

Síntesis y caracterización de un nuevo material tipo molibdato de hierro

John Jairo Arboleda Monsalve

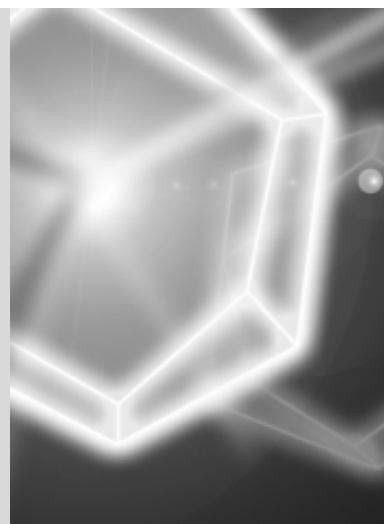
Estudiante del octavo semestre de Ingeniería Química en
la Universidad de Antioquia.
ejjam418@udea.edu.co

Adriana Echavarría Isaza

Doctora en Ciencias Químicas Universidad de Antioquia.
Profesora del Instituto de Química de la Universidad de Antioquia.
aechavar@udea.edu.co

Luz Amparo Palacio Santos

Doctora en Ingeniería Química de Universidad Nacional del Litoral,
Santa Fé, Argentina. Profesora del Departamento de
Ingeniería Química de la Universidad de Antioquia.
lpalacio@udea.edu.co



Recepción: 11 de febrero de 2004 | Aceptación: 29 de marzo de 2004

Resumen

Un nuevo compuesto $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ha sido sintetizado por el método hidrotérmico. La fase se identificó como la Φ_x a partir del patrón de difracción de rayos X de polvos. La caracterización se realizó con la ayuda de las técnicas de análisis termogravimétrico, absorción atómica y microscopía electrónica de barrido. Se determinaron datos cristalográficos del compuesto a partir del patrón de difracción de rayos X. El resultado fue una celda monoclinica con grupo espacial $C2/m$ y parámetros de celda $a = 9,420762$, $b = 6,345030$, $c = 7,574624$, Å y $\beta = 116,0368^\circ$, con un volumen de celda unitaria igual a $452,7733 \text{ \AA}^3$.

Palabras Clave

Molibdato de hierro
Datos cristalográficos
Síntesis hidrotérmica

Synthesis and characterization of a new material of iron molybdate

Abstract

A new compound $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized by hydrothermal method. The phase was identified as Φ_x starting from the powder X-ray diffraction pattern. Characterization was carried out assisted by thermogravimetric analysis, atomic absorption and scanning electronic microscopy. Data crystallographic were determined from X-ray pattern. The result was a monoclinic cell with space group $C2/m$, and cell parameters $a = 9,420762$, $b = 6,345030$, $c = 7,574624$, Å and $\beta = 116,0368^\circ$, with unit cell volume of $V = 452,7733 \text{ \AA}^3$.

Key words

Iron molybdate
Crystallographic data
Hydrothermal synthesis

Introducción



principios de la década de 1950 se determinó la composición de la ferrimolibdita, un mineral natural. El reporte lo presentaron Palache y sus colaboradores (Paul, 1963, p.14) basándose en los análisis realizados a principios del siglo XX por otros colegas. A partir de ese momento comenzaron a sintetizarse materiales con estructuras iguales al mineral, que al mismo tiempo fueron caracterizadas y comparadas con éste.

Posteriormente, en la década de 1960, fueron sintetizados varios molibdatos con la estructura de los tungstos tipo volframita, entre los cuales se encuentra un molibdato de hierro (FeMoO_4). En su trabajo, Young y Schwartz (1963, p.348) establecieron que estos materiales deben sintetizarse a altas presiones debido al polimorfismo que presentan.

Existe una variedad de métodos de síntesis para obtener este tipo de materiales; entre ellos está el método hidrotérmico, desarrollado por Barrer (1948, p.127) y Milton (1959), método que involucra la cristalización hidrotérmica de geles de aluminosilicatos, con metales alcalinos reactivos a bajas temperaturas y presiones. La masificación en el uso de esta técnica se debe a su eficiencia, economía y a que produce sólidos cristalinos con superficies específicas muy elevadas y a bajo costo.

Por el método hidrotérmico, Do y colaboradores (1999, p.77) reportaron la síntesis de dos nuevos materiales tipo molibdato de hierro con tetrametil-amonio y resolvieron la estructura de cada uno de ellos.

Por otra parte, a mediados de los 60, Pezerat (1965, p.5490; 1967, p.549) publicó la síntesis de una serie de molibdatos, los cuales se podían describir ampliamente con las fórmulas ideales $\text{TMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fase Φ_c) y $\text{AHT}_2\text{O}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó $(\text{AOH})(\text{TMoO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fase Φ_x y Φ_y) donde $\text{T} = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} ó Ni^{2+} , y $\text{A} = \text{NH}_4^+$, Na^+ o K^+ . La estructura de las fases Φ_x y Φ_y las determinó inicialmente Pezerat a partir de datos de difracción de rayos X de películas, y posteriormente fueron estudiadas por Clearfield y colaboradores (1976, p.335) quienes confirmaron la fase Φ_x . Después, en

un estudio diferente, Ying y colaboradores (Levin, 1996, p.4191; 1996, p.836) hallaron un molibdato de níquel y amonio con la geometría Φ_y .

Una motivación para continuar con la síntesis de nuevos molibdatos de hierro, consiste en que ellos han tenido muy buen desempeño en aplicaciones catalíticas, tales son los casos de la oxidación selectiva de metanol a formaldehído (Gates, 1979), la oxidación catalítica de propileno a acroleína (Wells, 1999) y la hidrolícuofacción de carbón, en la Unión Soviética (Amanalieva, 1986, p.43).

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un nuevo material, tipo molibdato de hierro fase Φ_x (FeMo_3O_a), obtenido por el método hidrotérmico.

1. Procedimiento experimental

1.1 Materiales y métodos

Se utilizó trióxido de molibdeno MoO_3 (Sigma 99.5% de pureza), hidróxido de sodio NaOH (Carlo Erba 98% de pureza), cloruro ferroso tetrahidratado $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck 99% de pureza) y agua desionizada.

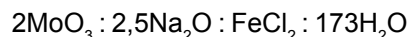
El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro para polvos Rigaku, modelo Miniflex, operado a 40 kV y 30 mA, provisto de una fuente de Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), en un rango de 3 a 40° en 2 θ y a 2°/min. Para el análisis térmico se utilizó un analizador termogravimétrico TA Instruments, modelo Hi-Res TGA 2950. Para hallar la composición de sodio, hierro y molibdeno se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Unicam 969 AA Solar y para las micrografías se utilizó un microscopio electrónico de barrido Phillips XL 30.

1.2 Síntesis

Se prepararon dos soluciones: una de molibdeno, disolviendo 2,88 gramos (0,02 mol) de MoO_3 en 30 ml de NaOH 3,33 M, y la otra de hierro, disolviendo 3,98 gramos (0,02 mol) de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 30 ml de agua desionizada.

La solución de molibdeno se adicionó a la de hierro y se formó un gel de color café rojizo, el cual se

homogenizó por una hora. El pH inicial del gel fue 7 y su composición molar:



El gel se cargó en un reactor de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón hasta un 50% de su capacidad, y se calentó durante 24 horas a 150°C, en un horno de convección. Después de haber transcurrido el periodo de cristalización, el reactor se enfrió súbitamente con agua hasta temperatura ambiente, se midió el pH y éste fue de 7. El sólido de color café se lavó, se separó por filtración del líquido madre y se secó a 100°C durante una hora.

2. Resultados y discusiones

2.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 1 se presentan dos micrográficas adquiridas por SEM. La primera figura tiene una magnificación de 1000 y la segunda de 5000. El tamaño promedio de los cristales es aproximadamente 4 µm, además presentan un hábito de prisma hexagonal.

2.2 Difracción de rayos X

Al compararse el difractograma del molibdato de hierro FeMo30a (Figura 2) con los reportados en la literatura y en las bases de datos de patrones de difracción de rayos X, pudo confirmarse que el sólido obtenido pertenecía a la fase Φ_x la cual no ha sido reportada hasta el momento para un molibdato de hierro.

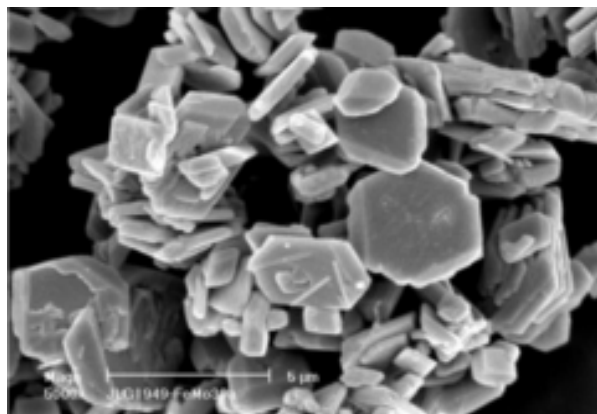
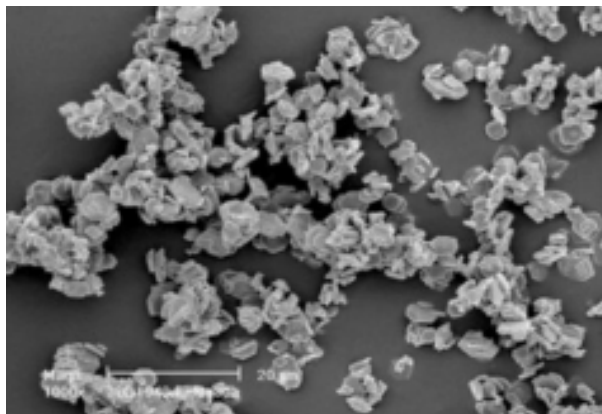
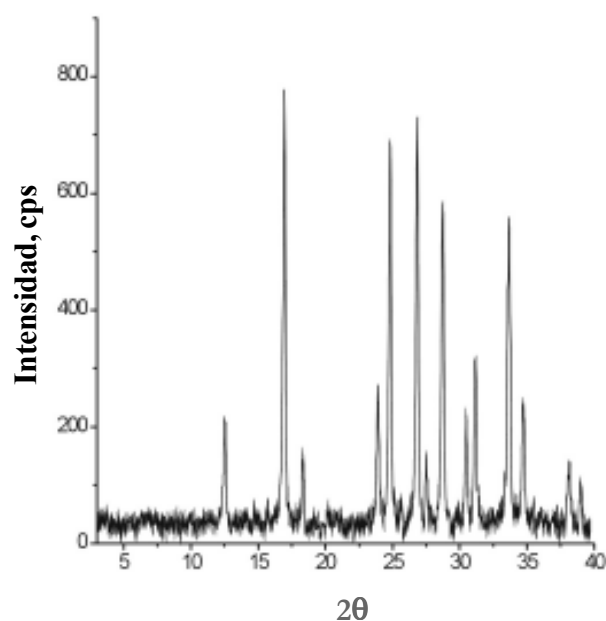
2.3 Análisis elemental

El análisis de hierro, molibdeno y sodio se determinó utilizando la técnica de absorción atómica y el porcentaje de agua, con el análisis termogravimétrico. Los resultados son los siguientes:

Tabla 1. Composición del molibdato de hierro FeMo30a

| | Na | Fe | Mo | H ₂ O |
|--------------------------------|-----|------|------|------------------|
| Porcentaje experimental (%P/P) | 5,1 | 22,1 | 37,6 | 4,58 |
| Relación molar experimental | 0,5 | 1,00 | 1,00 | 0,65 |
| Porcentaje teórico(%P/P) | 4,7 | 22,8 | 39,2 | 5,5 |

El porcentaje teórico se halló proponiendo la siguiente fórmula para el sólido: $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Se observa que hay un buen ajuste entre lo pronosticado teóricamente con lo determinado al usar las técnicas analíticas.

Figura 1. Micrografías del molibdato de hierro FeMo30a**Figura 2.** Difractograma del molibdato de hierro FeMo30a

2.4 Datos cristalográficos

Para obtener los datos cristalográficos se utilizó el software de refinamiento GSAS (General Structure Analysis System), el cual es capaz de manejar los datos de difracción de rayos X de polvos para obtener un modelo estructural, incluso si se trata de una mezcla de fases (Larson, 1985-1994). Para ello, se partió de una estructura isomórfica ya reportada en la literatura (Palacio, 2001, p.367), un molibdato de cobalto tipo Φ_x , reemplazando la posición atómica del cobalto por la de hierro.

En la Tabla 2, se reportan los datos cristalográficos del molibdato de hierro.

Tabla 2. Datos cristalográficos del molibdato de hierro FeMo30a

| | |
|---------------------|---|
| Fórmula | $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
| Sistema | Monoclinico |
| Grupo espacial | C2/m |
| a (Å) | 9,420762 |
| b (Å) | 6,345030 |
| c (Å) | 7,574624 |
| β (°) | 116,0368 |
| V (Å ³) | 452,7733 |

2.5 Análisis termogravimétrico

En la Figura 3 se muestra el termograma para el molibdato de hierro, el cual presenta dos eventos: el primero hasta 323 °C con una pérdida de peso de 3,75%, y el segundo hasta 385 °C con una pérdida de peso de 0,83%, acumulando un total de 4,58% asignado a la desorción de agua en la estructura. Aparentemente se absorbe una pequeña cantidad de oxígeno de la atmósfera de aire que fluye a través del sistema; este fenómeno se ve reflejado en el termograma como un aumento de peso de 0,24%, que comienza en 425 °C.

El residuo del TGA se analizó por difracción de rayos X, observándose un cambio de fase a la $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ (PDF 30-1195) estudiada por Klevtsov y colaboradores en 1975. También se halló presente la fase hematita Fe_2O_3 (PDF 03-0812), como se observa en la figura 4; las reflexiones señaladas con asterisco pertenecen a la fase hematita y el resto a $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$. La transformación térmica se da mediante la siguiente reacción química:



Figura 3. TGA del molibdato de hierro FeMo30a

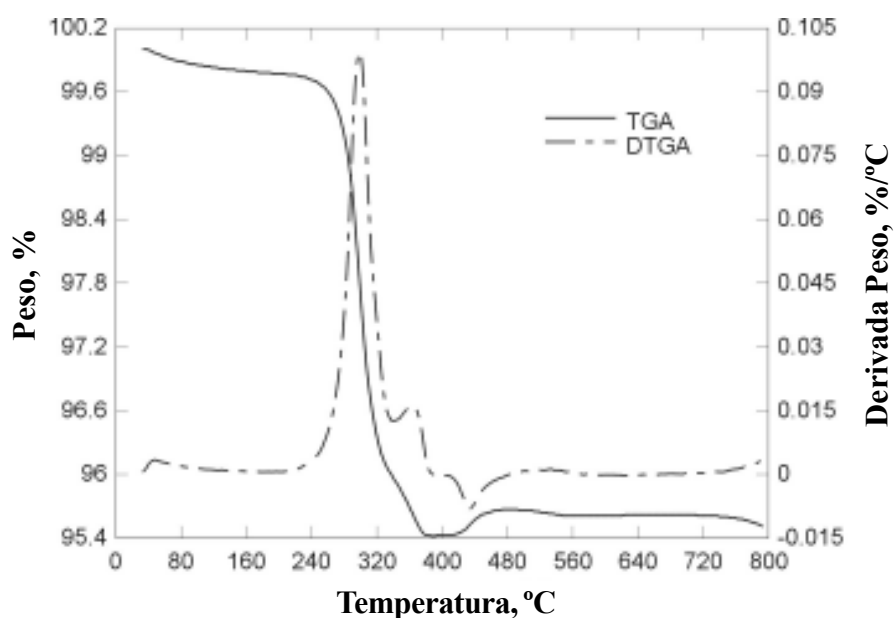
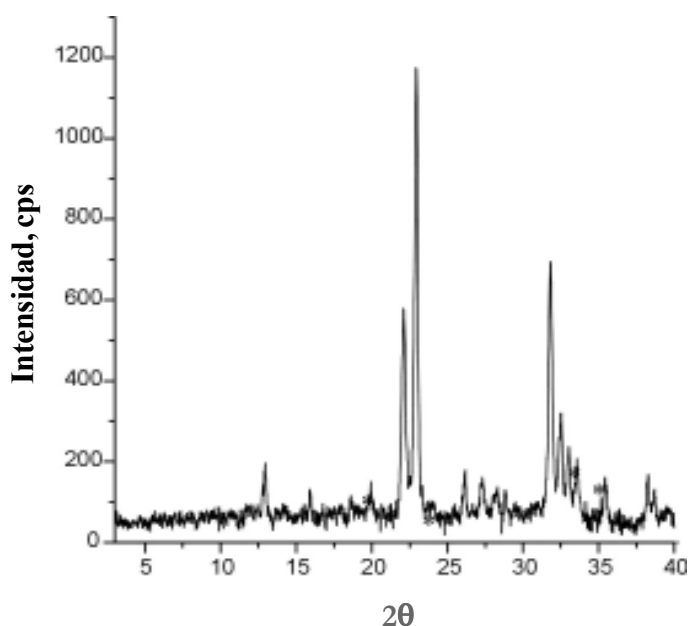


Figura 4. Difractograma del residuo del análisis termogravimétrico



Conclusiones

Se obtuvo un nuevo molibdato de hierro con fórmula $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, por medio de síntesis hidrotérmica, a una temperatura de 150 °C y tiempo de cristalización de 24 horas. El material cristalino tiene simetría monoclinica, con volumen de celda unitaria de 452,7733 Å³. El sólido calcinado sufre una transformación en la que se convierte a las fases $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ y hematita Fe_2O_3 .

Agradecimientos

A Colciencias por la financiación del Proyecto: *Deshidrogenación oxidativa de propano con molibdatos de metales de transición*. Cod.1115-05-11067.

Bibliografía

Amanaliev, S. T.; Dzhamanbaev, A. S.; Koroleva, R. P.; Sarymsakov, Sh. S.; and Kolganova, N. I. (1986). "Hydrogenation of brown coals". En: *Izv. Akad. Nauk Kirg.* No. 5. pp. 43-46.

Barrer, M. (1948). "Synthesis of a Zeolitic Mineral with Chabazite-like sorptive properties". En: *J. Chem. Soc.* pp. 127-132.

Clearfield, A.; Sims, M. and Gopal, R. (1976). "Studies in Heavy-Metal Molybdates. I. Crystal Structure of a Basic Zinc Molybdayte, $\text{NaZn}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$ ". En: *Inor.Chem.* No. 15. pp.335-338.

Do, J.; Wang, X.; and Jacobson, A. J. (1999). "Hydrothermal Synthesis and Structure of two Tetramethylammonium Iron Molybdates $(\text{TMA})_2\text{FeMo}_6\text{O}_{20}$ and $(\text{TMA})_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ ". En: *Journal of Solid State Chemistry.* No.143. pp. 77-85.

Gates, B.C.; Katzer, J.R.; and Schuit, G.C.A. (1979). *Chemistry of Catalytic Processes*. New York: McGraw-Hill.

Gsas Larson, A. and Von Dreele, R. (1994). *General Structure Analysis System, LANCE, MS-H805*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545, Copyright, 1985-1994. The Regents of the University of California. <ftp://ftp.lanl.gov/public/gsas/>

Levin, D.; Soled, S. L. and Ying, J. Y. (1996). "Chimie Douce Synthesis of a Layared Ammonium Zinc Molybdate". En: *Chem. Mater.* No. 8. pp. 836-843.

Levin, D.; Soled, S. L. and Ying, J. Y. (1996). "Crystal structure of an Ammonium Nickel Molybdate prepared by chemical precipitation". En: *Inor. Chem.* No. 35. pp. 4191-4197.

Milton, M. (1959). US Patent 2882423.

Palacio, Luz; Echavarría, Adriana and Saldarriaga, Carlos (2001). "Crystal structure a cobalt molybdate type $?\text{x}:\text{NaCo}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$ ". En: *International Journal of Inorganic Materials.* No. 3. pp. 367-371.

Paul, F.; Kerr, Arthur W., Thomas and Arthur M., Langer (1963). "The Nature and Synthesis of Ferrymolibdite". En: *The American Mineralogist*, vol. 48. pp. 14-32.

Perezat, H. (1967). "Problèmes de non-stoechiométrie dans certains molybdates hydratés de zinc, cobalt et nickel". En: *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* No. 90. pp. 549-557.

Pezerat, H. (1965). "Contribution à l'étude des molybdates hydratés de zinc, cobalt et nickel". En: *C.R. Acad. Sc. Paris.* No. 261. pp. 5490-5493.

Wells, Margaret G. (1999). *Handbook of Petrochemical and Processes*. Cambridge. Ashgate. Second Edition. 494 p.

Young, A. P. and Schwartz, C. M. (1963). "High-Pressure Synthesis of Molibdates with the Wolframite Structure". En: *Science.* No.141. pp. 348-349.