

Preparação e Caracterização de Hematita Dopada com Diferentes Teores de Cério para Aplicações Catalíticas.

Renata Ribas Santana, Uanderson Silva Santos
& Rodrigo V. T.de Albuquerque

Nesse trabalho, hematita contendo diferentes teores de cério foram preparadas e caracterizadas usando difração de raios X e medidas de área superficial específica. Os resultados mostraram que a técnica de preparação da hematita foi apropriada para a obtenção de materiais cristalinos e com alta área específica. Foi observado que o aumento do teor de cério levou a um decréscimo da cristalinidade dos materiais e um aumento da área específica, em relação à hematita pura. Dessa forma, pode ser concluído que a adição de cério na hematita tem um efeito de promotor textural, aumentando a área específica dos sólidos.

Palavras-chaves: *Hematita; Cério; Promotor Textural; Catálise Heterogênea.*

In this work, hematite containing different cerium contents were prepared and characterized by using X-ray diffraction and specific surface area measurements. The results showed that the preparation technique of hematite was suitable to obtain crystalline materials with high specific surface area. It was observed that increasing cerium content led to a decrease in the crystallinity of the materials and an increase of the specific area, relative to the pure hematite. In this way, it can be concluded that the addition of cerium in hematite has a textural promotion effect, increasing the specific area of the solids.

Keywords: *Hematite; Cerium; Textural Promoter; Heterogeneous Catalysis.*

Introdução

Os óxidos de ferro têm sido usados largamente em diversos processos catalíticos ao longo das últimas décadas, nos quais se destacam a síntese da amônia, a oxidação do monóxido de carbono na presença de vapor d'água, a desidrogenação do etilbenzeno, a síntese de Fischer-Tropsch e as reações de Fenton e foto-Fenton heterogêneas [1]. Tem se tornado bastante comum a combinação de diversos óxidos visando à modificação de alguma propriedade específica de interesse para determinada aplicação tecnológica, sendo que esses compostos adicionados podem atuar como promotores texturais ou estruturais. O óxido de cério tem mostrado atividade em um grande número de reações catalíticas, assim como os óxidos de ferro, onde se destacam as reações em sistemas de depuração de gases de exaustão em automóveis e em reações fotocatalíticas [2]. Neste contexto, mostra-se interessante avaliar as propriedades texturais e estruturais de hematitas, quando são adicionados à sua estrutura, diferentes teores de cério visando avaliar suas potenciais aplicações em diversas reações catalíticas.

Metodologia

PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Nesse trabalho foram preparados óxido de ferro (Amostra H) e óxido de cério (Amostra C), bem como óxidos mistos contendo 5, 15 e 25 % (m/m) de cério. As amostras H e C foram preparadas a partir da precipitação de soluções de $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ e $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, usando NaOH como agente precipitante. O gel formado foi envelhecido em pH 12 por 1 h, lavado e seco a 120 °C, por 12 h, e calcinado a 450 °C por 2 h. Os sólidos contendo ferro e cério foram obtidos por coprecipitação dos mesmos nitratos precursores, seguindo a mesma metodologia apresentada acima. O teor de cério foi ajustado para a obtenção de materiais contendo 5, 15 e 25% (m/m), gerando as Amostras 5CH, 15CH e 25CH, respectivamente.

Caracterização dos Materiais

Os sólidos preparados foram caracterizados por Medidas de Área Específica (Sg-BET) e Difratometria de Raios X (DRX). As áreas específicas dos catalisadores foram determinadas em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Os catalisadores, cerca de 0,250 g, foram ativados por aquecimento a 190 °C por 2 h, sob vácuo de 10-6 torr e os experimentos de adsorção de nitrogênio foram realizados a 77 K. Os difratogramas de raios X foram obtidos à temperatura ambiente a partir de difratômetro Rigaku (Multiflex). Foram utilizados um filtro de níquel em fonte de radiação do tipo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e 30 mA, a uma taxa de aquisição de dados de $2\theta = 2^\circ \text{ min}^{-1}$, atenuação de 1000 cps entre $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados das medidas das áreas específicas dos materiais preparados. Pode ser observado que a Amostra C e a Amostra H apresentaram um alto valor para esse parâmetro, 58 e 47 m^2g^{-1} para as Amostras C e a Amostra H, respectivamente.

Tabela 1. Área específica dos materiais preparados.

Amostra	Sg (m^2g^{-1})
C	58
H	47
5CH	51
15CH	59
25CH	70

A adição de 5% de cério na estrutura da hematita não altera de forma significativa a área específica do sólido. No entanto, quantidades de 15 e 25%, promoveram aumentos significativos nesse parâmetro. Esses resultados indicaram que o cério atua, nesse caso, como um promotor estrutural nos catalisadores. Resultados semelhantes foram encontrados por SILVA [3] e ARAUJO [4] e colaboradores, que estudaram o efeito da presença de gadolínio e alumínio

em catalisadores à base de óxido de ferro aplicados na reação de deslocamento gás-água (Water Gas Shift Reaction). Nos materiais preparados, os íons cério durante a síntese dos óxidos podem permanecer dispersos tanto na superfície ou no interior da estrutura (bulk), formando uma fase ocluída ou com baixa cristalinidade. Além disso, os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} são menores do que os íons Ce^{3+} e Ce^{4+} e dessa forma ocorre um efeito compensatório, o qual causa efeitos de tensão na rede do material, deslocando o equilíbrio para a formação de partículas menores, as quais possuem uma menor energia livre de Gibbs superficial (ΔG), estabilizando essas partículas com menor tamanho, as quais ajudam a aumentar a área específica dos catalisadores contendo cério.

O perfil de difração de raios X dos catalisadores preparados é mostrado na Figura 1. O padrão de difração para a Amostra C, óxido de cério puro, mostrou uma série de picos bem definidos entre entre 28 e 80° , com pico mais intenso observado em $28,75^\circ$, que são característicos da estrutura do tipo fluorita e do plano cristalino com índice de Miller (111) [5].

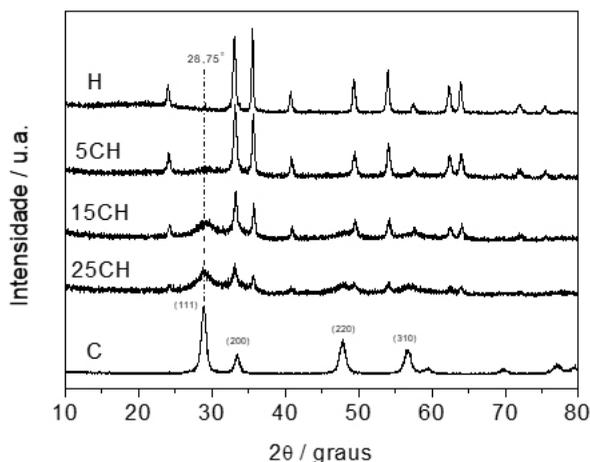


Figura 1. Difratoogramas de raios X dos materiais preparados.

O perfil de difração da Amostra H (óxido de ferro puro) mostrou a formação da fase hematita, a partir dos picos de difração e seus planos cristalinos $24,20$ (012), $35,80^\circ$ (110), $40,80^\circ$ (113) e $49,50$ (024), respectivamente [6]. Observou-se que a adição de menor quantidade de cério (Amostra 5CH) não alterou de forma significativa o perfil de difração desse sólido. Por outro lado, para maiores quantidades de cério, 15 e 25% (Amostras 15CH e 25CH), os picos de difração característicos da hematita diminuíram de intensidade e também ficaram mais largos. Esse comportamento evidencia que a síntese de óxidos mistos de ferro e cério, por coprecipitação, leva a materiais com menor cristalinidade e/ou à formação de sólidos com menores diâmetros de partículas. Esse fato pode ser atribuído ao menor grau de ordenamento da estrutura cristalina da hematita, visto que a presença dos íons $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ podem dificultar o ordenamento da estrutura romboédrica da hematita, dificultando, com isso, o ordenamento dos átomos de ferro. Foi observado também que o pico de difração característico da fase fluorita ($2\theta = 28,750$) do óxido de cério começa a ser detectado, mesmo com baixa cristalinidade, nas Amostras 15CH e 25CH. No caso do sólido contendo 5% (Amostra 5CH) de cério, esse evento de difração não foi detectado, o que pode estar relacionado ao baixo teor de cério ou à formação de alguma fase amorfa aos raios X.

Conclusões

A metodologia de preparação dos materiais utilizada nesse trabalho levou à formação de sólidos com elevada área específica e o aumento do teor de cério adicionado à hematita, aumenta os valores desse parâmetro, levando, também, a uma diminuição da cristalinidade dos materiais. Logo, pode-se concluir que o cério possui um efeito de promotor estrutural na hematita, aumentando área específica dos materiais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao prof. Dr. Fábio de Souza Dias (UFRB) pela ajuda na caracterização dos catalisadores e à UESB pelo apoio institucional.

Referências Bibliográficas

1. Oliveira, L.C.A. et al. *Quim. Nova* v.36(1) (2013) 123.
2. Martins, T.S. et al., *Quim. Nova* v.30(8) (2007) 2001
3. SILVA, C.L.S. et al., *Catalysis Today*, v.213 (2013) 127.
4. Araujo, G.C. et al., *Quím. Nova*, v.25 (2) (2002) 181
5. Zang, C. et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 216 (2017) 106.
6. Sierra-Pereira, C.A.; e Urquieta-Gonzalez, E.A., *Fuel*, v. 118 (2014) 137.

Renata Ribas Santana,
Uanderson Silva Santos
& Rodrigo V. T.de
Albuquerque*

Laboratório de Físico-Química, Departamento de Ciências e Tecnologias
- DCT, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié-Bahia, Brasil.
45208-409.

*E-mail: rvtalbuquerque@uesb.edu.br