



## Synthesis, Characterization and Monitoring of Solid State Reactions of Fe-Cu Bimetallic Catalysts Supported on $\gamma$ -Alumina (Oxides Formation)

---

José Andrés Martínez Hernández, Javier Rivera de la Rosa,  
Bárbara Jazmín Lino Galarza,  
Eduardo Maximino Sánchez Cervantes,  
Gloria Lourdes Dimas-Rivera, Diana Bustos Martínez and  
Carlos Javier Lucio Ortiz

EasyChair preprints are intended for rapid  
dissemination of research results and are  
integrated with the rest of EasyChair.

June 14, 2023



8-13 de octubre de 2023, Morelia, Michoacán

## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y SEGUIMIENTO DE REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Fe-Cu SOPORTADOS EN $\gamma$ -ALÚMINA (FORMACIÓN DE ÓXIDOS)

**José Andrés Martínez Hernández<sup>a</sup>, Javier Rivera de la Rosa<sup>a,\*</sup>, Bárbara Jazmín Lino Galarza<sup>a</sup>, Eduardo Maximino Sánchez Cervantes<sup>a</sup>, Gloria Lourdes Dimas-Rivera<sup>a</sup>, Diana Bustos Martínez<sup>a</sup>, Carlos Javier Lucio Ortiz<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup> *Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, C.P. 64450, San Nicolás de Los Garza, N.L., (México)*

*\*E-mail: javier.riverad@uanl.edu.mx*

### Resumen

En el presente trabajo se muestra la síntesis de formación de un catalizador bimetalico proporción 3:1 CuFe y 10% CuFe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hasta la formación de óxidos) obtenido mediante impregnación vía húmeda y caracterizado por análisis térmico gravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y difracción de rayos X (DRX) para la obtención detallada de las fases cristalinas presentes en la etapa de calcinación al ir incrementando la temperatura desde 120 °C hasta 600 °C. y se generó una serie de reacciones químicas en estado sólido durante la síntesis del catalizador.

**Palabras clave:** CuFe, DRX, reacciones químicas en estado sólido, catalizador, bimetalico.

### Abstract

The present work shows the formation synthesis of a 3:1 CuFe and 10% CuFe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalyst obtained by wet impregnation and characterized by thermal gravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (DRX) to obtain the detailed crystalline phases present in the calcination stage as the temperature increases from 120 °C to 600 °C. And it was founded a system of solid-state chemical reactions during the synthesis of catalyst.

**Keywords:** CuFe, DRX, solid-state chemical reactions, catalyst, bimetallic.



8-13 de octubre de 2023, Morelia, Michoacán

## 1. Introducción

La síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos ha sido objeto de interés en la investigación científica debido a su capacidad para mejorar la actividad catalítica y selectividad en diversas reacciones químicas. En este contexto, el presente artículo se enfoca en la síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos Fe-Cu soportados en  $\gamma$ -alúmina, utilizando técnicas de difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (TGA).

La utilización de la  $\gamma$ -alúmina como soporte para catalizadores bimetalicos ha sido ampliamente estudiada en la literatura científica debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, que le permiten interactuar de manera eficiente con los metales activos. Por otra parte, la técnica DRX es una herramienta poderosa para analizar la estructura cristalina de los materiales, permitiendo obtener información detallada acerca de la composición y distribución de los componentes en la muestra. Asimismo, el análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica complementaria que permite estudiar los cambios en la masa de las muestras ante cambios en la temperatura.<sup>[1]</sup>

En este contexto, la síntesis y caracterización de catalizadores bimetalicos Fe-Cu soportados en  $\gamma$ -alúmina mediante las técnicas DRX y TGA se presenta como una interesante área de investigación para mejorar la comprensión de la estructura y propiedades de estos materiales y su capacidad para catalizar diversas reacciones químicas.

## 2. Experimental

### 2.1 síntesis de los catalizadores.

El catalizador bimetalico CuFe soportado en  $\gamma$ -alúmina se sintetizó a partir del método de impregnación al 10 % en peso a partir de los precursores de Nitrato de hierro noahidratado, cloruro de cobre dihidratado y alúmina comercial) disueltos en agua destilada y llevándolo a agitación para posteriormente añadir  $\gamma$ -alúmina, se dejó en agitación por 24 h y se calentó a 120 °C por otras tres horas para secar el catalizador.

Por parte del catalizador Fe-Cu sin soportar se siguió la misma metodología del método de impregnación con la diferencia en el tiempo de mezclado, dado que esta solución no está soportada

en  $\gamma$ -alúmina, se tiene un tiempo de mezclado menor de 20 min.

### 2.2 Caracterización del catalizador.

Para el estudio del catalizador se hicieron uso de diferentes técnicas como lo son el estudio TGA y DRX para comprender como funciona el catalizador y como se puede mejorar su actividad catalítica para ciertas reacciones.

#### 2.2.1 Estudio térmico.

Para su estudio térmico se tomó una muestra del catalizador seco a 120 °C y se estudió mediante el TGA hasta una temperatura de 600 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min y atmosfera de controlada de aire para estudiar la variación de masa y así detectar posibles cambios químicos con respecto a la temperatura y determinar las temperaturas de interés para analizar las DRX.

#### 2.2.2 Estudio por DRX

El catalizador CuFe seco a 120 °C en aumento de 50 °C empezando en 200 °C y finalizando en 600 °C, para determinar los compuestos presentes en las distintas etapas de calcinación.

Esto mismo se realizó con el catalizador soportado en alúmina.



8-13 de octubre de 2023, Morelia, Michoacán

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Análisis térmico.

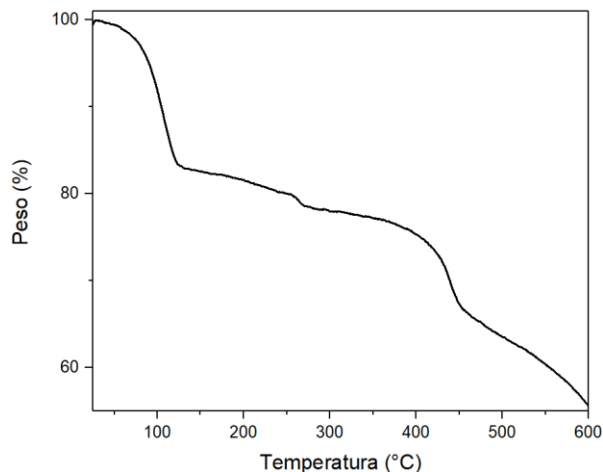


Figura 1. Análisis térmico diferencial (TGA) para el catalizador CuFe sin soporte, con rampa de calentamiento de 5°C de temperatura ambiente hasta 600 °C en atmosfera de aire extra seco.

En la Figura 1 se puede observar la pérdida de masa del catalizador, donde antes de los 130 °C se ve una caída pronunciada debido a pérdidas de agua superficial, las siguientes caídas se deben a una descomposición térmica y al cambio de fase de las especies involucradas.

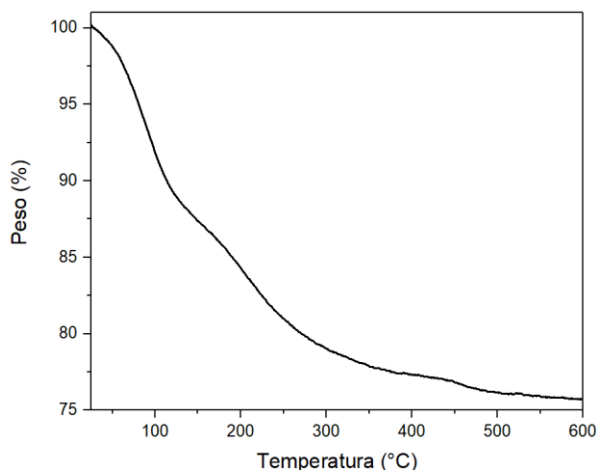


Figura 2. Análisis térmico diferencial (TGA) para el catalizador CuFe soportado en  $\gamma$ -alúmina, con rampa de calentamiento de 5°C de temperatura ambiente hasta 600 °C en atmosfera de aire extra seco.

Al igual que la Figura 1 se puede ver una pérdida en el porcentaje en peso del catalizador, pero de una forma lineal, esto debido a que este es el catalizador 90%w alúmina, balance CuFe, y esta

presenta estabilidad con respecto a la temperatura. Y los cambios que se presentan corresponden a diferentes procesos, como la pérdida de agua, la descomposición térmica y la oxidación del bimetalico CuFe, los cuales se mencionaron con anterioridad.

#### 3.2 Difracción de rayos X (DRX)

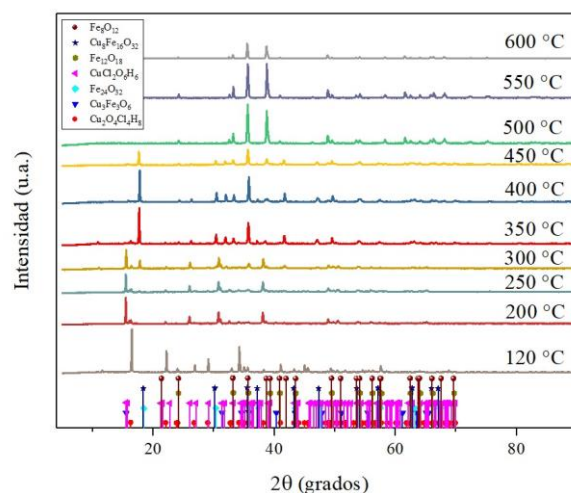


Figura 3. Difractogramas de rayos X (DRX) de catalizador CuFe sin soporte 120 °C a 600 °C en aumento de 50 °C.

Se evaluó el perfil de los difractogramas para los catalizadores preparados por el método de impregnación húmeda, donde se aprecia como los picos van desapareciendo y apareciendo conforme aumenta la temperatura, esto indica que se están formando nuevas especies químicas, encontrado así especies oxidadas, metálicas y bimetalicas.

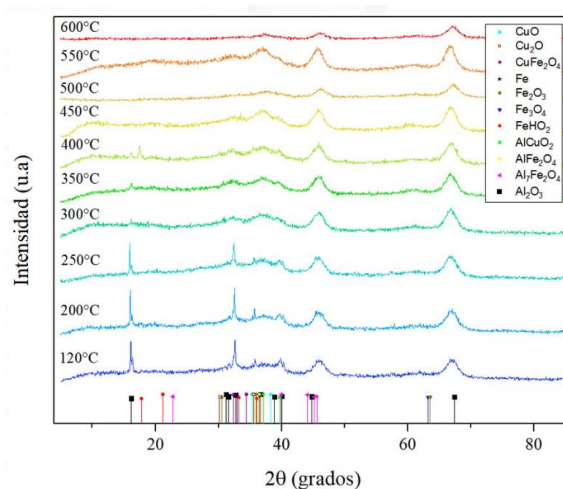


Figura 4. Difractogramas de rayos X (DRX) de catalizador Cu-Fe soportado en  $\gamma$ -alúmina de 120 °C a 600 °C en aumento de 50 °C.



8-13 de octubre de 2023, Morelia, Michoacán

En las Figuras 3 y 4, se pueden observar diferentes picos de difracción que corresponden a las posiciones de los planos cristalinos en el material. Estos picos se utilizan para identificar la fase cristalina del material y analizar su estructura cristalina. Además, la figura también puede incluir patrones de difracción de los materiales de soporte, como  $\gamma$ -alúmina, para evaluar la interacción entre el catalizador y el soporte. Es así que cada figura muestra también las fases presentes a cada una de las temperaturas en las cuales se realizó el DRX. Donde no se observan picos característicos, denotando una ausencia de patrones distintos a la  $\gamma$ -alúmina, por lo cual no puede atribuirse patrones a un precursor. Es así que sería interesante el estudio de catalizadores Cu-Fe con diferentes precursores e inclusive las concentraciones Cu-Fe para comparar las áreas específicas o concentración de sitios ácidos. dado a como se menciona en "by Tadej Žumbar 1,2, Alenka Ristić 1" la relación Cu-Fe y la elección de los precursores tienen un impacto significativo en el desempeño de los catalizadores dependiendo el tipo de reacción que se lleva a cabo.<sup>[2]</sup>

Mediante el estudio por DRX se propone el siguiente sistema de reacciones de las sustancias presentes, y se reporta en Tabla 1. En el DRX de catalizador Cu-Fe soportado en  $\gamma$ -alúmina también se encontraron las mismas especies de fases cristalinas, pero en menor intensidad.

**Tabla 1.** Sistema de reacciones propuestas para la formación del catalizador bimetalico CuFe de acuerdo con las fases indicadas en los DRX a diferentes temperaturas.

No.	Reacciones químicas en estado sólido
1	$CuCl_2O_2 \rightarrow CuO + Cl_2 + \frac{1}{2}O_2$
2	$CuCl_2O_2 \rightarrow CuCl_2 + O_2$
3	$CuCl_2O_2 + FeClO \rightarrow CuFeO_2 + \frac{3}{2}Cl_2 + \frac{1}{2}O_2$
4	$3FeClO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + \frac{3}{2}Cl_2$
5	$CuCl_2 + O_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow CuCl_2O_2H_3$
6	$Fe_3O_4 + 3CuCl_2 + O_2 \rightarrow 3CuFeO_2 + 3Cl_2$
7	$CuCl_2O_2H_3 \rightarrow CuO + Cl_2OH + H_2$

8	$CuCl_2 \rightarrow Cu + Cl_2$
9	$2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 3Fe_2O_3$
10	$2CuO + Cu + Fe_3O_4 \rightarrow 3CuFeO_2$
11	$Fe_2O_3 \rightarrow 2FeO + \frac{1}{2}O_2$
12	$Fe_2O_3 + 2CuFeO_2 \rightarrow 2CuFe_2O_2 + \frac{3}{2}O_2$
13	$FeO + CuFeO_2 \rightarrow CuFe_2O_2 + \frac{1}{2}O_2$
14	$Fe_3O_4 + 3CuFeO_2 \rightarrow 3CuFe_2O_2 + 2O_2$
15	$CuFe_2O_2 + O_2 \rightarrow CuO + Fe_2O_3$
16	$CuFeO_2 + CuFe_2O_2 + O_2 \rightarrow 2CuO + Fe_3O_4$
17	$3CuO + Fe_3O_4 \rightarrow 3CuFeO_2 + \frac{1}{2}O_2$
18	$CuFeO_2 + Fe_3O_4 \rightarrow CuFe_2O_2 + Fe_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$
19	$3CuFeO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 3CuO + Fe_3O_4$
20	$CuFe_2O_2 + Fe_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CuFeO_2 + Fe_3O_4$

#### 4. Conclusiones

Mediante el uso de la técnica de difracción de rayos X (DRX) permitió identificar las fases cristalinas presentes en los catalizadores y evaluar su distribución, indicando picos para las distintas fases cristalinas encontradas en estos. No obstante, se puede decir que la aplicación de las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) es beneficiosa para estudiar las propiedades térmicas de los catalizadores bimetalicos proporcionándonos información sobre los procesos de descomposición, la estabilidad térmica y las interacciones entre los componentes del catalizador. Para evaluar, como en este caso, si el catalizador propuesto tiene alguna aplicación. Es así que también se propuso un sistema de reacciones químicas en estado sólido que se ajustó a las especies involucradas para aportar al entendimiento fisicoquímico del catalizador estudiado durante la síntesis.

#### 5. Agradecimientos

Me gustaría expresar agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible la realización de este trabajo. Y a la FCQ de la UANL por los fondos durante mi Servicio Social, para realizar este proyecto.



8-13 de octubre de 2023, Morelia, Michoacán

Agradezco especialmente a los colaboradores, quienes contribuyeron con su tiempo, esfuerzo y conocimientos en el desarrollo de este proyecto.

## 6. Referencias

- [1] Jiang, Songshan; Zhang, Huiping; Yan, Ying; Zhang, Xinya (2017). Preparation and characterization of porous Fe-Cu mixed oxides modified ZSM-5 coating/PSSF for continuous degradation of phenol wastewater. *Proc. Of Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 11.
- [2] Žumbar, T.; Ristić, A.; Dražić, G.; Lazarova, H.; Volavšek, J.; Pintar, A.; Zabukovec Logar, N.; Tušar, N.N. *Influence of Alumina Precursor Properties on Cu-Fe Alumina Supported Catalysts for Total Toluene Oxidation as a Model Volatile Organic Air Pollutant. Proc of Catalysts 2021*, 11, 252.
- [3] Lino B., Rivera J., Bustos D., Lucio C., Escárcega C., Martínez J., ... Sandoval L. (2022). *Study kinetic and structural formation of the bimetallic CuFe catalyst Proc of*

## Modalidad

Indique la modalidad en la que somete su trabajo;  
Poster

## Publicación en el libro de memorias del evento.

¿Está Usted de acuerdo que su Resumen Completo (con la calidad y lineamientos requeridos) sea incluido en el libro de Memorias? SI

## Publicación en un volumen especial.

Debe indicar claramente si estaría dispuesto a enviar su trabajo al volumen especial dedicado a CMC-2023 en una revista de alto factor de impacto, esto en el caso de que los revisores y el comité científico seleccionen su trabajo. SI