 K fueron las mismas que en los catalizadores cFe/SiO₂(8.a.) y cFe/SiO₂(144.a.)

Especies	Parámetros	17K	40K	60K	80K	298K
Fe₃O₄(m)	H (kG)	506 ± 1	499 ± 2	493 ± 3	----	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.48 ± 0.02	0.44 ± 0.02	0.37 ± 0.03	----	----
	2ε (mm/s)	-0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.05	0.05 ± 0.06	----	----
	%	25 ± 3	26 ± 2	22 ± 2	----	----
Fe₃O₄(m)	H (kG)	454 ± 6	425 ± 5	419 ± 5	----	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.54 (†)	0.50 (†)	0.40 (†)	----	----
	2ε (mm/s)	-0.09 ± 0.08	-0.04 ± 0.09	0.00 (†)	----	----
α-Fe(m)	H (kG)	343 (†)	343 (†)	340 (†)	----	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.18 (†)	0.16 (†)	0.11 (†)	----	----
	2ε (mm/s)	0.00 (†)	0.00 (†)	0.00 (†)	----	----
	%	19 ± 4	13 ± 2	11 ± 1	----	----
Señal Magnética	----	----	----	----	352 ± 13	----
	----	----	----	----	0.34 (†)	----
	----	----	----	----	0.00 (†)	----
	----	----	----	----	64 ± 5	----
Fe²⁺ (octaédrico)	Δ (mm/s)	1.80 (†)	1.80 (†)	1.80 (†)	1.80 (†)	1.88 ± 0.04
	δ(Fe) (mm/s)	1.37 ± 0.04	1.39 (†)	1.39 ± 0.02	1.31 (†)	1.13 ± 0.02
	%	10 ± 1	17 ± 1	32 ± 2	17 ± 1	28 ± 1
Fe²⁺ (tetraédrico)	Δ (mm/s)	0.90 (†)	0.90 (†)	0.90 (†)	0.90 (†)	1.04 ± 0.04
	δ(Fe) (mm/s)	0.9 ± 0.1	0.86 (†)	0.86 ± 0.02	0.81 (†)	0.80 ± 0.02
	%	4 ± 1	2 ± 1	3 ± 1	4 ± 1	29 ± 2
Fe⁰(sp)	δ(Fe) (mm/s)	0.01 ± 0.03	0.01 (†)	-0.04 ± 0.01	0.01 (†)	-0.06 ± 0.01
	%	6 ± 1	11 ± 1	12 ± 1	15 ± 1	22 ± 1
Fe₃O₄(sp)	δ(Fe) (mm/s)	----	----	----	----	0.71 ± 0.01
	%	----	----	----	----	21 ± 1

(†) parámetros fijos en el ajuste.
H: campo hiperfino magnético.
Δ: desdoblamiento cuadrupolar.
δ: corrimiento isomérico referido a α-Fe a 298 K.
2ε: corrimiento cuadrupolar.

Tabla 3.4: parámetros hiperfinos de cFe/SiO₂(344.a.)

cFe/SiO₂(698.N.)

En la Figura 3.16 se muestran los espectros Mössbauer adquiridos a 298 y 17 K. A ambas temperaturas los espectros sólo muestran una señal desdoblada magnéticamente, motivo por el cual fueron ajustados con un sextuplete sin distribución.

En la Tabla 3.5 se encuentran los parámetros hiperfinos que se obtuvieron en el ajuste. Como puede verse la única especie presente a ambas temperaturas es el α-Fe⁰(m). Por lo tanto, a diferencia de los catalizadores anteriores, en el presente caso, se ha logrado

la reducción completa del Fe, aún de la fracción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que resultó sp en el precursor. Además, se han obtenido cristales de mayor tamaño, ya que no se detecta la existencia de $\text{Fe}^{\circ}(\text{sp})$.

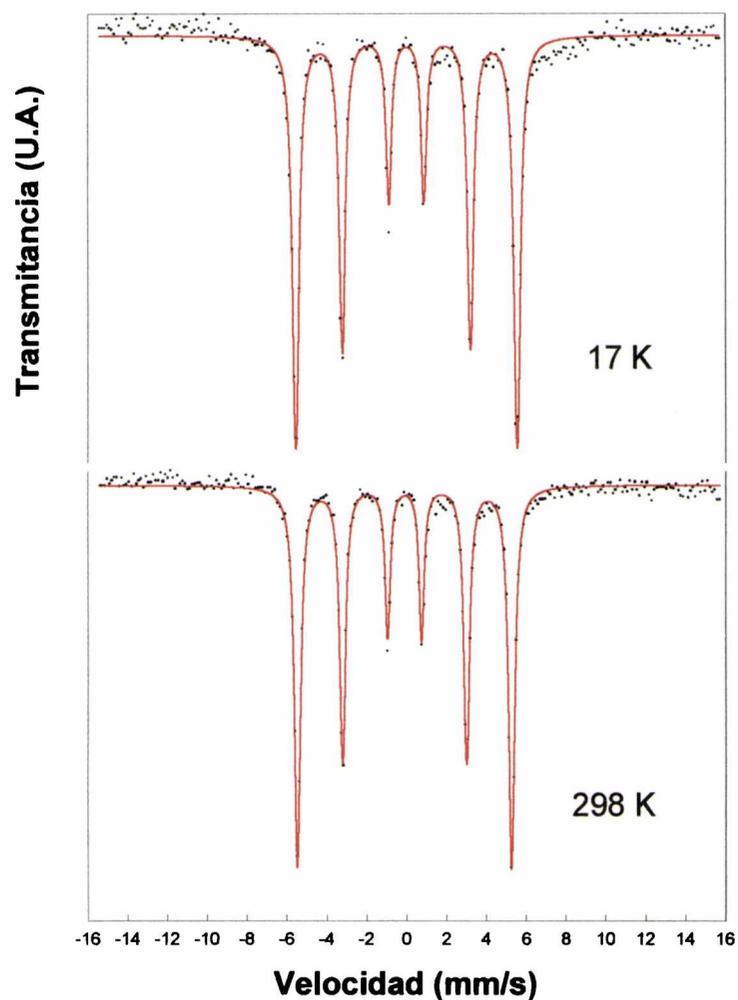


Figura 3.16: Espectros Mössbauer de $\text{cFe/SiO}_2(698.\text{N.})$ a 298 y 17 K.

Especies	Parámetros	17K	298K
$\alpha\text{-Fe}(m)$	H (kG)	345 ± 1	333 ± 1
	$\delta(\text{Fe})$ (mm/s)	0.12 ± 0.01	0.01 ± 0.01
	2ε (mm/s)	-0.01 ± 0.01	-0.02 ± 0.01
	%	100 ± 3	100 ± 3

H: campo hiperfino magnético.

δ : corrimiento isomérico referido a $\alpha\text{-Fe}$ a 298 K.

2ε : corrimiento cuadrupolar.

Tabla 3.5: parámetros hiperfinos de $\text{cFe/SiO}_2(698.\text{N.})$

cFe/SiO₂(898.N.)

La Figura 3.17 presenta los espectros Mössbauer del cFe/SiO₂(898.N.) a distintas temperaturas, mientras que en la Figura 3.18 están los espectros adquiridos a 298 y 12 K.

El espectro adquirido a 298 K presenta una señal central intensa y bien definida, con un hombro del lado de las velocidades negativas. Además también puede apreciarse la aparición de un pequeño sextuplete. Para el ajuste fue necesario la utilización de un singlete, un doblete y un sextuplete sin distribución de parámetros hiperfinos. En el espectro de 170 K el desdoblamiento magnético se torna evidente, con intensas señales centrales. El espectro se ajustó con un singlete, un doblete y dos sextupletes sin distribución de parámetros hiperfinos. A 17 K este desdoblamiento es aún más notorio y para el ajuste se requirió de un doblete y tres sextupletes sin distribución de parámetros hiperfinos.

En la Tabla 3.6 se encuentran los valores de parámetros hiperfinos obtenidos en el ajuste. A 298 K se asignaron las siguientes especies: Fe²⁺, α-Fe⁰(m) y Fe₃O₄(sp). Como se describe a continuación, basándonos en los espectros a baja temperatura, el doblete de Fe²⁺ correspondería a iones de Fe ubicados en sitios octaédricos de un compuesto químico (a diferencia de los iones Fe²⁺ de los catalizadores calcinados en aire) denominado fayalita (Fe₂SiO₄) que habría comenzado a formarse superficialmente (la estructura de este compuesto se describe detalladamente en el siguiente punto). El singlete es asignado a Fe₃O₄ (sp) considerando el desdoblamiento magnético que experimenta a 17 K. Los parámetros hiperfinos del sextuplete corresponden a α-Fe⁰. La existencia de Fe⁰ magnético a temperatura ambiente indica, que al igual que en cFe/SiO₂(698.N.), los cristales de Fe⁰ son de mayor tamaño que en los catalizadores calcinados en aire.

A 170 K la magnetita superparamagnética continúa en ese estado, pero el Fe²⁺ comienza a desdoblarse magnéticamente y a 17 K los parámetros de esta señal son similares a los de Fe²⁺ ubicados en los sitios M₁ de la fayalita. La señal de Fe²⁺ que permanece sin desdoblarse a 17 K, también correspondería a los sitios M₁ de la fayalita, pero serían iones lo suficientemente aislados uno de otro como para que no sea posible el logro del acoplamiento magnético. Si se tiene en cuenta que en el precursor pFe/SiO₂(898.N.) no se detectó la presencia de ninguna especie de ferrifayalita, debería

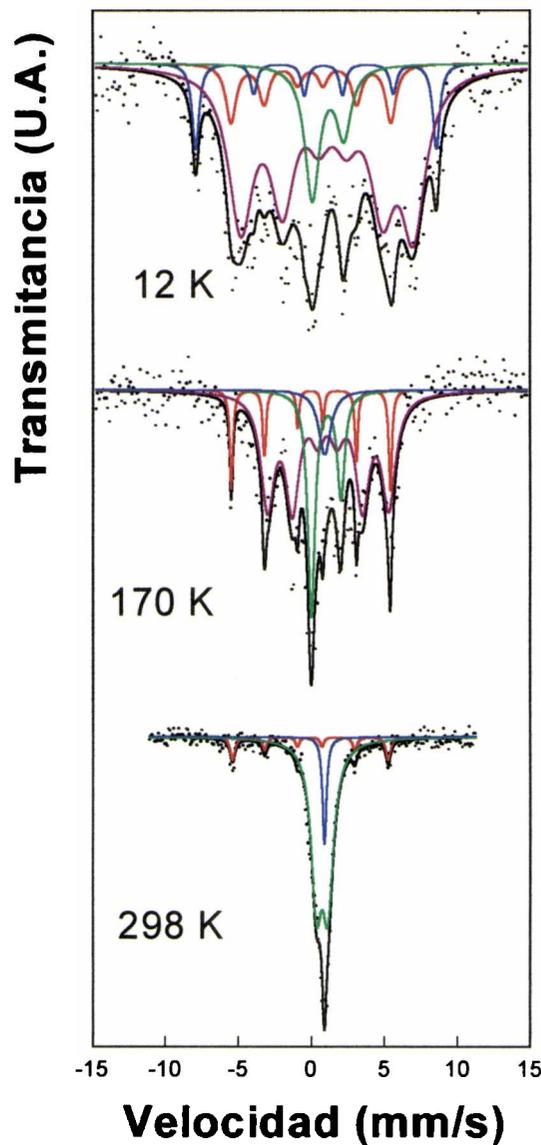


Figura 3.17: Espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(898.N.)

concluirse que la fayalita se ha formado durante la etapa de reducción. Sin embargo, en el catalizador de cFe/SiO₂(698.N.) que fue sometido al mismo proceso de reducción sólo se detectó α -Fe⁰. Por lo tanto, puede suponerse que el diferente pretratamiento térmico de los precursores ha generado un mayor grado de interacción óxido-soporte en pFe/SiO₂(898.N.) capaz de facilitar el ingreso de los iones Fe²⁺ en la red de la sílica durante la reducción. Otra alternativa posible es que la estructura del γ -Fe₂O₃ facilite este proceso durante la etapa de la reducción, cosa que no ocurriría con el α -Fe₂O₃. Por otra parte, la señal de Fe₃O₄(sp) se desdobra en Fe₃O₄(m) a 17 K. La enorme complejidad de

este espectro no hace recomendable el empleo de dos sextupletes para esta especie, por este motivo sólo se utilizó una señal magnética correspondiente a la región más despejada del espectro.

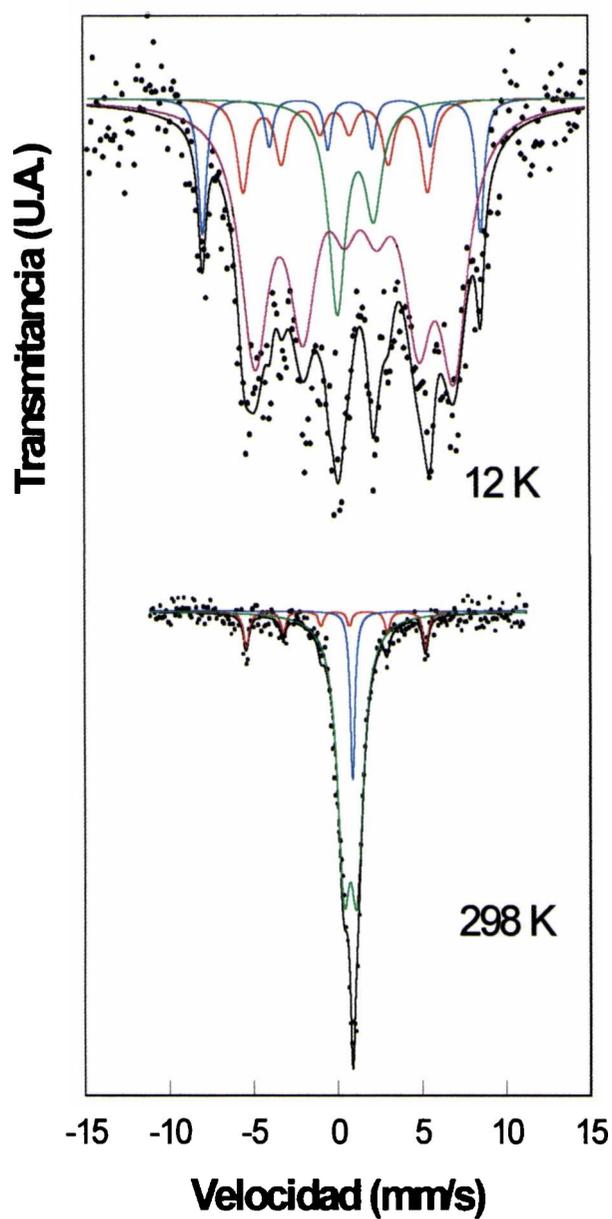


Figura 3.18: Espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(898.N.) a 298 y 12 K.

Especies	Parámetros	12K	170K	298K
<i>Fe₃O₄(m)</i>	H (kG)	512 ± 2	----	----
	δ(Fe) (mm/s)	0.68 ± 0.05	----	----
	2ε (mm/s)	-0.5 ± 0.1	----	----
	%	8 ± 1	----	----
<i>Fe₂SiO₄</i>	H (kG)	367 ± 3	257 ± 2	----
<i>Sitio M1</i>	δ(Fe) (mm/s)	1.35 ± 0.04	1.21 ± 0.04	----
	2ε (mm/s)	-0.37 ± 0.06	0.05 ± 0.05	----
	%	69 ± 8	61 ± 5	----
<i>α-Fe(m)</i>	H (kG)	340 (†)	338 ± 1	330 ± 2
	δ(Fe) (mm/s)	0.05 ± 0.06	0.04 ± 0.02	-0.01 ± 0.03
	2ε (mm/s)	0.1 ± 0.1	0.04 (†)	0.03 ± 0.03
	%	10 ± 2	11 ± 2	10 ± 1
<i>Fe²⁺</i>	Δ (mm/s)	2.2 ± 0.1	2.03 ± 0.05	0.79 ± 0.02
	δ(Fe) (mm/s)	1.24 ± 0.07	1.10 ± 0.02	0.83 ± 0.01
	%	13 ± 2	21 ± 3	80 ± 2
<i>Fe₃O₄(sp)</i>	δ(Fe) (mm/s)	----	0.90 (†)	0.88 ± 0.01
	%	----	7 ± 1	10 ± 1

(†) parámetros fijos en el ajuste.

H: campo hiperfino magnético.

Δ: desdoblamiento cuadrupolar.

δ: corrimiento isomérico referido a α-Fe a 298 K.

2ε: corrimiento cuadrupolar.

Tabla 3.6: parámetros hiperfinos de cFe/SiO₂(898.N.)

cFe/SiO₂(1098.N.)

En la Figura 3.19 se muestran los espectros Mössbauer a 298 y 17 K de la muestra cFe/SiO₂(1098.N.), y en la tabla 3.7 se muestran los parámetros hiperfinos obtenidos en el ajuste.

El espectro a 298 K se presenta como un doblete asimétrico y a baja temperatura muestra varias señales de variada intensidad

Los espectros se pueden asignar a iones Fe²⁺ ubicados en los sitios M₁ y M₂ de un silicato del tipo de la fayalita (Fe₂SiO₄) en base a los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos como se describe más abajo. La fayalita cristaliza en el sistema ortorrómbico y la estructura puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto distorsionado de iones oxígeno. La mitad de los huecos octaédricos es ocupada por iones Fe²⁺ y un octavo de los huecos tetraédricos por iones Si⁴⁺. El Fe²⁺ ocupa dos sitios cristalográficamente distintos denominados M₁ y M₂. De acuerdo con la

bibliografía [20, 25] a temperatura ambiente la señal obtenida es un doblete asimétrico con diferente ancho de línea e intensidad, lo que indica la presencia de dos dobletes correspondientes a ambos sitios. Sin embargo, se solapan en tal extensión que no pueden ser separados en el análisis del espectro. Por debajo de 65 K la fayalita se ordena magnéticamente produciendo dos diagramas magnéticos distintos.

<i>Especies</i>	<i>Parámetros</i>	<i>17K</i>	<i>298K</i>
<i>Fe₂SiO₄</i>	H (kG)	344 ± 1	----
<i>Sitio M1</i>	δ(Fe) (mm/s)	1.27 ± 0.01	----
	2ε (mm/s)	-1.02 ± 0.03	----
	%	49 ± 5	----
<i>Fe₂SiO₄</i>	H (kG)	117	----
<i>Sitio M2</i>	δ(Fe) (mm/s)	1.6 ± 0.1	----
	2ε (mm/s)	1.95	----
	%	51	----
<i>Fe₂SiO₄</i>	Δ(mm/s)	----	2.90 ± 0.01
<i>Sitios M1 y M2</i>	<δ>(Fe) (mm/s)	----	1.19 ± 0.01
	%	----	100 ± 5

H: campo hiperfino magnético.

Δ: desdoblamiento cuadrupolar.

δ: corrimiento isomérico referido a α-Fe a 298 K.

2ε: corrimiento cuadrupolar.

<δ>: valor medio del corrimiento isomérico.

Tabla 3.7: parámetros hiperfinos de cFe/SiO₂(1098.N.)

El ajuste a 17 K se realizó con un sextuplete y un octeto sin distribución de parámetros hiperfinos.

El sitio M₂ produce ocho líneas porque el gradiente cuadrupolar eléctrico es tan intenso (debido a la distorsión del sitio) que ya no puede ser considerado como una perturbación del campo hiperfino magnético y como consecuencia los números cuánticos magnéticos dejan de ser "buenos" números, entonces las reglas de selección de los tránsitos (que indican que Δm= 0, ±1) también dejan de ser válidas y es posible que ocurran tránsitos prohibidos (en este caso con Δm= ± 2). Para realizar el ajuste se utilizaron 8 líneas lorentzianas que luego se combinaron para generar los correspondientes parámetros hiperfinos.

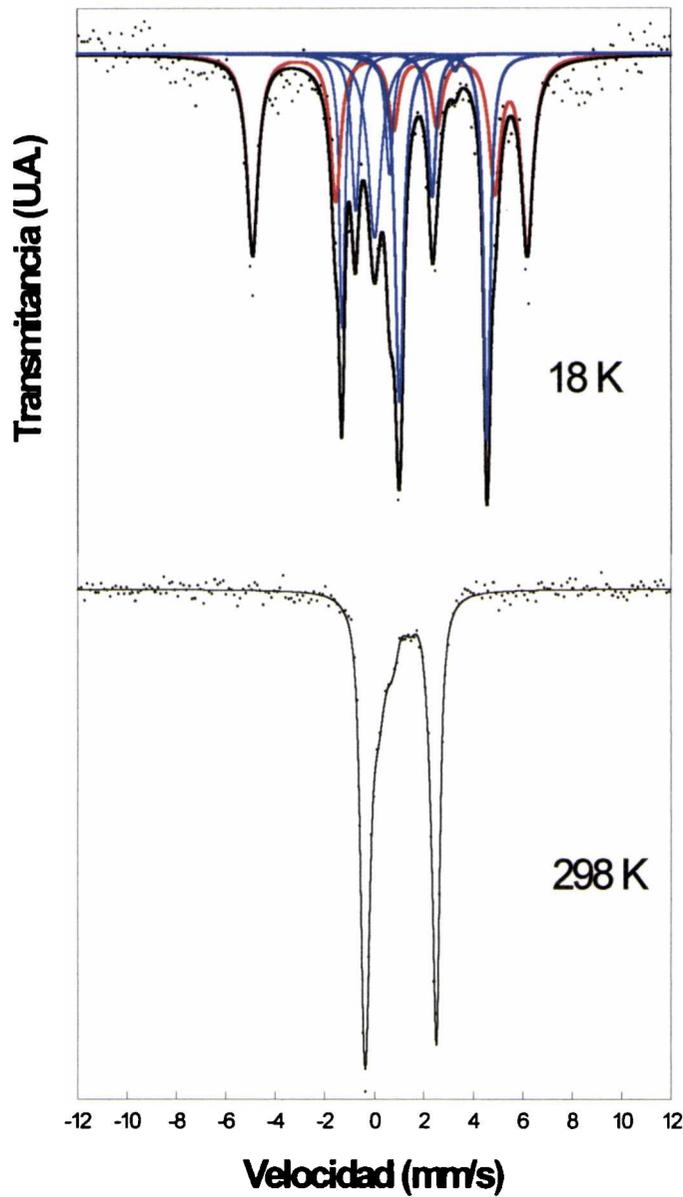


Figura 3.19: Espectros Mössbauer de cFe/SiO₂(1098.N)

Para realizar la combinación de las líneas se utilizó la metodología propuesta por Kündig [26], quien obtuvo gráficos que permiten evaluar H y 2ϵ para cualquier combinación de valores de campo magnético y gradiente cuadrupolar eléctrico. Los gráficos representan un parámetro R en función de la posición e intensidad de las líneas, y utilizan como parámetros distintos valores de η (parámetro de asimetría del tensor gradiente de campo eléctrico), θ y ϕ (ángulos de H con respecto al gradiente de campo eléctrico). La definición de R es la siguiente:

$$R = \left| \frac{eQV_{zz}}{2g_{3/2}\mu_N H} \right|$$

Donde:

e = carga del protón

Q = momento cuadrupolar eléctrico del núcleo

V_{zz} = componente principal del gradiente de campo eléctrico

$g_{3/2}$ = factor giromagnético del núcleo de ^{57}Fe en el estado excitado

μ_N = magnetón nuclear

H = campo hiperfino magnético.

Para utilizar los gráficos del artículo [26] se graficaron las líneas del espectro de manera que las mas externas correspondan al espaciamiento de las líneas de menor y mayor energía y se representan las demás respetando la proporción. Además, se le asigna a cada línea el valor de intensidad (en este caso como hay otra señal presente se lleva al 100% la suma de áreas de las ocho líneas). Luego se desplaza este gráfico en los diagramas contruídos por Kündig hasta lograr que coincidan las posiciones y las intensidades de las líneas. En este caso, eso ocurrió para el gráfico de $\theta = 0^\circ$ y $\eta=0.8$. El valor de R encontrado fue de 3.687. En el mismo gráfico hay una curva indicada como H' , multiplicando este valor por la separación entre las líneas mas externas en mm/s se obtiene el valor de H en kG. En nuestro caso $H' = 20$ y el valor de $H= 117$ kG. Con el valor de $H(0)$ y el valor de R se calcula 2ϵ de la siguiente manera:

$$g_{3/2} = \frac{\mu_{3/2}}{I_{3/2}\mu_N} = \frac{(-0.10353)\mu_N}{3/2\mu_N} = -0.069$$

Donde:

$\mu_{3/2}$ = momento magnético nuclear en el estado excitado del ^{57}Fe [20].

$I_{3/2}$ = número cuántico de spin nuclear del estado excitado del ^{57}Fe

Además:

$\mu_N = 5.0508 \times 10^{-27} \text{ J/T} = 0.6558 \text{ mm/s/T}$ [20].

Por lo tanto:

$g_{3/2}\mu_N = 0.0452 \text{ mm/s/T}$

Teniendo en cuenta que:

$$\varepsilon = \frac{1}{4} e^2 q Q$$

Donde:

2ε = corrimiento cuadrupolar

eq = V_{zz} = componente principal del gradiente de campo eléctrico

Q = momento cuadrupolar nuclear

$$2\varepsilon = \frac{1}{2} e Q V_{zz}$$

Además, si la coincidencia de nuestro gráfico con el esquema de Kündig [26] se obtiene cuando la línea de mayor energía está ubicada en la parte superior del esquema, entonces 2ε es positivo. Este es nuestro caso.

$$2\varepsilon = \frac{1}{2} e Q V_{zz} = R g_{3/2} \mu_N H(0) = 3.687 \cdot 0.0452 \frac{\text{mm}}{\text{sT}} \cdot 11.7\text{T} = 1.95 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$$

Como en este caso $\theta=0$ y:

$$2\varepsilon = \frac{1}{2} e Q V_{zz} = \Delta \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} = \Delta$$

Para obtener el corrimiento isomérico es necesario identificar los tránsitos. Para ello observando el gráfico del artículo de Kündig [26] es posible ver que las líneas se cruzan de tal manera que el orden en que aparecen es (de menor a mayor energía): 1,2,5,3,4,7,6,8. Esto se esquematiza en la Figura 3.20

Para calcular el corrimiento isomérico se debe hacer $d/2-b/2$. Para ello se hacen las diferencias entre las líneas que generen esos valores. Además, para controlar si las asignaciones son correctas, se obtienen todos los posibles valores de “a”, “b” y “c”. Los distintos valores de “a”, “b” y “c” producidos por los diferentes tránsitos deberán ser coincidentes entre sí (dentro de las barras de error):

$$a_1 = \text{Línea 2} - \text{Línea 1} = (-0.642) - (-1.18) = 0.54 \pm 0.03 \text{ mm/s}$$

$$a_2 = \text{Línea 3} - \text{Línea 5} = (0.721) - (0.124) = 0.60 \pm 0.07 \text{ mm/s}$$

$$a_{\text{promedio}} = 0.57 \pm 0.04 \text{ mm/s}$$

$$c_1 = \text{Línea 6} - \text{Línea 4} = (3.403) - (-1.137) = 2.3 \pm 0.2 \text{ mm/s}$$

$$c_2 = \text{Línea 8} - \text{Línea 7} = (4.674) - (2.462) = 2.21 \pm 0.03 \text{ mm/s}$$

$$c_{\text{promedio}} = 2.2 \pm 0.1 \text{ mm/s}$$

$$b_1 = \text{Línea 7} - \text{Línea 4} = (2.462) - (1.137) = 1.32 \pm 0.04 \text{ mm/s}$$

$$b_2 = \text{Línea 8} - \text{Línea 6} = (4.674) - (3.403) = 1.3 \pm 0.2 \text{ mm/s}$$

$$b_3 = \text{Línea 5} - \text{Línea 1} = (0.124) - (-1.180) = 1.30 \pm 0.04 \text{ mm/s}$$

$$b_4 = \text{Línea 3} - \text{Línea 2} = (0.721) - (-0.642) = 1.36 \pm 0.06 \text{ mm/s}$$

$$b_{\text{promedio}} = 1.3 \pm 0.1 \text{ mm/s}$$

$$d_1 = \text{Línea 6} - \text{Línea 1} = (3.403) - (-1.180) = 4.6 \pm 0.2 \text{ mm/s}$$

$$d_2 = \text{Línea 8} - \text{Línea 5} = (4.674) - (0.124) = 4.55 \pm 0.04 \text{ mm/s}$$

$$d_{\text{promedio}} = 4.6 \pm 0.1 \text{ mm/s}$$

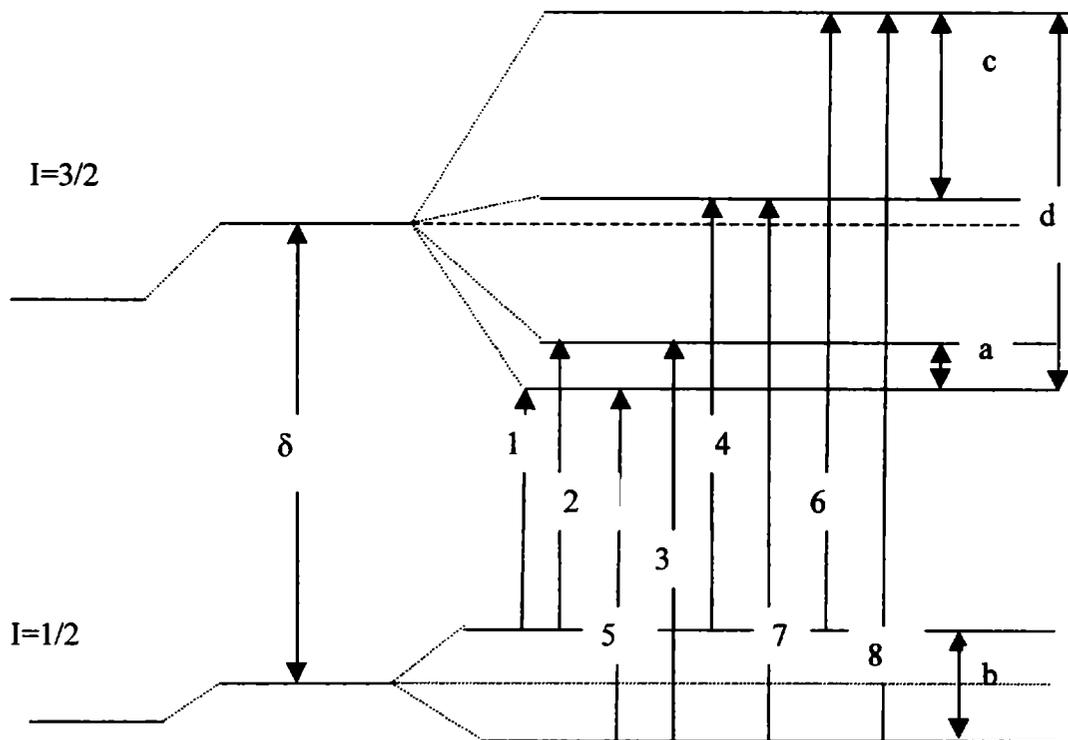


Figura 3.20: Representación esquemática de los transitos en un núcleo de ^{57}Fe en presencia de un gradiente cuadrupolar eléctrico intenso

Se ve que la igualdad de “a”, “b” y “c” se cumple, por lo tanto las asignaciones de los tránsitos pueden considerarse correctas. El corrimiento isomérico es:

$$\delta = \frac{d}{2} - \frac{b}{2} = 2.28 - 0.66 = 1.6 \pm 0.1 \text{ mm/s}$$

Los parámetros hiperfinos obtenidos para ambas señales magnéticas (sextuplete y octeto) son coincidentes con los valores mostrados en la bibliografía para Fe_2SiO_4 [25]. Con respecto al espectro a temperatura ambiente, es un doblete asimétrico que fue ajustado con una distribución de desdoblamiento cuadrupolar y solo se logró un buen ajuste cuando se propuso una correlación entre Δ y δ . Los parámetros hiperfinos y las características del espectro son coincidentes con lo encontrado en la bibliografía para Fe_2SiO_4 a 298 K, como ya fue descrito.

La conclusión es que se ha formado un compuesto del tipo de la fayalita, aunque no exactamente fayalita, ya que la sílica empleada como soporte es amorfa. Además, el compuesto es superficial y no másico ya que la cantidad de Fe no es suficiente para formar un compuesto estequiométrico. El Fe fue depositado sobre la superficie de la sílica y luego difundió dentro de la red de la misma debido al severo pretratamiento térmico a que fue sometido el precursor, formándose ferrifayalita, la cual se transformó en fayalita luego de la etapa de reducción en corriente de H_2 .

Oxidación Volumétrica.

En la Tabla 3.8 se observan los resultados de la oxidación volumétrica de los distintos catalizadores medidos como fue descrito en el inciso 3.2. Al consumo de oxígeno total se le descontaron $17 \mu\text{mol/g cat.}$ en el caso de los catalizadores calcinados en aire y $7 \mu\text{mol/g cat.}$ para aquellos calcinados en nitrógeno, ya que esas fueron las cantidades que consumió el soporte en cada caso. Este resultado se obtuvo luego de llevar a cabo una oxidación volumétrica de la sílica utilizada como soporte y sometida a los mismos tratamientos que los catalizadores.

En la Tabla 3.8 también se puede observar el consumo calculado de O_2 , necesario para la re-oxidación completa de los catalizadores. Este fue evaluado a partir de los porcentajes de cada una de las especies, obtenidos de los espectros Mössbauer medidos a la mínima temperatura, asumiendo igual fracción libre de retroceso para cada una de ellas [27]. La concordancia de los resultados de oxidación volumétrica con los

valores calculados de consumo de O₂, utilizando los resultados Mössbauer, nos permite corroborar que las especies identificadas por esta técnica, al igual que sus correspondientes porcentajes, son valores confiables. Este “entre-cruzamiento” de resultados es el único método aceptable para verificar las asignaciones de las especies presentes en los catalizadores, cuando los espectros obtenidos poseen un grado de complejidad semejante a los mostrados en este trabajo y no se cuenta con la facilidad de aplicar un campo magnético externo de gran intensidad.

<i>Catalizador</i>	<i>Consumo O₂ experimental ($\mu\text{mol/g}$ de catalizador)</i>	<i>Consumo O₂ calculado ($\mu\text{mol/g}$ de catalizador)</i>
<i>cFe/SiO₂(8.a.)</i>	242±12	241±27
<i>cFe/SiO₂(144.a.)</i>	248±12	270±21
<i>cFe/SiO₂(344.a.)</i>	242±12	282±43
<i>cFe/SiO₂(698.N.)</i>	702±35	725±25
<i>cFe/SiO₂(898.N.)</i>	277±14	291±26
<i>cFe/SiO (1098.N.)</i>	231±12	242±30

Tabla 3.8: consumo de oxígeno experimental y calculado de los distintos catalizadores.

Cálculo de diámetros promedio volumétrico-superficial d_{VA} .

En la Tabla 3.9 se muestran los valores de cantidad de CO quimisorbido por gramo de catalizador, área metálica y diámetro promedio volumétrico-superficial (d_{VA}), calculados como fue descrito en 3.1.a). En el catalizador cFe/SiO₂(8.a.) se obtuvo un valor extremadamente pequeño de diámetro metálico. Este resultado es coherente con la detección de Fe⁰ (sp) en los espectros Mössbauer, el cual es detectable según Bødker y col. [19] cuando el tamaño es inferior o del orden de 37 Å. También es concordante con lo estimado en el precursor donde se estableció que el tamaño de los cristalitas óxido debería ser inferior a 30 Å. En el catalizador cFe/SiO₂(144.a.) se observó un ligero incremento en el valor de d_{VA} con respecto a cFe/SiO₂(8.a.). Sin embargo, el mayor tiempo de calcinación del precursor no ha generado variaciones de tamaño en cFe/SiO₂(344.a.), lo cual coincide con las propiedades estructurales determinadas en los

respectivos precursores. Estos valores confirman la presunción que los cristales de α - Fe_2O_3 se encuentran ubicados en el interior de los poros de la sílica, permaneciendo en estos sitios luego de la reducción.

<i>Catalizador</i>	<i>Quimisorción de CO ($\mu\text{mol/g cat}$)</i>	<i>Área Metálica (m^2/g)</i>	<i>d_{V_A} (Å)</i>
<i>c-Fe/SiO₂(8.a.)</i>	35 ± 2	4.0	22
<i>c-Fe/SiO₂(144.a.)</i>	26 ± 1	2.8	37
<i>c-Fe/SiO₂(344.a.)</i>	27 ± 1	3.0	37
<i>c-Fe/SiO₂(698.N.)</i>	13 ± 1	1.4	287
<i>c-Fe/SiO₂(898.N.)</i>	8 ± 1	0.9	$49 \leq d_{V_A} \leq 155$
<i>c-Fe/SiO₂(1098.N.)</i>	21 ± 1	---	---

Tabla 3.9: valores de quimisorción de CO, área metálica y diámetro promedio volumétrico superficial.

. Los valores de diámetro promedio de los precursores y de d_{V_A} de los reducidos inducirían a pensar, que en este caso particular, el Modelo de las Excitaciones Magnéticas Colectivas produce valores mas confiables de tamaño de cristal óxido que el Modelo del “Core” y “Shell”, pues si se supone que la reducción ocurre sin sinterizado, los cristales de Fe^0 deberían ser aproximadamente un 22 % menores que los correspondientes cristales de óxido [28], debido al aumento de densidad que ocurre como consecuencia de la pérdida del oxígeno. De acuerdo con los valores obtenidos a partir de los datos de quimisorción de CO, este porcentaje de disminución ocurre solo cuando se adoptan los valores de tamaño de cristal óxido provenientes del Modelo de las Excitaciones Magnéticas Colectivas.

En $\text{cFe/SiO}_2(698.N.)$ el d_{V_A} de Fe^0 es aproximadamente un orden de magnitud mayor que en los catalizadores calcinados en aire. Nuevamente, existe concordancia entre los resultados obtenidos en el precursor y el catalizador, con cristales ubicados fuera de los poros de la sílica, aunque para tamaños de cristal óxido del orden de 450-500 Å la estimación obtenida por el Modelo de las Excitaciones Magnéticas Colectivas no parece resultar tan confiable.

En el caso particular del $\text{cFe/SiO}_2(898.N.)$ no fue posible estimar un tamaño de partícula. Como se ve en la Tabla 3.9, a partir de los resultados de quimisorción del CO

en cFe/SiO₂(1098.N.) se demostró que la fayalita (Fe₂SiO₄) quimisorbe CO. Por otro lado, como ya se explicó, cFe/SiO₂(898.N.) contiene una apreciable cantidad de este compuesto. Por lo tanto, sería de esperar que el resultado de quimisorción de CO en este catalizador esté distorsionado por la presencia de esta especie. Sin embargo, no es posible determinar que cantidad de Fe₂SiO₄ está expuesta en la superficie del catalizador, ya que en el mismo existen otras especies presentes a diferencia de cFe/SiO₂(1098.N.). Por este motivo, no es posible descontar la cantidad de CO quimisorbida por este compuesto. En vista de la complejidad del sistema, no es posible estimar un tamaño medio de cristal metálico, aunque si es factible establecer un rango de tamaños. Así, si no hubiese nada de fayalita expuesta, los 8 μmol CO/g. cat. serían quimisorbidos por el Fe⁰, lo que conduciría a un $d_{VA}=49 \text{ \AA}$. Además, si se supone que la reducción ocurre sin sinterizado, experimentándose una disminución de tamaño (asignada al cambio de densidad al pasar de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe⁰) del 38% [29], y recordando que el tamaño medio de cristal óxido del precursor es de 250 Å, el d_{VA} no debería superar el valor de 155 Å. Por lo tanto, se puede concluir que en este catalizador $49 \leq d_{VA} \leq 155 \text{ \AA}$. Esto indicaría que la mayor cantidad de CO que la fayalita puede quimisorber es de 5 μmol/gcat, suponiendo que el tamaño fuese de 155 Å. A partir de los datos de quimisorción de cFe/SiO₂(1098.N.) se puede obtener una estequiometría promedio de quimisorción de 0.02 moléculas de CO por ión Fe²⁺. En cFe/SiO₂(898.N.) hay un 82% del total del Fe presente como fayalita, por lo tanto utilizando la máxima cantidad de quimisorción posible por esta especie (5 μmol/gcat) y la estequiometría ya mencionada, puede calcularse que la máxima cantidad de fayalita expuesta superficialmente sería del 32%.

En cFe/SiO₂(1098.N.) se han perdido las características de un sistema de pequeñas partículas soportadas, ya que se produjo una reacción entre el soporte y los compuestos de Fe, que condujeron a la formación de un compuesto superficial del tipo Fe₂SiO₄. El valor de quimisorción de CO permite obtener, como se mencionó en el párrafo anterior, una estequiometría promedio de quimisorción de 0.02 moléculas de CO por ión Fe²⁺.

5)Conclusiones.

-Como ya se explicó en el capítulo anterior, los precursores calcinados en aire contienen Fe₂O₃ amorfo o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con pequeñas diferencias en los tamaños de cristal

óxido. Cuando estos son sometidos al mismo proceso de reducción se obtienen:

-las mismas especies y porcentajes: $\alpha\text{-Fe}^0$, Fe_3O_4 , Fe^{2+} (tetraédrico) y Fe^{2+} (octaédrico)

-diferentes d_{VA} para el $\alpha\text{-Fe}^0$: 22 Å, para el cFe/SiO₂(8.a.), y 37 Å para cFe/SiO₂(144.a.) y cFe/SiO₂(344.a.). En todos los casos puede apreciarse una disminución de tamaño de aproximadamente 22%, el cuál como ya se explicó, es atribuido al cambio de densidad al reducir el óxido correspondiente a la especie metálica sin sinterizado.

-El precursor del cFe/SiO₂(698.N.) posee únicamente $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, a diferencia de los catalizadores calcinados en aire distintos tiempos, al reducirlo sólo se obtuvo $\alpha\text{-Fe}^0$ con d_{VA} de 287 Å, experimentándose también una importante disminución de tamaño de partícula con respecto al encontrado en el precursor. Es de destacar que este es el único catalizador en el cual se obtuvo una reducción del 100%. Diversos autores [30, 31, 32] sostienen que en sistemas de óxidos de Fe soportados sobre sílica no es posible lograr una reducción completa por debajo de aproximadamente 10% p/p de contenido de Fe. Sin embargo, el presente ejemplo es una clara demostración que aún con bajos contenidos de Fe es posible lograr la reducción completa si el tamaño de cristal óxido supera determinado valor.

-A diferencia del caso anterior, el precursor del cFe/SiO₂(898.N.) contiene como única especie el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el cual al ser sometido al proceso de reducción produjo: $\alpha\text{-Fe}^0$, Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 (en sitios M_1) y Fe^{2+} (en sitios M_1). Por lo tanto, puede suponerse que el diferente pretratamiento térmico ha generado un mayor grado de interacción óxido-soporte en pFe/SiO₂(898.N.) capaz de facilitar el ingreso de los iones Fe^{2+} en la red de la sílica durante la reducción. Otra alternativa posible, es que la estructura del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ facilite este proceso durante la etapa de la reducción, lo cual no ocurriría con el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En este catalizador no fue posible estimar un valor de d_{VA} debido a las interferencias provocadas por la presencia de Fe_2SiO_4 en la quimisorción de CO, por lo tanto, se estableció que $49 \leq d_{VA} \leq 155$ Å.

-El catalizador cFe/SiO₂(1098.N.) solo contiene fayalita. Este resultado es coherente con la reducción de ferrifayalita, cuya presencia fue verificada en el precursor.

Bibliografía.

- [1].- Weatherbee, G.D., Rankin, J.L., and Bartholomew, C.H.; *Appl. Catal.*, **11**, 73 (1984).
- [2].- Rankin, J.L., and Bartholomew, C.H.; *J. Catal.*, **100**, 533 (1986).
- [3].- Bartholomew, C.H.; “*Hydrogen Effects in Catalysis*”, Paál, Z. and Menon, P.G. (Eds.), p. 139, Marcel Dekker Inc. (1998).
- [4].- Tøpsoe, H., Tøpsoe, N., Bohlbro, H. and Dumesic, J.A.; “*New horizons in Catalysis, Part A*”, Seiyama T. and Tanabe, K. (eds). Elsevier Scientific Publishing Company (1980).
- [5].- Bianchi, D., Borcar, S., Teule-Gay, F. and Bennett, C.O.; *J. Catal.*, **82**, 442 (1983).
- [6].- Brunauer, S. and Emmett, P.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1732 (1940).
- [7].- Jung, H.J., Vannice, M.A., Mulay, L.N., Stanfield, R.M. and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **76**, 208 (1982).
- [8].- Dumesic, J.A., Tøpsoe, H. and Boudart, M.; *J. Catal.*, **37**, 513 (1975).
- [9].- Brunauer, S. and Emmett, P.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1754 (1935).
- [10].- Emmett, P.H. and Brunauer, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1553 (1937).
- [11].- Chu, L.S.; *Can. J. Chem.*, **33**, 279 (1955).
- [12].- Bennett, M.J. and Tompkins, F.C.; *Trans. Faraday. Soc.*; **53**, 185 (1957).
- [13].- Boudart, M., Delbouille, A., Dumesic, J.A., Khammouma, S., and Topsøe, H.; *J. Catal.*, **37**, 486 (1975).
- [14].- Travis, J.C. and Spijkerman, J.J.; “*Mössbauer Effect Methodology*”, I. Gruverman (Ed.), Vol. 4. Plenum, New York (1968).
- [15].- Clausen, B.S., Mørup, S., Nielsen, P., Thrane, N. and Tøpsoe, H.; *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **12**, 439 (1979).
- [16].- Delgass, W.N., Chen, L.Y. and Vogel, G.; *Rev. Sci. Instrum.*, **47**, 968 (1976).
- [17].- Marchetti, S.G., Alvarez, A.M., Mercader, R.C. and Yeramian, A.A.; *Latin Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem.*, **17**, 327 (1987).
- [18].- Clausen, B.S., Topsøe, H., and Mørup, S.; *Appl. Catal.*, **48**, 327 (1989).
- [19].- Bødker, F., Mørup, S., Oxborrow, C.A., Linderøth, S., Madsen, M.B. and Niemantsverdriet, J.W.; *J. Phys. Cond. Matter.*, **4**, 6555 (1992).

- [20].- Vandenberghe, R.E.; “*Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology*”. International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientist, Belgium (1991).
- [21].- Berry, F.J, Skinner, S. and Thomas, M.F.; *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 215(1998).
- [22].- Mørup, S., Topsoe, H. and Lipka, J.; *J. de Phys. Colloq.*, **37**, C6-287 (1976).
- [23].- Lehlooh, A-F and Mahmood, S.H.; *J. Mag. Mag. Mat.*, **151**, 163 (1995).
- [24].- Wickman, H.H., Klein, M.P. and Shirley, D.A.; *Phys. Rev.*, **152**, 345 (1966).
- [25].- Amthauer, G., Lottermoser, W., Redhammer, G. and Tippelt, G.; *Hyperfine Interactions*, **113**, 219 (1998).
- [26].- Kündig, W.; *Nuclear Instruments and Methods*, **48**, 219 (1967).
- [27].- Cagnoli, M.V., Gallegos, N.G., Alvarez, A.M., Bengoa, J.F., Yeramían, A.A., Schmal, M. and Marchetti, S.G.; *Appl. Catal. A: General*, **230**, 169 (2002).
- [28].- Unmuth, E.E., Schwartz, L.H., and Butt, J.B.; *J. Catal.*, **61**, 242 (1980).
- [29].- Deer, Howie, Zussmaan; *Rock Forming Minerals*, **5**, 73 (1961).
- [30].- Raupp, G.B., and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **58**, 337 (1979).
- [31].- Hobert, H. and Arnold, D.; “*Proceedings of the Conference on Mössbauer Spectroscopy*”, (Tihany, 1969), p.325, Akadémiai, Kiadó, Budapest (1971).
- [32].- Malathi, N. and Puri, S.P.; *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, 1418 (1971).

CAPITULO 4: MEDICION DE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE Fe/SiO₂.

1) Introducción.

Si bien, como ya fue explicado previamente (Capítulos 2 y 3), el conocimiento preciso de la estructura del catalizador es la herramienta fundamental que permite mejorar su “performance”, serán los resultados de actividad y selectividad, que se obtienen cuando el catalizador es probado en las condiciones de reacción, los que determinarán la utilidad y bondad del mismo. De esto se desprende la importancia de poseer los resultados presentados en este capítulo.

En este punto se comparan las actividades y selectividades en ciertas condiciones standard e iguales para todos los catalizadores, en lugar de buscar las condiciones óptimas de operación de cada uno de ellos.

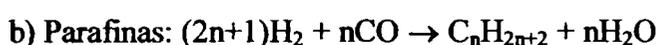
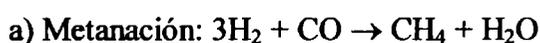
2) Consideraciones teóricas.

De todas las reacciones que pueden ocurrir durante la síntesis de Fischer-Tropsch, resultarán favorecidas las que conducirán a una disminución de energía libre bajo la diferente combinación de parámetros de reacción empleados para la síntesis. En una extensa revisión de la termodinámica de la reacción de Fischer-Tropsch, Anderson [1] encontró que las reacciones que poseen energía libre negativa (en el rango de 473 a 623 K) son las que se enumeran a continuación:

- 1.-Formación de parafinas, olefinas y alcoholes por hidrogenación directa de CO.
- 2.-Hidrogenación de olefinas y alcoholes, para formar parafinas.
- 3.-Reacción de olefinas y alcoholes con CO para dar compuestos de alto peso molecular.
- 4.-Formación de carburos.

Podemos clasificar en tres tipos las posibles reacciones que ocurren durante la síntesis de Fischer-Tropsch:

I.-Reacciones primarias:



- c) Olefinas: $2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
 d) Metanol: $2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
 e) Alcoholes pesados: $2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

II.-Reacciones secundarias.

- a) Reacción del gas de agua: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
 b) Isomerización de olefinas: $\text{R}=\text{C}-\text{C}-\text{R} \rightarrow \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R}$
 c) Hidrogenación de olefinas: $\text{R}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}-\text{R}-\text{CH}_3$
 d) Deshidratación de alcoholes: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O}$
 e) Hidroformilación: $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

III.- Reacciones colaterales.

- a) Reacción de Boudouard: $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$
 b) Formación de coque: $\text{H}_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$
 c) Formación de carburos: $\text{XM} + 2\text{CO} \rightarrow \text{M}_x\text{C} + \text{CO}_2$

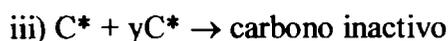
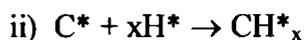
$$\text{XM} + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{M}_x\text{C} + \text{H}_2\text{O}$$

Los mecanismos de reacción propuestos para explicar el comportamiento de los catalizadores de Fe en esta síntesis son numerosos. Para su verificación se han utilizado técnicas tales como la de marcado radiactivo. Tres son los mecanismos propuestos que mayor atención merecen:

1- Modelo del carburo: en este modelo se propone para la síntesis de Fischer-Tropsch, que el Fe no es el componente activo del catalizador, sino que el catalizador real tiene una estructura de carburo de hierro másico con sitios activos sobre la superficie. Este modelo es adoptado por varios autores [2, 3, 4] y en particular por Raupp y Delgass [3], quienes mediante el uso de la espectroscopía Mössbauer “in situ”, encontraron una relación “quasi” lineal entre el incremento de la actividad en la síntesis y el grado de extensión de la carburización.

2- Modelo de la competición: en este modelo se considera que los átomos de Fe^0 sobre la superficie del catalizador son los sitios activos [5]. Posterior a la adsorción y disociación del CO y del H_2 hay tres reacciones posibles que involucran al carbono superficial C^* :

- i) $\text{C}^* + \text{Fe} \rightarrow \text{carburos}$



La primera de estas reacciones implica la difusión del carbono dentro del Fe metálico y se sabe que este proceso es muy rápido ($E_a = 10-16 \text{Kcal/mol}$). De esta forma, en las primeras etapas de la reacción la mayoría de los átomos de carbono se consumen en la reacción de carburización i). A medida que progresa la carburización del Fe, más C^* permanece en la superficie y está disponible para la síntesis de hidrocarburos (reacción ii) o para la desactivación (reacción iii). Por lo tanto, la velocidad de la segunda reacción debe pasar por un máximo. Las reacciones son competitivas siempre que la disociación del CO sea más lenta que la carburización.

3. Modelo de la activación lenta: se propone que la adsorción y disociación del CO son más rápidas que todas las reacciones subsiguientes, de esta forma hay suficiente carbono presente en la superficie del catalizador como para cumplir con los requerimientos de la carburización y la síntesis de hidrocarburos [5]. Por consiguiente, estos procesos son autónomos. Se supone que la hidrogenación ocurre en complejos superficiales constituidos por átomos de C, H, y Fe con una cierta configuración. La actividad inicial para la reacción de Fischer-Tropsch es baja ya que estos compuestos se forman a baja velocidad. Dicho de otra manera el Fe superficial es activado lentamente.

Los tres modelos coinciden en que la desactivación se produce por el bloqueo de sitios catalíticamente activos por carbono inactivo y posiblemente por hidrocarburos de alto punto de ebullición.

Aunque hasta el momento no se ha establecido fehacientemente el mecanismo de la reacción, Niemantsverdriet y col. [6] analizando los resultados experimentales de distintos autores [7, 8, 9, 10], concluyeron que el modelo que mejor representa el comportamiento de los catalizadores de Fe y su actividad durante la síntesis de Fischer-Tropsch es el de la competición. En este trabajo no se pretende determinar ningún tipo de mecanismo, sin embargo será mencionado oportunamente el que mejor explique el comportamiento de un catalizador dado.

3) Equipos y ensayos realizados.

Con la intención de realizar las medidas de actividad y selectividad de los catalizadores en estudio se construyó el equipo que se muestra en la Figura 4.1 y que

consta de las siguientes partes:

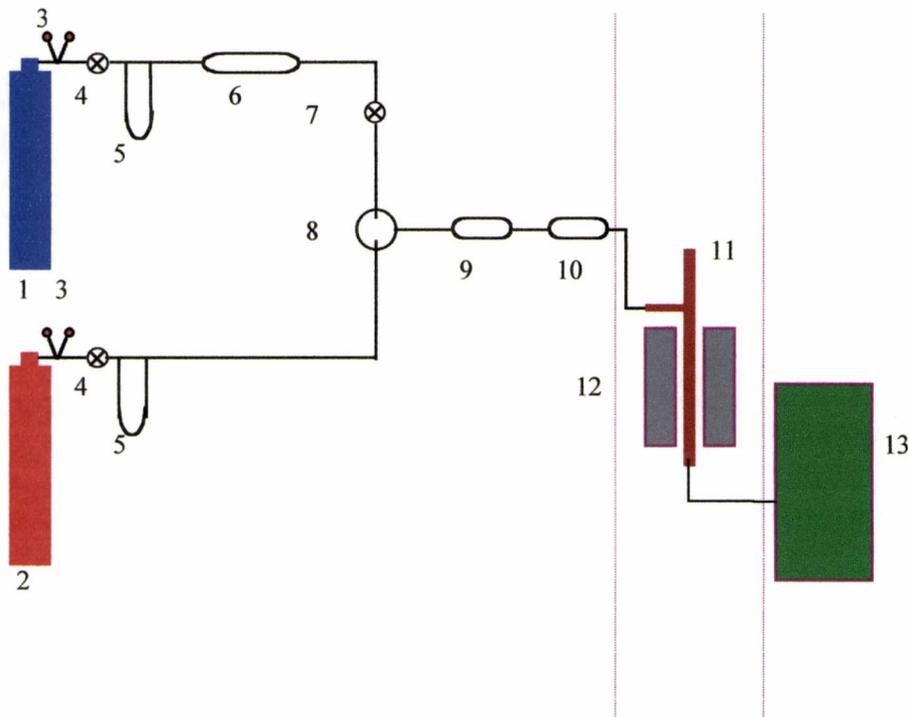


Figura 4.1: Esquema del equipo de medidas de actividad y selectividad:

1 y 2 tubos de alimentación de CO e H₂, 3 manoreductores, 4 válvulas agujas, 5 caudalímetros capilares, 6 trampa de carbonilos, 7 válvula “on-off”, 8 mezclador de gases, 9 purificador de Pd para H₂, 10 deshidratador de tamiz molecular 4A, 11 reactor, 12 horno, 13 cromatógrafo.

1.- Reactor diferencial y horno.

Se eligió trabajar con un reactor diferencial y con flujo pistón para simplificar el tratamiento posterior de los resultados.

De esta forma, un reactor tubular de vidrio Pirex de 10mm de diámetro interno fue construido. En el interior del mismo se aloja el catalizador soportado sobre un lecho de lana de cuarzo. El reactor posee una vaina donde se coloca la termocupla que permite medir la temperatura del lecho del catalizador, ubicándose el extremo final de la vaina en el centro del lecho del mismo. (Figura 4.2).

El horno se calienta eléctricamente, siendo su resistencia alimentada por un autotransformador de resistencia variable. El control de temperatura del horno se realiza mediante un controlador electrónico y una termocupla de Chromel-Alumel.

Como se desea trabajar en condiciones de isoterminia, el lecho donde ocurre la reacción es colocado en la zona del horno donde la temperatura es constante.

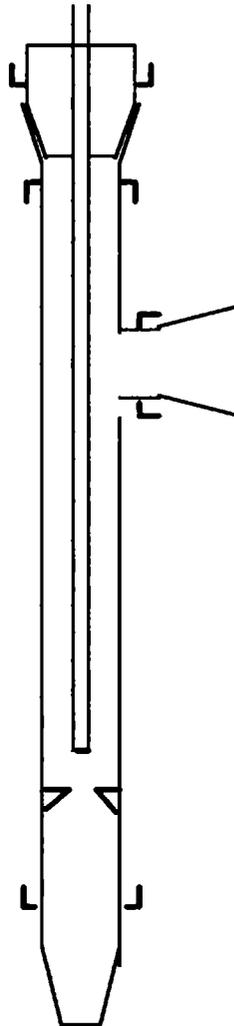


Figura 4.2: Esquema del reactor del equipo de medidas de actividad y selectividad

2.- Sistema de alimentación y flujo de gases.

El equipo fue diseñado de forma tal que permite el ingreso de los gases de reacción (H_2 , CO) al mismo por separado o mezclados. Los caudales de estos se regulan mediante válvulas aguja y son medidos en caudalímetros capilares.

3.- Sistema de análisis.

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía gaseosa “on line”, utilizando un cromatógrafo Konik KNK3000HRGC, con detector de ionización de llama y un integrador electrónico Spectra-Physics SP 4290, que evalúa las áreas de los picos obtenidos en forma automática. Como elemento separador se utilizó una columna capilar GS-Alúmina PLOT (J&W Scientific) de 30 m de longitud. Esta

columna resolvió alcanos y alquenos de C₁ a C₆.

La unidad de reacción fue operada a una presión total de 760 torr. Las masas de catalizador utilizadas fueron del orden de 800mg, la relación de alimentación fue de 3:1 (H₂:CO) y el caudal total fue de 20cm³/min. Dicha relación de alimentación fue elegida porque una atmósfera más hidrogenante permite que la superficie del metal se mantenga más limpia (menor tendencia a formarse depósitos de coque) y de esta forma es posible estudiar mejor las propiedades intrínsecas del catalizador. Las conversiones de CO en el estado pseudo-estacionario fueron menores al 3%, la temperatura de reacción 543 K y el tiempo de corrida 48 hs.

En cada corrida fueron cargados los precursores de los catalizadores en el reactor y la reducción de los mismos fue llevada a cabo “in situ” de la manera ya explicada (Capítulo 3), se dejó enfriar en corriente de H₂ hasta la temperatura de reacción y luego se comenzó a circular CO, de acuerdo con la relación deseada.

El cálculo del número de moles de cada compuesto obtenido se llevó a cabo determinando los factores de respuesta para cada componente de la siguiente forma:

Cálculo de los factores de respuesta

Para calcular los factores de respuesta se utilizaron patrones Alltech-Scotty que contienen parafinas normales del rango C₁-C₆ y olefinas normales del rango C₂-C₆. En los mismos todos los hidrocarburos tienen una concentración de aproximadamente 1000 ppm V/V en N₂.

Utilizando la ley de los gases ideales en condiciones normales de presión y temperatura, se calculó el número de moles de cada hidrocarburo, contenido en un cm³ de mezcla de patrones. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.1.

A partir de estos valores e inyectando distintos volúmenes, fue posible realizar una calibración absoluta en moles/cuentas para cada hidrocarburo, obteniéndose de esta forma los factores de respuesta que se muestran en la Tabla 4.2.

<i>Compuesto</i>	<i>[Moles de compuesto/cm³ de patrón] x10⁸</i>
<i>Metano</i>	4.1833
<i>Etano</i>	4.9575
<i>Etileno</i>	4.9070
<i>Propano</i>	4.8743
<i>Propeno</i>	5.0112
<i>Butano</i>	4.9534
<i>1-Buteno</i>	4.9405
<i>Pentano</i>	4.9780
<i>1-Penteno</i>	4.9360
<i>Hexano</i>	4.9408
<i>1-Hexeno</i>	4.9488

Tabla 4.1: Concentraciones de los patrones.

<i>Compuesto</i>	<i>Factores de respuesta [Moles/cuentas] x10¹⁵</i>
<i>Metano</i>	13.7420
<i>Etano</i>	8.3163
<i>Etileno</i>	8.3012
<i>Propano</i>	5.8926
<i>Propeno</i>	5.7806
<i>Butano</i>	4.5301
<i>1-Buteno</i>	4.3235
<i>Pentano</i>	3.6379
<i>1-Penteno</i>	3.3652
<i>Hexano</i>	3.1916
<i>1-Hexeno</i>	2.9887

Tabla 4.2: Factores de respuesta de los hidrocarburos.

4) Cálculo de parámetros vinculados con la actividad y selectividad de los catalizadores de Fe/SiO₂.

Cálculo de conversión.

Utilizando las corridas cromatográficas se puede calcular el número total de moles de hidrocarburos producidos ($n_T^{\#}$). Considerando que además de los hidrocarburos producidos se inyectaron CO₂ y H₂O e H₂ y CO sin reaccionar, entonces:

$$n_T = n_T^{\#} + n_{H_2} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2O} \quad (1)$$

y aplicando la ley de los gases ideales es posible evaluar n_T :

$$n_T = PV/RT \quad (2)$$

donde:

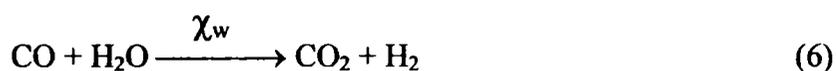
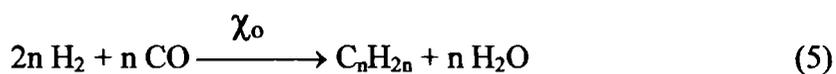
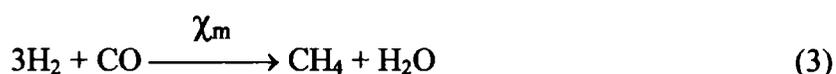
n_T = número total de moles inyectados

V = volumen inyectado

P = presión atmosférica

T = temperatura ambiente

Considerando que los tests catalíticos fueron llevados a cabo a presión atmosférica y en condiciones de reactor diferencial, del total posible de reacciones mencionadas en el punto 2 de este capítulo solo se considerarán las siguientes:



Donde χ_m , χ_p , χ_o , χ_w , son los correspondientes grados de avance. Se supone que χ_p y χ_o son independientes de la longitud de la cadena. Haciendo uso de los mismos es posible escribir las siguientes ecuaciones:

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - (3\chi_m + \sum (2n+1) \chi_p + \sum 2n \chi_o - \chi_w) \quad (7)$$

$$n_{CO} = n_{CO}^0 - (\chi_m + \sum n \chi_p + \sum n \chi_o + \chi_w) \quad (8)$$

$$n_{H_2O} = \chi_m + \sum n \chi_p + \sum n \chi_o - \chi_w \quad (9)$$

$$n_{CH_4} = \chi_m \quad (10)$$

$$n_{C_nH_{2n+2}} = \chi_p \quad (11)$$

$$n_{C_nH_{2n}} = \chi_o \quad (12)$$

$$n_{CO_2} = \chi_w \quad (13)$$

El número total de moles de CO₂ producidos (n_{CO_2}) se determinó por cromatografía gaseosa (utilizando una columna rellena de Chromosorb 102 y TCD como detector). Puesto que el valor obtenido fue muy pequeño, se eliminó la ecuación (6) de la resolución del sistema.

Utilizando los resultados cromatográficos se evalúan n_{CH_4} , $n_{C_nH_{2n+2}}$, y $n_{C_nH_{2n}}$. Además con las ecuaciones (10), (11) y (12) se conocen los grados de avance de las distintas reacciones. Reemplazando estos últimos en la ecuación (9) se calculan los moles de agua producidos (n_{H_2O}). De (1) y (2) se obtiene:

$$n_{H_2} + n_{CO} = PV/RT - n_T^{\#} - n_{H_2O} \quad (14)$$

Que permite calcular $n_{H_2} + n_{CO}$. Sumando las ecuaciones (7) y (8):

$$n_{H_2} + n_{CO} = n_{H_2}^0 + n_{CO}^0 - 4\chi_m - \sum_1^n (3n+1)\chi_p - \sum_1^n (3n)\chi_o \quad (15)$$

Que permite calcular $n_{H_2}^0$ y n_{CO}^0 . Además se sabe que:

$$\frac{n_{H_2}^{\circ}}{n_{CO}^{\circ}} = \frac{3}{1} \quad (16)$$

Por lo tanto, de (15) y (16), se obtiene n_{CO}° , y de (8) n_{CO} . Finalmente, se calcula la conversión con la siguiente ecuación:

$$\text{Conver}(\%) = \frac{n_{CO}^{\circ} - n_{CO}}{n_{CO}^{\circ}} \times 100$$

Cálculo de frecuencia de recambio (TOF).

Con el propósito de poder comparar las actividades de cada sitio entre los distintos catalizadores, se utilizan las denominadas “frecuencias de recambio (TOF)”. Según Vannice [11], dicha frecuencia puede definirse como:

$$\text{TOF}_{C_n} = \text{moléculas de } C_n \text{ formadas/sitio metálico} \times \text{segundo}$$

Definida la frecuencia de recambio como las moléculas de un hidrocarburo C_i producidas por sitio y por segundo, obtenemos, por ejemplo, para el metano:

$$\text{TOF}_{CH_4} = N^{\circ} \text{cuentas} CH_4 \left(\frac{\text{cuentas}}{\text{cm}^3} \right) \times f \left(\frac{\text{moles}}{\text{cuentas}} \right) \times 20 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{seg}} \right) \times 6.023 \times 10^{23} \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right) \frac{1}{m(\text{g.cat})} \frac{1}{\text{sitios}} \frac{1}{\text{g.cat}}$$

donde f es el factor de respuesta del metano.

De la misma forma se procede con todos los hidrocarburos y haciendo la suma de todas las frecuencias de recambio de todos los hidrocarburos se puede calcular la frecuencia de recambio de hidrocarburos totales:

$$\text{TOF}_{HC} = \frac{\sum_{n=1}^n \text{moléculas de } C_n \text{ formadas}}{\text{sitio} \times \text{segundo}}$$

Para la obtención de estos valores se ha considerado que cada átomo de Fe° metálico expuesto constituye un sitio activo. El número de átomos de Fe° superficiales se obtuvo de las medidas de quimisorción ya descriptas en el Capítulo 3 y el número de moléculas de hidrocarburos formadas por unidad de tiempo, surge de la integración de

las áreas de los picos cromatográficos conjuntamente con el correspondiente factor de respuesta del detector, evaluado utilizando los patrones correspondientes.

Multiplicando el TOF_{HC} por el número de sitios de Fe^0 superficiales (Fe_s^0) por gramo de catalizador, se obtiene la producción de hidrocarburos totales por gramo de catalizador:

$$Prod(HC_{Tot} / g_{cat}) = TOF_{HC} \times \frac{n^{\circ} \text{desitios de } Fe_s^0}{g_{cat}}$$

Además, la suma de las frecuencias de recambio de las olefinas dividido por la suma de las frecuencias de recambio de las parafinas (sin metano) brinda la relación:

Olefinas/Parafinas.

Cálculo de la probabilidad de crecimiento de cadena. Factor α de Schulz-Flory.

La síntesis de Fischer-Tropsch ha sido caracterizada como una oligomerización reductiva del CO [12]. Por lo tanto, pueden aplicarse las leyes de distribución de productos desarrolladas para la oligomerización o polimerización, como fue encontrado por Herington [13], Friedel y col. [14], y Anderson y col.[15] y se esquematiza en la Figura 4.3.

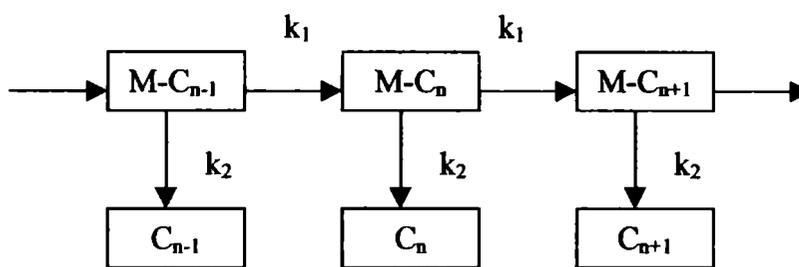


Figura 4.3: Representación esquemática del modelo de crecimiento de cadena de Anderson-Schulz-Flory

Luego de la incorporación de un monómero C_1 , proveniente del CO, en una cadena en crecimiento puede ocurrir un paso de propagación de cadena, con una constante de velocidad k_1 , o una etapa de terminación que conduce a la formación de producto, con una constante de velocidad k_2 . En el esquema de la Figura 4.3 se supone

que bajo condiciones de estado estacionario k_1 y k_2 son independientes del crecimiento de cadena y que no hay inserción de C_2 o de unidades mayores. Según este modelo, la fracción en peso de un compuesto de “n” carbonos, W_n , decrece de acuerdo a la siguiente progresión geométrica:

$$W_n = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$$

donde α , el coeficiente de progresión, es igual a $k_1/(k_1+k_2)$.

De esta manera, graficando el logaritmo de W_n/n vs. el número de carbono “n” se obtiene una recta de cuya pendiente ($\log \alpha$), puede obtenerse la relación k_1/k_2 . Esta relación posee un valor de diagnóstico: si $k_1 \ll k_2$, se formarán productos de bajo peso molecular, tales como metano o C_2 - C_4 ; si $k_1 \cong k_2$, la reacción producirá una ancha distribución de oligómeros del tipo C_1 C_{15} ; y si $k_1 \gg k_2$, la reacción llevará a la formación de productos de alto peso molecular del tipo ceras o polimetileno.

La máxima fracción en peso de un producto hidrocarbonado C_n , donde $n \geq 2$, viene determinada por la siguiente ecuación:

$$W_{n,máx} = 4n \frac{(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}}$$

Por lo tanto, si se cumple el modelo de Anderson-Schulz-Flory la ecuación anterior conduce a una limitación en la selectividad en la síntesis de Fischer-Tropsch, lo cual demuestra que es imposible desarrollar esta síntesis con selectividad hacia un solo producto excepto compuestos de C_1 como metano o metanol. No obstante, se puede obtener selectividad hacia distribuciones de productos amplias del tipo de los diesel (C_9 - C_{25}). Es importante destacar que, una vez que el coeficiente de progresión α es fijado, la distribución de productos queda determinada. La constante α depende de la composición del catalizador, el tamaño de partícula usado y también de las condiciones operativas de la reacción .

Desviaciones de la distribución de Anderson-Schulz-Flory en catalizadores máxicos son posibles si ocurren reacciones secundarias, tales como craqueo sobre soportes ácidos o inserción de olefinas en el crecimiento de cadena [12].

5)Resultados y discusión.

Efecto del tiempo de calcinación sobre la actividad y selectividad. Catalizadores calcinados en aire.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de los tests de actividad y selectividad de los catalizadores calcinados en aire. Puede verse que los valores de conversión para todos ellos a lo largo de todas las corridas es inferior al 1%. Una disminución cercana al 16% en las relaciones eteno/etano y propeno/propano cuando la conversión se incrementa de 1 a 2% fue encontrada por Amelse y col. [16] y Butt [17] para catalizadores de Fe/SiO₂ 4.9% p/p. Moon y col. [18] obtuvieron una relación constante etileno/etano para una conversión de CO que varió de 1 a 2%, cuando estudiaron el comportamiento catalítico de Fe/SiO₂ 9% p/p con distinto grado de reducción. Rameswaran y Bartholomew [19] han reportado una relación de olefinas a parafinas constante por encima de un rango de conversión de CO de 0.60-1.71% para un catalizador de Fe/Al₂O₃ 4.5% p/p. Por lo tanto, en nuestros resultados pueden despreciarse los efectos de conversión sobre los valores de selectividad. Además, son despreciables los problemas de transferencia de energía. En todos los casos, al cabo de 24 hs de reacción se alcanzó el estado pseudo-estacionario.

El análisis de la actividad de los catalizadores se llevará a cabo evaluando la producción de hidrocarburos totales por sitio activo (TOF_{HC}) y la producción de hidrocarburos totales por gramo de catalizador. Mientras que, el análisis de la selectividad se realizará a través de la relación olefinas/parafinas, porcentaje de metano y cuando sea posible, calculando el coeficiente de probabilidad de crecimiento de cadena de Schulz-Flory (α).

Con el propósito de comparar las actividades por sitio, se utilizaron los valores de TOF_{HC} de los tres catalizadores a cortos tiempos de reacción (aproximadamente 1 hora) ya que en esas condiciones la superficie de los cristales se encuentra limpia y de esta manera es posible medir la actividad intrínseca de cada sitio. Teniendo en cuenta las barras de error, puede verse que existe un ligero incremento del TOF_{HC} al pasar de cFe/SiO₂(8.a.) a cFe/SiO₂(144.a.), conservándose en cFe/SiO₂(344.a.).

Con el propósito de realizar un análisis de este comportamiento y tratar de identificar cuáles son los sitios activos y qué características estructurales poseen, se describe a continuación una serie de propiedades de la superficies de los pequeños cristales. En primer término se describen los distintos tipos de átomos superficiales y de

sitios superficiales que pueden existir en un cristal metálico, estando esta discusión circunscripta a metales con estructura bcc (cúbica centrada en el cuerpo), ya que es la que posee el Fe⁰ [20].

<i>cFe/SiO₂(8.a.)</i>			
	<i>61 min</i>	<i>1463 min</i>	<i>2837 min</i>
<i>Conver.(%)</i>	0.8	0.8	0.7
<i>TOF_{HC} x10⁴ [molec/sitio.s]</i>	2.9±0.7	2.7±0.6	2.6±0.6
<i>Prod.(HC_{tot}/g_{cat})x10¹⁶ [moléculas/s.g]</i>	1.2±0.3	1.1±0.3	1.1±0.2
<i>Ol/Par(s/C1)</i>	0.21±0.06	2.5±0.7	2.3±0.6
<i>% C1</i>	37.5±0.1	34.9±0.1	43.0±0.1
<i>cFe/SiO₂(144.a.)</i>			
	<i>69 min</i>	<i>1497 min</i>	<i>2828 min</i>
<i>Conver.(%)</i>	0.8	0.6	0.5
<i>TOF_{HC} x10⁴ [molec/sitio.s]</i>	5±1	3.5±0.8	3.2±0.8
<i>Prod.(HC_{tot}/g_{cat})x10¹⁶ [moléculas/s.g]</i>	1.7±0.4	1.1±0.2	1.0±0.2
<i>Ol/Par(s/C1)</i>	1.8±0.5	2.6±0.7	2.7±0.8
<i>% C1</i>	70.0±0.1	62.0±0.1	63.3±0.1
<i>cFe/SiO₂(344.a.)</i>			
	<i>95 min</i>	<i>1475 min</i>	<i>1725 min</i>
<i>Conver.(%)</i>	0.6	0.4	0.7
<i>TOF_{HC}x10⁴ [molec/sitio.s]</i>	4±1	2.8±0.7	4±1
<i>Prod.(HC_{tot}/g_{cat})x10¹⁶ [moléculas/s.g]</i>	1.4±0.3	0.9±0.2	1.4±0.3
<i>Ol/Par(s/C1)</i>	0	0	0
<i>% C1</i>	92.5±0.1	79.8±0.1	78.7±0.1

Conver(%): conversión porcentual de CO

TOF_{HC}: frecuencia de recambio a hidrocarburos totales

Prod(HC_{tot}/gcat): producción de hidrocarburos totales por gramo de catalizador

Ol/Par(s/C1): relación olefinas a parafinas, sin incluir metano

%C1: porcentaje de metano

Tabla 4.3: resultados de los tests de actividad y selectividad de los catalizadores calcinados en aire a diferentes tiempos de corrida.

Átomos superficiales: como es bien sabido, los átomos superficiales difieren de los del seno del cristal en que poseen su esfera de coordinación incompleta y el número de vecinos más próximos varía con la posición del átomo. Para indicar los distintos tipos de átomos superficiales se utilizará la siguiente notación: $C_j^{p,q,r,\dots}$. En ella j indica el número de vecinos más próximos que presenta el átomo en cuestión, en tanto p,q,r,\dots indican qué átomos faltan de la esfera de coordinación, siguiéndose el orden de numeración dado en la Figura 4.4. Así, si el átomo en cuestión carece de los vecinos indicados como 1, 2, 3, 4, entonces será denominado $C_4^{1,2,3,4}$. Esta notación ha sido empleada por Van Hardeveld y Hartog [20] y no sólo permite indicar el número de vecinos más próximos que posee un átomo determinado sino también que arreglo geométrico presenta.

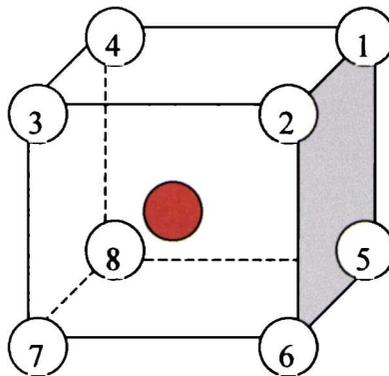


Figura 4.4: numeración de los vecinos más próximos de un átomo dado en un empaquetamiento b.c.c.

Sitios superficiales: se le da este nombre a un ensamble de “ n ” átomos superficiales y se lo denota por B_n . En general, es necesario especificar la geometría del sitio B_n , ya que no todos los posibles arreglos de “ n ” átomos superficiales son activos para el proceso en consideración. Por ejemplo, la quimisorción asociativa de etileno sobre un sitio B_2 sólo ocurre cuando la distancia entre los dos átomos que constituyen el sitio cae dentro de ciertos límites definidos por las propiedades direccionales del enlace químico. Un tipo de sitio B_n muy importante es el que surge de cubrir planos de las caras del cristal con una capa extra de átomos incompleta. En los escalones que se generan de esta manera aparecen sitios B_5 . Estos sitios son muy importantes en catálisis heterogénea ya que se ha demostrado que el N_2 se adsorbe fuertemente en ellos [21], además Van Hardeveld y Hartog [22] encontraron que, aparentemente, el CO se quimisorbe más fuertemente sobre el Ni cuando mayor es el número de estos sitios.

El número de sitios superficiales B_5 es difícil de calcular, ya que depende del grado de planos incompletos que presenta el cristal y esto a su vez depende fuertemente, entre otras cosas, de la velocidad de crecimiento del cristal. En cambio, es posible calcular el número de distintos átomos superficiales existentes en un cristal de un determinado tamaño. Antes de iniciar el cálculo es necesario determinar que forma presentan los microcristales en cuestión. Esto también es difícil de llevar a cabo, ya que no se pueden realizar determinaciones de microscopía electrónica, debido a la alta capacidad de reoxidación del Fe^0 y en algunos casos por el pequeño tamaño de los cristales. La predicción de la forma sobre la base de los cálculos teóricos, generalmente parte del supuesto que los cristales se encuentran en estado de equilibrio termodinámico, lo que no siempre se cumple. Estos cálculos tienden a privilegiar las formas icosaédricas y octaédrica sobre las demás. A pesar de las dificultades mencionadas, es posible elegir ciertas formas que resulten aceptables y a partir de ellas llegar a conclusiones de carácter general independientemente de la forma elegida.

De esta descripción se desprende que es esperable que los distintos tipos de átomos superficiales presenten distintas actividades para la reacción en cuestión. Por lo tanto, se debe elegir una determinada forma para el microcristal y se debe calcular cómo varía el número de estos átomos al cambiar el tamaño del cristalito con el propósito de correlacionar esta variación con las diferencias de actividad entre los catalizadores. Cuando realizaron este procedimiento con catalizadores de Ru/Al_2O_3 , Kellner y Bell [23] encontraron que la actividad para la reacción de Fischer-Tropsch aumenta cuando aumenta el tamaño de cristal de 12 a 37 Å de diámetro. Estos autores explicaron este resultado suponiendo que los átomos de las caras del cristal son más activos que los de bordes y vértices.

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo del número de distintos tipos de átomos superficiales son las dadas en [20] suponiendo que el Fe^0 se encuentra como cristales b.c.c octaédricos:

$$N_T = \frac{(2m^2 + 1)(4m - 3)}{3}$$

$$N_S = 8m^2 - 12m + 6$$

$$N(C_4^{1,2,3,4}) = 6$$

$$N(C_6^{1,2}) = 12(m - 2)$$

$$N(C_4^{1,2,3,6}) = 4m(m - 1)$$

$$N(C_7^1) = 4(m - 3)(m - 2)$$

Donde:

N_T = número total de átomos en el cristal

N_S = número total de átomos superficiales en el cristal.

$N(C_j^{p,q,r,\dots})$ = número de átomos superficiales $C_j^{p,q,r,\dots}$

m = número de átomos existentes a lo largo de la arista del cristal incluyendo los de los vértices.

En la Figura 4.5 se representan los distintos tipo de átomos superficiales para cristales b.c.c. octaédricos.

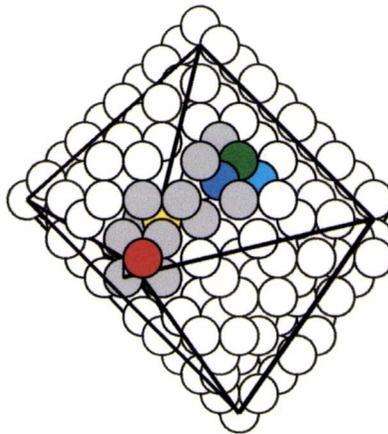
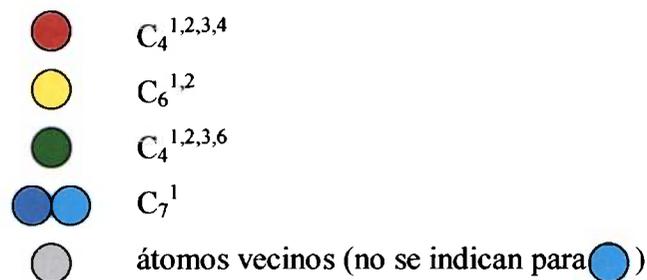


Figura 4.5: Distintos tipos de átomos superficiales en un cristal :



Para calcular m se iguala el volumen de una esfera de diámetro d_{VA} con el volumen de un octaedro, obteniéndose de esta forma la longitud de la arista. Después se divide este valor por el parámetro de red del Fe^0 ($a=2.87 \text{ \AA}$) resultando así el número de celdas unidad en la arista y por ende de átomos. Si a este valor se le suma la unidad se

obtiene el número m.

Cuando se adopta este modelo y se calculan los distintos tipos de átomos superficiales existentes en un cristal en los catalizadores cFe/SiO₂(8.a.) y cFe/SiO₂(144.a.), se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 4.4. Donde para cFe/SiO₂(344.a.) se obtuvieron los mismos valores que para cFe/SiO₂(144.a.) ya que ambos poseen el mismo diámetro de partícula.

	cFe/SiO ₂ (8.a.)	cFe/SiO ₂ (144.a.)/(344.a.)
m	9	15
N _T	1793	8569
N _S	546	1626
N(C ₄ ⁴)	6	6
N(C ₆ ²)	84	156
N(C ₄ ⁶)	288	840
N(C ₇)	168	624

Tabla 4.4: número de tipos de átomos superficiales en un cristal de los catalizadores de cFe/SiO₂(8.a.) y cFe/SiO₂(144.a.) suponiendo forma octaédrica. Para simplificar la notación se usó: N(C₄⁴)=N(C₄^{1,2,3,4}), N(C₆²)=N(C₆^{1,2}), N(C₄⁶)=N(C₄^{1,2,3,6}), N(C₇)=N(C₇¹)

De acuerdo con Ponc y Van Barneveld [24], la disociación del CO requiere de la presencia de ensambles de átomos metálicos superficiales, descartándose que un átomo metálico aislado pueda ser activo, mientras que la hidrogenación de C* no necesita de la existencia de ensambles. En base a este razonamiento, debería esperarse que la actividad de los átomos superficiales se incremente con la siguiente secuencia para un cristal octaédrico de Fe⁰ b.c.c:



suponiendo que un átomo metálico superficial forma parte de un ensamble tanto más activo cuando mayor es el número de coordinación del mismo.

Para evaluar si existen variaciones en las poblaciones de los diferentes tipos de sitios superficiales es necesario estimar el número total de los mismos por gramo de catalizador. De esta forma se consideran simultáneamente:

- el porcentaje de Fe⁰ obtenido en el catalizador fresco.
- el tamaño promedio de los cristales.
- el tipo de cada sitio presente en cada cristal del tamaño medio.

A modo de ejemplo se muestra a continuación el cálculo de sitios C₇¹/g cat para cFe/SiO₂(8.a.):

% de Fe total en el catalizador: 5.7% (Capítulo 2)

% de Fe⁰ en el catalizador: 20% (Capítulo 3)

1g cat ————— 5.7%≡0.057g Fe tot.

1g cat ————— 20%Fe⁰ ≡0.0114g Fe⁰.

De la Tabla 4.4:

1 cristal ————— 1793 átomos de Fe⁰ .

1793átomos de Fe⁰/cristal x 55,84g/mol x (6.023x 10²³)⁻¹(átomos/mol)⁻¹=1.66x10⁻¹⁹ g de Fe⁰ /cristal.

1.66x10⁻¹⁹ g de Fe⁰ /cristal. ————— 1 cristal.

0.0114g Fe⁰ ————— 6.86x10¹⁶ cristal de Fe⁰/g de catalizador.

Si el valor obtenido se multiplica por el número de sitios C₇¹ que hay por cristal de Fe⁰, se obtiene el número de sitios C₇¹ que hay en un gramo de catalizador. En este caso

6.86x10¹⁶ cristal de Fe⁰/g de catalizador x 168 sitios C₇¹/cristal de Fe⁰=

1.15x10¹⁹ sitios C₇¹/ g de catalizador.

En la Tabla 4.5 se muestran los valores obtenidos. Puede verse que la población relativa de sitios C₇¹/g de catalizador es la única que se incrementa (1.3 veces) al pasar de cFe/SiO₂(8.a.) a cFe/SiO₂(144.a.) y cFe/SiO₂(344.a.). Mientras que las poblaciones de todos los otros tipos de sitios disminuyen. Cuando este resultado se analiza en conjunto con los valores de TOF_{HC} se puede concluir que los sitios más activos para la reacción de Fischer-Tropsch serían los C₇¹.

Puede verse que este análisis es compatible con el realizado en base a los

resultados de Kellner y Bell [23], ya que efectivamente los átomos más activos están ubicados en las caras, sólo que en el caso de cristales octaédricos b.c.c, donde se distinguen dos tipos de átomos en esta posición, los C_7^1 (que corresponden a planos interiores expuestos) son los más activos.

Tipo de Sitios superficiales	<i>cFe/SiO₂(8.a.)</i>		<i>cFe/SiO₂(144.a.)/(344.a.)</i>	
	<i>[Número de sitios/gcat]x10⁻¹⁸</i>	<i>% relativo de sitios</i>	<i>[Número de sitios/gcat]x10⁻¹⁸</i>	<i>% relativo de sitios</i>
C_7^1	11.5	30.6	11.2	38.5
C_4^4	0.4	1.1	0.1	0.4
C_6^2	5.8	15.5	2.8	9.6
C_4^6	19.8	52.8	15.0	51.5

Tabla 4.5: número de sitios por gramo de catalizador y sus porcentajes relativos.

En concordancia con el resultado anterior, la producción de hidrocarburos por gramo de catalizador es igual para los tres catalizadores. Si bien el número total de sitios superficiales de $cFe/SiO_2(8.a.)$ es mayor que el correspondiente a $cFe/SiO_2(144.a.)$ y $cFe/SiO_2(344.a.)$, la población relativa de sitios C_7^1 crece ligeramente en estos últimos compensándose los efectos.

Los resultados de actividad de este conjunto de catalizadores han podido explicarse utilizando únicamente criterios geométricos. Probablemente los efectos electrónicos resultan despreciables por la pequeña diferencia de tamaños.

Con respecto a la selectividad, la relación olefinas/parafinas es evaluada a tiempos medios donde el estado pseudo-estacionario permite realizar un buen número de determinaciones y por lo tanto disminuir el error. En la Tabla 4.3 puede verse que $cFe/SiO_2(8.a.)$ y $cFe/SiO_2(144.a.)$ poseen igual relación olefinas/parafinas. Además, la producción de metano crece a medida que aumenta el tiempo de calcinación de los precursores, llegándose a duplicar en $cFe/SiO_2(344.a.)$.

Considerando que los tres catalizadores presentan las mismas especies y porcentajes de Fe, existiendo sólo ligeras diferencias de tamaño de cristal (Capítulo 3), entonces las marcadas diferencias de selectividad deben estar vinculadas a alguna otra propiedad estructural. Mayores tiempos de calcinación producirían un “borrado” de las imperfecciones cristalinas, por lo tanto, sería de esperar que las caras de los cristales de $cFe/SiO_2(344.a.)$ posean el menor número de sitios B_5 (escalones o “steps”). De acuerdo

a algunos autores [25] las moléculas de hidrocarburos que están creciendo se adsorben en forma paralela a la superficie del cristal, por lo tanto, cristales con muchas imperfecciones no serían capaces de quimisorber fuertemente hidrocarburos de dos o más átomos de carbono, en cambio aquellos con sus caras más “lisas” pueden retener mucho más tiempo la olefina formada, permitiendo su hidrogenación y/o hidrogenólisis. Por este motivo, catalizadores con cristales con menor número de imperfecciones producirían menos olefinas y más metano.

En la Figura 4.6 puede verse que $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(8.a.)$ no sigue la ley de crecimiento de cadena que surge del modelo de Anderson-Schulz-Flory. Es decir que el catalizador “quiebra” la distribución de Anderson-Schulz-Flory permitiendo de esta forma obtener un menor porcentaje de metano que el predicho por este modelo. En los otros dos catalizadores, el pequeño número de productos obtenidos no permite calcular con un buen grado de confianza los valores del α y/o grado de cumplimiento del modelo.

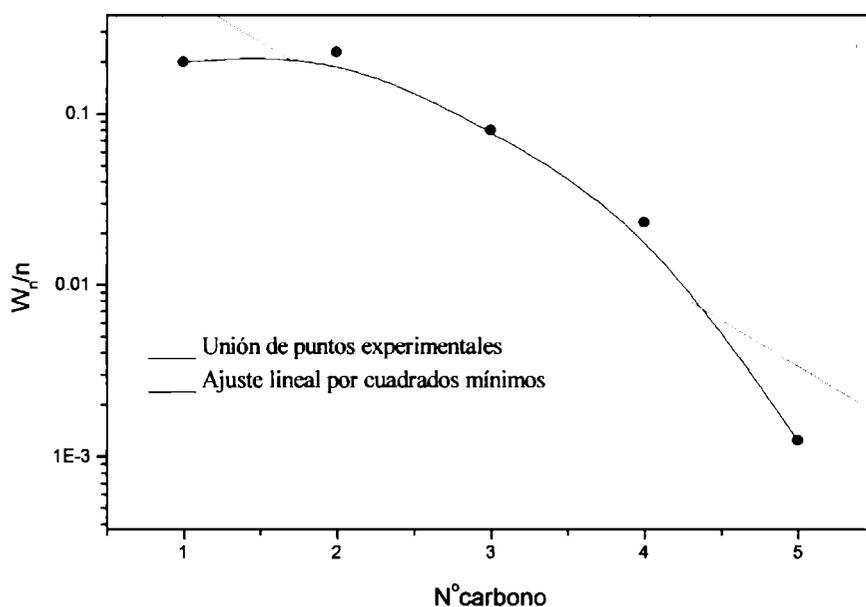


Figura 4.6: Representación de la fracción másica/ n° de carbono vs. n° de carbono para $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(8.a.)$ en estado pseudo-estacionario.

Efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad y selectividad. Catalizadores calcinados en nitrógeno.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de los tests de actividad y selectividad de los catalizadores calcinados en N_2 a distintas temperaturas. En ella se ve que con excepción de $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.N.)$ a cortos tiempos de reacción, todas las conversiones son

Handwritten notes:
1. MW.
57/157

del orden del 2% o inferiores, por lo tanto, en estado pseudo-estacionario (que se alcanza al cabo de 24 hs de corrida), se descartan efectos de la conversión sobre la selectividad.

<i>cFe/SiO₂(698.N.)</i>			
	<i>85 min</i>	<i>1492 min</i>	<i>2916 min</i>
<i>Conver.(%)</i>	10.6	2.7	1.3
<i>TOF_{HC}x10⁴ [molec/sitio.s]</i>	119±8	24±2	14±1
<i>Prod.(HC_{tot}/g_{cat})x10⁻¹⁶ [moléculas/s.g]</i>	18±1	3.7±0.2	2.1±0.1
<i>Ol/Par(s/C1)</i>	0.8±0.1	1.4±0.2	1.9±0.2
<i>% C1</i>	29.5±0.1	40.1±0.1	35.9±0.1
<i>cFe/SiO₂(898.N.)</i>			
	<i>63 min</i>	<i>1432 min</i>	<i>2890 min</i>
<i>Conver.(%)</i>	2.0	0.8	0.6
<i>TOF_{HC}x10⁴ [molec/sitio.s]</i>	55±13	22±5	15±4
<i>Prod.(HC_{tot}/g_{cat})x10⁻¹⁶ [moléculas/s.g]</i>	5±1	2.1±0.5	1.4±0.3
<i>Ol/Par(s/C1)</i>	0.7±0.2	0.5±0.1	0.6±0.2
<i>% C1</i>	82.3±0.1	87.1±0.1	86.3±0.1
<i>cFe/SiO₂(1098.N.)</i>			
	<i>76 min</i>	<i>1432 min</i>	<i>2858 min</i>
<i>Conver.(%)</i>	0.1	0.1	0.1
<i>TOF_{HC}x10⁴ [molec/sitio.s]</i>	2.0±0.5	0.9±0.2	0.6±0.1
<i>Prod.(HC_{tot}/g_{cat})x10⁻¹⁶ [moléculas/s.g]</i>	0.5±0.1	0.2±0.1	0.1±0.1
<i>Ol/Par(s/C1)</i>	0	0	0
<i>% C1</i>	94.8±0.1	93.9±0.1	93.8±0.1

Conver(%): conversión porcentual de CO

TOF_{HC}: frecuencia de recambio a hidrocarburos totales

Prod(HC_{tot}/g_{cat}): producción de hidrocarburos totales por gramo de catalizador

Ol/Par(s/C1): relación olefinas a parafinas, sin incluir metano

%C1: porcentaje de metano

Tabla 4.6: resultados de los tests de actividad y selectividad de los catalizadores calcinados en N₂ a diferentes tiempos de corrida

El análisis de la actividad y selectividad de los catalizadores se realizó siguiendo la misma sistemática que para los catalizadores calcinados en aire.

Cuando se adopta el modelo descrito previamente y se calculan los distintos tipos de átomos superficiales existentes en los catalizadores $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$ y $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$, se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 4.7. Para $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$ se utilizó el diámetro inferior del rango determinado en el Capítulo 3 con el propósito de acentuar las tendencias

	$c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$	$c\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$	
		49.4	155.4
m	105	19	57
N_T	3065089	17593	487425
N_S	86946	2666	25314
N(C₄⁴)	6	6	6
N(C₆²)	1236	204	660
N(C₄⁶)	43680	1368	12768
N(C₇)	42024	1088	11880

Tabla 4.7: número de tipos de átomos superficiales en los cristales de los catalizadores de $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$ y $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$ suponiendo forma octaédrica. Para simplificar la notación se usó: $N(\text{C}_4^4)=N(\text{C}_4^{1,2,3,4})$, $N(\text{C}_6^2)=N(\text{C}_6^{1,2})$, $N(\text{C}_4^6)=N(\text{C}_4^{1,2,3,6})$, $N(\text{C}_7)=N(\text{C}_7^1)$

El TOF_{HC} de $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$ resultó 2.2 veces mayor que el de $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$. Si se analiza la población relativa de diferentes tipos de sitios superficiales por gramo de catalizador puede verse que los sitios C_7^1 aumentan 1.2 veces, mientras que los otros sitios disminuyen o permanecen constantes al pasar de $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$ a $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$ (Tabla 4.8).

Si bien cualitativamente el efecto geométrico nuevamente permite explicar el cambio de TOF_{HC} , la discrepancia cuantitativa estaría indicando la presencia de otro tipo de efecto. Probablemente, en $\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$ comience a notarse un efecto electrónico debido a la “demetalización” que experimentan partículas metálicas muy pequeñas [26]. Estas no poseen una banda de valencia completamente desarrollada (tienen un sistema de niveles discretos (cuantizados) en lugar de una banda cuasi-

continua característica de los metales), provocando un efecto que tiene influencia en la energía de enlace, como fue determinado por XPS y sería, en principio, importante tanto en la quimisorción como en la catálisis. Las pequeñas partículas metálicas tienen un mayor potencial de ionización y afinidad electrónica, y ambos convergen sólo lentamente al valor de la función trabajo. La menor disponibilidad de electrones dificulta la disociación de CO, etapa inicial de la síntesis de Fischer-Tropsch. Este efecto produce una disminución en la actividad que podría explicar el desacuerdo cuantitativo cuando sólo el efecto geométrico es considerado.

Por otro lado, cFe/SiO₂(1098.N.) no posee sitios de Fe⁰ superficiales. Sin embargo, es capaz de disociar CO con una actividad por sitio similar a la de los catalizadores calcinados en aire. Esto demuestra que los iones de Fe²⁺ de la fayalita son capaces de disociar el CO, aunque con baja actividad y sin producir crecimiento de cadena como se explica más abajo.

Tipo de Sitios superficiales	cFe/SiO ₂ (698.N.)		cFe/SiO ₂ (898.N.)	
	[Número de sitios/gcat]x10 ¹⁸	% relativo de sitios	[Número de sitios/gcat]x10 ¹⁸	% relativo de sitios
C ₇ ¹	8.0	48.5	3.6	40.9
C ₄ ⁴	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₆ ²	0.2	1.2	0.7	8.0
C ₄ ⁶	8.3	50.3	4.5	51.1

Tabla 4.8: número de sitios por gramo de catalizador y sus porcentajes relativos.

Cuando se observa la producción de hidrocarburos por gramo de catalizador puede verse que para cFe/SiO₂(698.N.) es mayor que para cFe/SiO₂(898.N.). Este resultado es coherente con el hecho de que este último posee una menor cantidad de sitios superficiales totales y una menor población relativa de sitios C₇¹.

Con respecto a la selectividad en la Tabla 4.6 se observa que cFe/SiO₂(698.N.) produce una mayor cantidad de olefinas y menor porcentaje de metano que cFe/SiO₂(898.N.). Este último, por haber sido calcinado a mayor temperatura, debería tener menos imperfecciones cristalinas y como consecuencia, al igual que los catalizadores calcinados en aire, este efecto sería el responsable de la obtención de

menos olefinas y más metano que en $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$.

$c\text{Fe}/\text{SiO}_2(1098.\text{N.})$ no es capaz de producir crecimiento de cadena pues no existen sitios vecinos lo suficientemente cercanos para que ello ocurra.

En la Figura 4.7, se observa que $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$ se aparta de la distribución de productos de Anderson-Schulz-Flory, lo que se nota en la “caída” en la producción de metano. Por otra parte, $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$ sigue con dicha distribución (Figura 4.8), obteniéndose un coeficiente de probabilidad de crecimiento de cadena $\alpha=0.214$. Este valor es inferior al obtenido con catalizadores máxicos de Fe ($\alpha=0.44$ [12]). Esto puede atribuirse al menor tamaño de cristal que impediría que la cadena se propague.

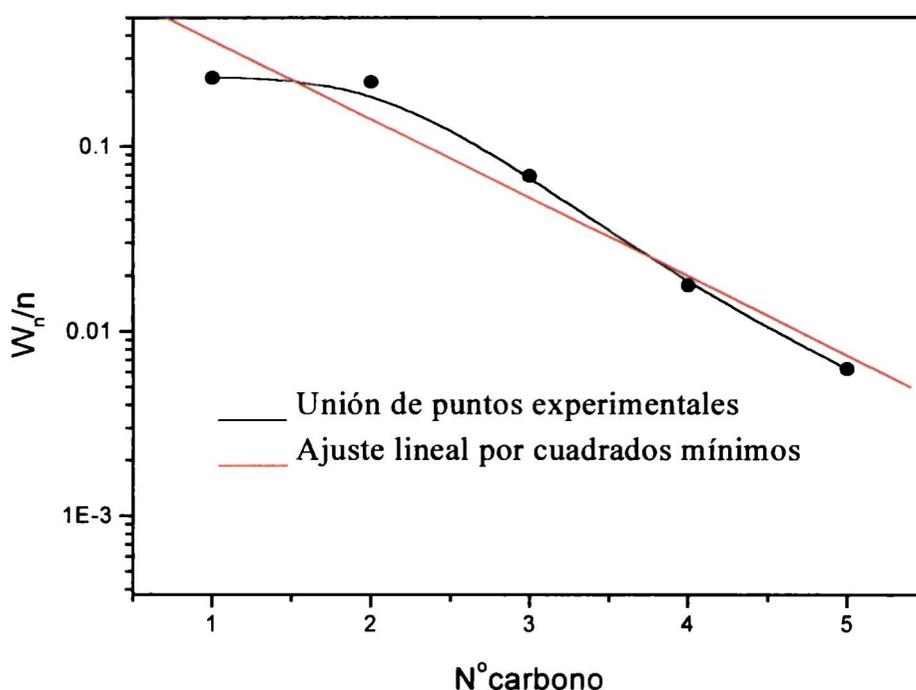


Figura 4.7: Representación de la fracción másica/nº de carbono vs. nº de carbono para $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$ en estado pseudo-estacionario.

Si se analiza la variación de la producción de $\text{CH}_4/\text{g.s}$ con el tiempo de reacción en $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$ y $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(898.\text{N.})$ puede verse que la misma pasa por un máximo ajustándose al modelo de la competición (Figura 4.9). Cuando se comparan ambos catalizadores entre sí, se ve que $c\text{Fe}/\text{SiO}_2(698.\text{N.})$, que es el que tiene los cristales de mayor tamaño, tarda más tiempo en alcanzar el estado pseudo-estacionario, debido a que dichos cristales deberían tardar más tiempo en carburizarse.

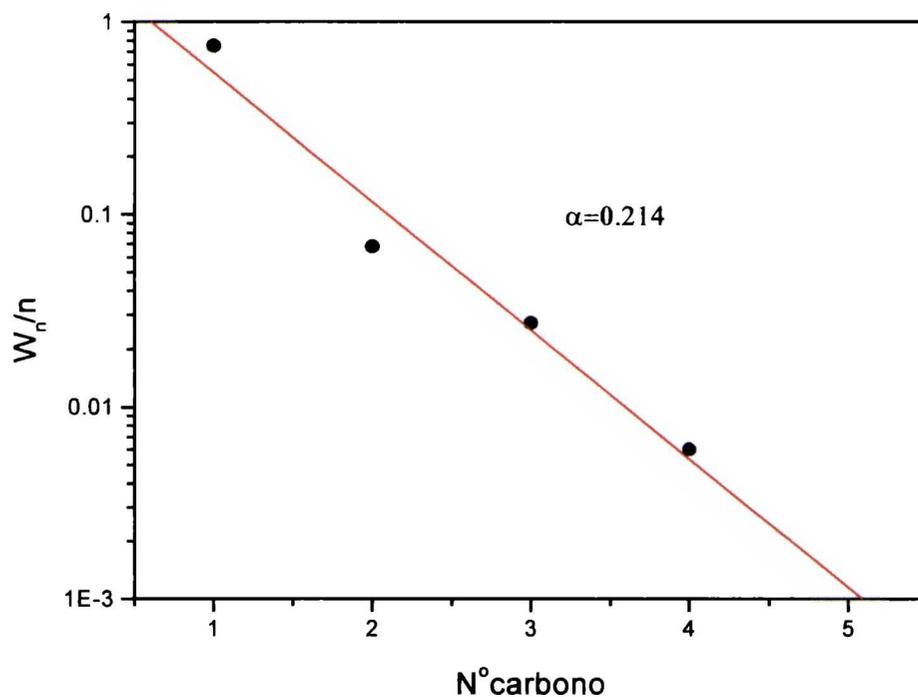


Figura 4.8: Representación de la fracción másica/ n° de carbono vs. n° de carbono para cFe/SiO₂(898.N.) en estado pseudo-estacionario.

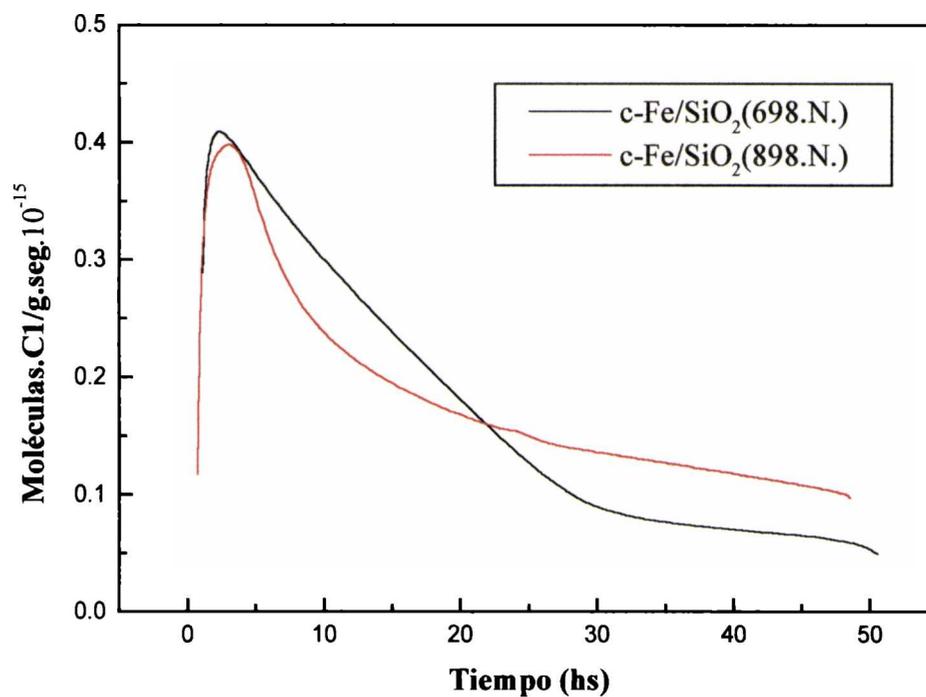


Figura 4.9: Producción de CH₄/g.s con el tiempo de reacción en cFe/SiO₂(698.N.) y cFe/SiO₂(898.N.)

**Efecto de la atmósfera de calcinación sobre la actividad y selectividad.
Catalizadores calcinados en aire y nitrógeno.**

Cuando se comparan los valores de TOF_{HC} se comprueba que $cFe/SiO_2(698.N.)$ es 41 veces más activo que $cFe/SiO_2(8.a.)$; por otro lado, las poblaciones relativas de sitios C_7^1 aumentan en el mismo sentido, pero sólo 1.6 veces, mientras que el resto de las poblaciones disminuyen o permanecen constantes. Por lo tanto, en este rango de tamaños (22-287 Å) el efecto geométrico pierde importancia y se vuelve predominante el efecto electrónico (demetalización) ya descrito.

En cuanto a la producción de hidrocarburos $cFe/SiO_2(698.N.)$ tiene aproximadamente 1/3 de los sitios totales de $cFe/SiO_2(8.a.)$, pero como son 41 veces más activos, en el balance la actividad por gramo resulta unas 15 veces mayor en $cFe/SiO_2(698.N.)$.

La relación olefinas/parafinas y la producción de metano en estado pseudo-estacionario es similar para ambos catalizadores. Este resultado se justifica teniendo en cuenta que ambos deberían tener un número similar de imperfecciones cristalinas ya que las historias térmicas son similares.

6)Conclusiones.

Efecto del tiempo de calcinación.

En los catalizadores calcinados en aire se obtuvieron las mismas especies de Fe, tamaños extremadamente pequeños de cristales de Fe^0 y pequeñas variaciones de tamaño de los mismos (Capítulo 3). El incremento del tiempo de calcinación condujo a:

-mayor actividad por sitio al aumentar el tamaño de cristal debido al aumento de la población relativa de los sitios más activos.

-similar producción de hidrocarburos por gramo de catalizador debido a efectos de compensación entre número y tipo de sitios activos.

-disminución de producción de olefinas y aumento en el porcentaje de metano, debido al “borrado” de imperfecciones cristalinas, que permiten retener mayor tiempo las olefinas adsorbidas con la consecuente hidrogenación y/o hidrogenólisis de las mismas.

En este conjunto de catalizadores pudo verificarse que los sitios superficiales más

activos son aquellos con mayor número de primeros vecinos de Fe⁰ (sitios C₇¹). Estas consideraciones de tipo geométrico fueron suficientes para explicar las diferencias de actividad catalítica. El muy pequeño tamaño de cristal metálico existente en todos los sólidos (22 a 37 Å) induce a pensar que la demetalización es de igual magnitud y por lo tanto los efectos electrónicos no producen diferencias en las actividades por sitio.

Efecto de la temperatura de calcinación.

En los catalizadores calcinados en N₂ a diferentes temperaturas se obtuvieron distintas especies de Fe y tamaño de cristal metálico (Capítulo 3). El incremento de temperatura de calcinación condujo a:

- disminución de la actividad por sitio debido a un efecto combinado de disminución de la población relativa de los sitios más activos y de demetalización de los cristales más pequeños.

- disminución de la producción de hidrocarburos por gramo debido a una disminución del número y tipo de sitios activos.

- disminución de la producción de olefinas y aumento del porcentaje de metano debido al “borrado” de las imperfecciones cristalinas.

En este conjunto de catalizadores se abarca un rango más amplio de tamaños medios de cristal metálico (287 a 49-155 Å) y por este motivo puede considerarse que existe una superposición de efectos geométrico y electrónico que conducen a la disminución de la actividad por sitio en el catalizador calcinado a 898 K.

Además, se demostró que los sitios superficiales de Fe²⁺ en cFe/SiO₂(1098.N.) son capaces de disociar el CO en las condiciones de reacción, pero sobre ellos no es posible que ocurra crecimiento de cadena.

Efecto de la atmósfera de calcinación.

Al variar la atmósfera de calcinación (N₂ y aire) se produjeron importantes diferencias estructurales entre ambos sistemas (Capítulo 3). En este caso el efecto geométrico es incapaz de explicar la enorme diferencia de actividad por sitio detectada en el catalizador de mayor tamaño de cristal metálico (41 veces más activo). Por lo tanto, puede considerarse que el efecto predominante al pasar de un catalizador de 287 Å de tamaño de cristal metálico a uno de 22 Å es el de demetalización. Al comparar las

producciones por gramo, la diferencia entre ambos disminuye por un efecto de compensación entre el número y tipo de sitios activos. Finalmente, las selectividades son similares teniendo en cuenta que ambos sistemas tendrían un número similar de imperfecciones cristalinas ya que sus historias térmicas son iguales.

Bibliografía.

- [1].- Anderson, R.B.; “*Catalysis*”, IV, Reinhold, New York (1956).
- [2].- Amelse, J.A., Butt, J.B. and Schwartz, L.H.; *J. Phys. Chem.*, **82**, 5 (1978).
- [3].- Raupp, G.B. and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **58**, 360 (1979).
- [4].- Schafer-Stahl, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, 729 (1980).
- [5].- Niemantsverdriet, J.W., Van der Kraan, A.M., Van Dijk, W.L. and Van der Baan, H.S.; *J. Phys. Chem.*, **84**, 3363 (1980).
- [6].- Niemantsverdriet, J.W., Van der Kraan, A.M.; *J. Catal.*, **72**, 385 (1981).
- [7].- Matsumoto, H. and Bennett, C.O.; *J. Catal.*, **53**, 331 (1978).
- [8].- Dwyer, D.J. and Somorjai, G.A.; *J. Catal.*, **52**, 291 (1978).
- [9].- Ott, G.L., Fleisch, T., and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **60**, 394 (1979).
- [10].- Ott, G.L., Fleisch, T., and Delgass, W.N.; *J. Catal.*, **65**, 253 (1980).
- [11].- Vannice, M.A., *J. Catal.*, **37**, 449 (1975).
- [12].- Röper, M; “*Catalysis in C₁ Chemistry*”, Wilhelm Keim (Ed.), p.52 (1983).
- [13].- Herington, E.F.G., *Chem. Ind.*, 346 (1946).
- [14].- Friedel, R.A. and Anderson, R.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1212 (1950).
- [15].- Anderson, R.B., Hofer, L.E. and Storch H.H., *Chem. Ing. Tech.*, **30**, 560 (1958).
- [16].- Amelse, J.A., Schwartz, L.H. and Butt, J.B., *J. Catal.*, **72**, 95 (1981).
- [17].- Butt, J.B.; “*Fundamentals and Applications of Fischer-Tropsch Synthesis*”, AICHE Spring National Meeting, Orlando, Fl., USA (1990).
- [18].- Moon, S.H., Park, C.W. and Shin, H.K.; “*Proceedings, 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 1992*”, L. Guzzi, F. Solymosi and P. Tetenyis (Eds.), Akadémiai. Kiadó, Budapest (1993).

- [19].- Rameswaran, M. and Bartholomew, C.H.; *J. Catal.*, **117**, 218 (1989).
- [20].- Van Hardeveld, R. and Hartog, F.; *Surface Sci.*, **15**, 189 (1969).
- [21].- Van Hardeveld, R. and Hartog, F.; *Surface Sci.*, **4**, 396 (1966).
- [22].- Van Hardeveld, R. and Hartog, F.; *Adv. Catal.*, **22**, 75 (1972).
- [23].- Kellner, J.J. and Bell, A.T.; *J. Catal.*, **75**, 251 (1982).
- [24].- Ponec, V. and Van Barneveld, W.A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**, 4 (1979).
- [25].- Nijs, H.H. and Jacobs P.A.; *J. Catal.*, **65**, 328 (1980).
- [26].- Ponec, V.; *Advances in Catalysis*, **32**, 149 (1983).

CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo de Tesis se ha realizado un estudio sistemático del efecto que provocan diferentes variables operativas del pretratamiento térmico (tiempo, temperatura y atmósfera de calcinación) sobre las propiedades estructurales de un sistema de Fe soportado sobre sílica.

Ha sido demostrado que cuando el pretratamiento se lleva a cabo en aire a 698 K, los cristales de óxido de Fe se generan en los poros de la sílica, permaneciendo dentro de los mismos. Por este motivo, un aumento del tiempo de calcinación no provoca cambios estructurales importantes.

Por otro lado, cuando la calcinación se efectuó en N_2 a 698 K ocurrió una migración y un importante crecimiento de partícula óxido, debido a cambios en las relaciones de tensiones superficiales del sistema provocados por la disminución de concentración de O_2 en la atmósfera de calcinación. Si la calcinación se lleva a cabo a temperaturas mayores en la misma atmósfera, se produce un cambio en las especies presentes. A una temperatura intermedia (898 K) se obtiene $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un mayor grado de interacción óxido-soporte como puede deducirse de su menor tamaño de cristal y del análisis de las especies presentes en el catalizador reducido. Cuando se supera un cierto valor de temperatura, en el rango de 898 a 1098 K, ocurre una reacción en el estado sólido, formándose una ferrifayalita superficial.

Cuando todos los precursores fueron reducidos en iguales condiciones, las diferencias estructurales encontradas en los catalizadores guardan relación con aquellas presentes en los precursores. De esta manera, se demuestra que una adecuada selección de las variables operativas en la etapa del pretratamiento térmico permite “fijar” determinadas propiedades estructurales que se mantendrán luego de la reducción. Así, por ejemplo, calcinando en N_2 a 698 K es posible obtener un catalizador con un 100% de Fe^0 y un tamaño medio de cristal metálico del orden de los 300 Å. Este resultado también demuestra que en la bibliografía el tema no ha sido suficientemente explorado, ya que son numerosos los autores que sostienen que en sistemas de Fe/SiO_2 con un porcentaje de Fe inferior al 10% p/p no es posible lograr una reducción completa.

La minuciosa caracterización estructural de los catalizadores permitió explicar cuali y/o cuantitativamente los resultados de actividad y selectividad cuando los mismos fueron testeados en la reacción de Fischer-Tropsch. De este análisis surge claramente

que el catalizador más activo y que produce mayor cantidad de olefinas y menor porcentaje de metano es el que posee los cristales de Fe⁰ de mayor diámetro y con la mayor cantidad posible de imperfecciones cristalinas. Del presente conjunto de sólidos esta condición es cumplida por el catalizador calcinado en N₂ a 698 K. Además, pudo confirmarse que los sitios más activos son aquellos átomos de Fe⁰ superficiales con el mayor número de primeros vecinos posibles. En el empaquetamiento b.c.c., típico de α-Fe⁰, estos sitios se encuentran en un plano interior expuesto. Finalmente, ha sido demostrado que las numerosas discusiones existentes en la bibliografía acerca de efectos geométricos o electrónicos que expliquen la diferencia de actividad por sitio entre catalizadores es incompleta si no se posee una determinación precisa de los diámetros promedio de los cristales activos. Así, en el presente caso, según el rango de tamaños analizado, las diferencias de actividad pueden ser explicadas por efectos puramente geométricos, electrónicos o por una superposición de ambos.

Los presentes resultados indican que si se utilizan las condiciones preparativas más adecuadas para producir cristales grandes y con muchas imperfecciones y además se logra obtener una distribución muy estrecha de tamaños de los mismos, la selectividad podría verse aumentada significativamente. Por este motivo, este trabajo abre la posibilidad de ensayar la utilización de nuevos soportes, tales como los tamices moleculares mesoporosos MCM-41, con igual composición química que la sílica empleada en esta Tesis pero con una muy estrecha distribución de tamaño de poro regulable. Esta propiedad permite visualizar como muy prometedor el empleo de este soporte si se logra “ubicar” los microcristales de Fe dentro de los poros del mismo.

APENDICE

Para comprobar el correcto funcionamiento de la celda Mössbauer diseñada y construída para este trabajo, los siguientes experimentos fueron llevados a cabo.

1.- Con el propósito de verificar que la celda produce un mínimo ensanchamiento de línea (menor al 10%), se registró el espectro de una lámina de α -Fe de $12\mu\text{m}$ de espesor, ubicada en el portamuestra dentro de la celda. A temperatura ambiente, con el compresor de He apagado, el ancho de línea medido fue de $0.26\pm 0.01\text{mm/s}$, mientras que a 12.2 K fue de $0.28\pm 0.01\text{mm/s}$. Cuando el mismo espectro fue tomado con el portamuestras original en su lugar, el ensanchamiento de línea observado fue el mismo. El ensanchamiento depende más del sistema de montaje del refrigerador que del diseño de la celda y puede reducirse a cero con un correcto procedimiento de instalación.

2.-Para verificar que la temperatura en el interior de la celda es igual a la del “dedo frío” del criógeno se registró el espectro Mössbauer de NaFeP_2O_7 a distintas temperaturas. Este compuesto fue elegido, ya que Mercader y col. [1] determinaron por distintas técnicas que en un proceso de calentamiento del mismo, al llegar a una temperatura de $29.0\pm 0.3\text{ K}$ el compuesto cambia sus propiedades de antiferromagnética a paramagnética. La sustancia también es conveniente para la calibración debido a que al bajar la temperatura desde temperatura ambiente a 30 K , su espectro Mössbauer sólo muestra un doblete cuadrupolar no resuelto, pero por debajo de los 29 K aparece un espectro desdoblado magnéticamente con una significativa dependencia térmica de su campo hiperfino magnético. La temperatura real de la muestra se obtiene a partir de los valores del campo magnético hiperfino por debajo de los 29 K . La Figura 1 muestra los valores de H/H_{sat} obtenidos por Mercader y col. [1]. Utilizando este gráfico y espectros Mössbauer de NaFeP_2O_7 dentro de la celda, pudo establecerse que en el rango de 12.2 a 25 K , la diferencia de temperatura entre la muestra ubicada en el interior de la celda y el sensor del “dedo frío” es menor a 1 K . Esta diferencia podría ser aún menor con un equipo de regulación de temperatura mejor del que se dispone en este laboratorio, es decir que diera una estabilidad de temperatura mejor que los 0.5 K que posee nuestro equipo.

3.-Para verificar la estanqueidad del sistema una muestra 5%Fe/SiO₂ calcinada a 698±5 K en aire por 8 horas fue reducida en la celda, de acuerdo con el programa de térmico ya descrito; luego de la reducción la muestra se mantuvo en la celda en atmósfera de H₂ a una presión de 760torr. Se registró el espectro Mössbauer a temperatura ambiente en atmósfera de H₂ y después de exponerlo al aire.

En el espectro registrado con la muestra dentro de la celda se detectó la existencia de Fe²⁺, Fe³⁺, y Fe⁰sp. Sin embargo, cuando la muestra se expuso al aire el Fe⁰sp desapareció y solo se identificó Fe²⁺ y Fe³⁺. La posibilidad de retener cristales superparamagnéticos extremadamente pequeños de Fe⁰, los cuales se reoxidan de manera prácticamente instantánea al ser expuestos al contacto con el aire a temperatura ambiente, demuestra la estanqueidad de la celda y su utilidad en la adecuada caracterización de estos sistemas.

Bibliografía

- [1].- Mercader, R.C., Terminiello, L., Long, G.J., Reichel, D.G., Dickhaus, K., Zysler, R., Sanchez, R. and Tovar, M.; *Phys. Rev. B*, **42**, 1, 25 (1990).

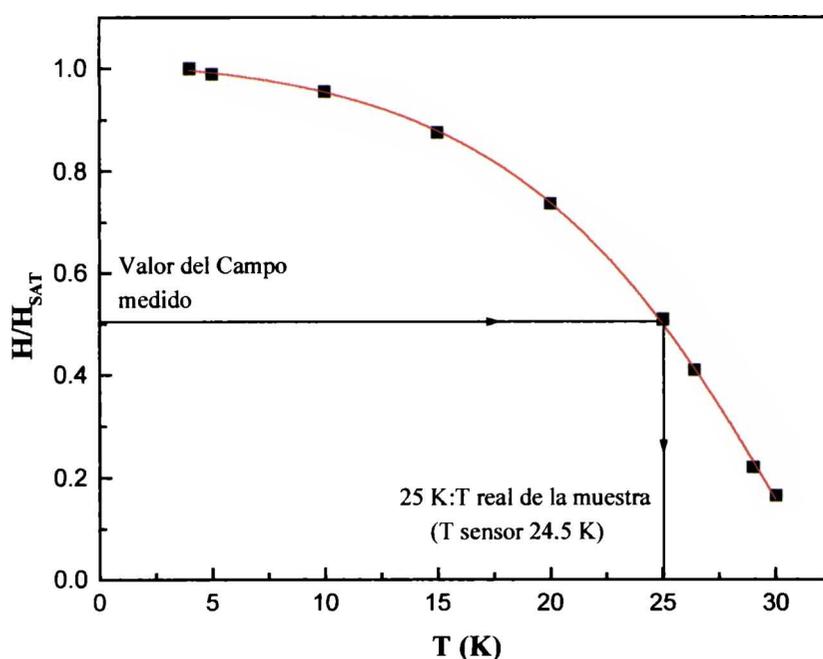


Figura 1: Variación del campo magnético con la temperatura para NaFeP₂O₇.