

**Efeito do teor de óxido de cério nas propriedades redutivas da hematita
obtida por coprecipitação dos precursores metálicos**

**Effect of the cerium oxide content on the reductive properties of the
hematite obtained by coprecipitation of the metal precursors**

Renata Ribas Santana¹ e Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque^{1*}

Laboratório de Físico-Química, Departamento de Ciências e Tecnologias (DCT),

Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Jequié-Ba, Brasil. 45208-409.

e-mail: srenataribas@gmail.com e rvtalbuquerque@uesb.edu.br

Resumo

Nesse trabalho foram preparados óxidos de cério e ferro, na forma de hematita, usando técnicas de precipitação dos precursores metálicos. Foram preparadas também amostras de hematita contendo diferentes teores de cério, as quais foram também obtidas por precipitação (coprecipitação) dos precursores metálicos. As características redutivas de todas as amostras foram investigadas pela técnica de redução por hidrogênio a temperatura programada. Os resultados mostraram que a adição de cério à estrutura da hematita promoveu um processo de interação sinérgica entre as espécies Fe-Ce, aumentando a redutibilidade dos sólidos mistos de cério e ferro, frente aos óxidos puros de ferro e cério. Dessa forma, esses resultados indicam que os materiais podem ser úteis em diversos processos catalíticos nos quais esse tipo de interação seja necessário.

Palavras-chave: hematita, óxido de cério, redução termoprogramada.

Abstract

In this work, cerium and iron oxide (hematite) were prepared by using precipitation techniques of the metal precursors. Hematite containing different cerium contents were also prepared, which were also obtained by coprecipitation of the metal precursors. The reductive characteristics of all the samples were investigated using hydrogen temperature-programmed reduction. The results showed that the addition of cerium to the hematite structure promoted a synergistic interaction process between the Fe-Ce species, increasing the reducibility of the mixed solids of cerium and iron, compared to the pure oxides of iron and cerium. Thus, these results indicate that the materials may be useful in several catalytic processes in which this type of interaction is necessary.

Keywords: hematite, cerium oxide, temperature-programmed reduction

Introdução

Os óxidos de ferro têm sido amplamente utilizados nos mais diversos tipos de processos catalíticos na indústria ao longo das últimas décadas, nos quais podemos destacar a síntese de Fischer-Tropsch, a desidrogenação do etilbenzeno, a oxidação do monóxido de carbono na presença de vapor d'água (reação de "shift") e as reações de Fenton e foto-Fenton heterogêneas [1-3]. A síntese de novos materiais para aplicações catalíticas apresentou significativos avanços no momento em que se percebeu a importância da combinação de um ou mais tipos de óxidos visando à modificação de uma ou mais propriedades específicas de interesse em determinada aplicação tecnológica, sendo que esses compostos podem atuar como promotores texturais ou estruturais. O óxido de cério tem mostrado atividade catalítica em um grande número de reações, onde se destacam principalmente reações de oxidação-redução como sistemas de depuração de gases de exaustão em fontes móveis e estacionárias, como também em reações fotocatalíticas [4-6].

Existe um grande número de técnicas de caracterização de materiais que podem, principalmente no âmbito da catálise heterogênea, fornecer muitas informações valiosas que venham ajudar na elucidação das características texturais e estruturais desses materiais. Dentre essas diversas técnicas, a redução termoprogramada é uma técnica que pertence ao ramo das técnicas termoanalíticas, bastante difundida no meio científico, sendo capaz de fornecer informações bastante precisas a cerca da estrutura interna e externa dos sólidos, a um custo operacional atrativo [7].

Nesse contexto, mostra-se interessante avaliar as propriedades texturais e estruturais de hematitas, quando são adicionadas à sua estrutura, diferentes teores de óxido de cério, visando avaliar, principalmente, suas potenciais aplicações em diversas reações químicas.

Parte Experimental

Preparação dos Materiais

Nesse trabalho foram preparadas amostras de óxido de ferro (Amostra H) e óxido de cério (Amostra C) puro, bem como óxidos mistos de ferro e cério contendo 5, 15 e 25 % (m/m) de óxido de cério. As Amostras H e C foram preparadas a partir da precipitação de soluções dos nitratos de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), usando hidróxido de sódio (NaOH) como agente precipitante. O gel formado foi envelhecido em pH 12 por 1 h, lavado por centrifugação até a remoção quantitativa dos íons residuais. O material foi seco a 120 °C por 12 h e calcinado, em forno mufla, a uma taxa fixa de aquecimento de 5 °C min^{-1} até 500 °C, por 2 h. Os sólidos mistos contendo ferro e cério foram obtidos por coprecipitação dos mesmos nitratos precursores. 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. Os agentes precursores usados, bem como o restante da metodologia de preparo foram mantidos exatamente iguais às do óxido de ferro e de cério puros.

Caracterização dos Materiais

Os catalisadores preparados foram caracterizados por redução por hidrogênio a temperatura programada (H_2 -TPR). Os perfis de redução por hidrogênio a temperatura programada (H_2 -TPR) foram obtidos em um equipamento Chemisorb2705 da Micromeritics. Visando ao tratamento preliminar das amostras, 0,150 g do material foi colocado em uma cela de quartzo e aquecido, sob fluxo de nitrogênio

(30 mL min⁻¹), até 200 °C por 1 h, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Logo após essa etapa, os sólidos foram aquecidos sob uma atmosfera de 5% de hidrogênio (v/v), em nitrogênio como balanço, a uma taxa de 10 °C min⁻¹ de 25 até 1000 °C.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o perfil de redução do óxido de cério puro, Amostra C. São apresentados também, na Figura 2, o comportamento e das hematitas contendo 5, 15 e 25% sob atmosfera de hidrogênio diluído. O perfil de redução do óxido de cério puro (Amostra C) apresentou três eventos de redução típicos para esse tipo de sólido. A redução da Amostra C começa em cerca de 350 °C seguido por um ombro em 484 °C e um pico em 580 °C. Logo após, observa-se um pico mais intenso, iniciando em cerca de 770 °C e estendendo-se até 1000 °C. Já se encontra bem documentado na literatura que os dois primeiros eventos estão relacionados à redução da céria, primeiramente com a superfície do material, seguido pela redução do interior (*bulk*) do óxido de cério [8-11]

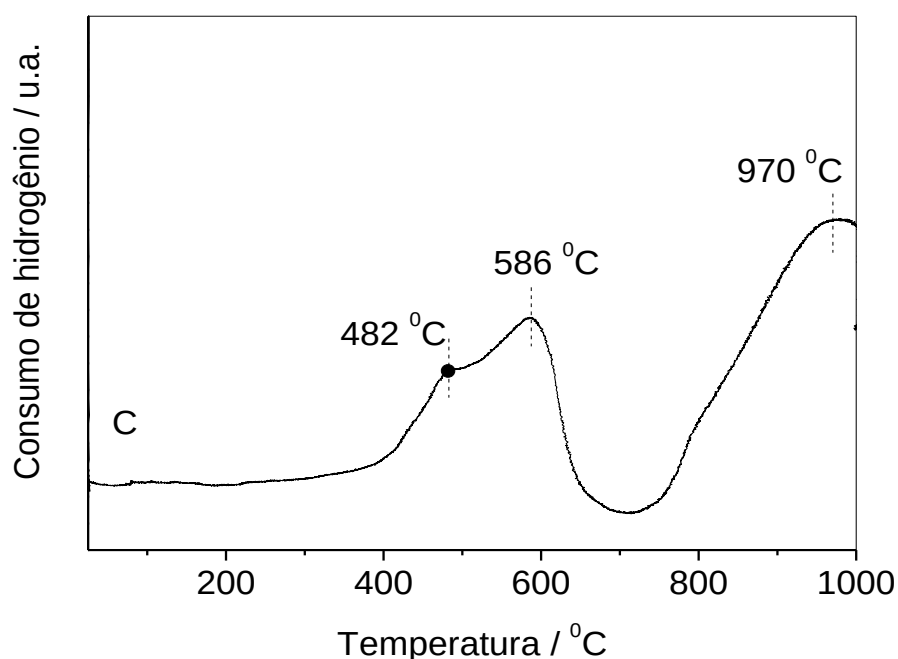


Figura 1. Termogramas de redução por hidrogênio a temperatura programada (H₂-TPR) do óxido de cério puro (Amostra C).

O termograma de redução da amostra contendo óxido de ferro puro (Amostra H) apresentou o perfil de redução típico da hematita, com a presença de três picos característicos com máximos em 445 °C (pico alfa), 600 °C (pico beta) e 680 °C (pico gama). Nesses materiais, a redução dos íons Fe³⁺ a Fe⁰ ocorre em duas etapas distintas, Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe⁰ [8,9,12]. Observa-se que a adição de cério à hematita altera o perfil de redutibilidade do sólido, sendo que o primeiro evento de redução (pico alfa), o qual está relacionado com o início da redução dos íons Fe(III) é deslocado para menores temperaturas: Amostra H (445 °C), Amostra 5CH (400 °C), Amostra 15CH (385 °C) e Amostra 25CH (380 °C), respectivamente. Observa-se também que o segundo pico de redução da hematita (pico beta)

aparece sobreposto com o pico que está relacionado à redução superficial do óxido de cério e diminuem de intensidade, em relação ao que foi observado na Amostra H. Foi observado também que o pico gama, o qual relaciona-se com a redução dois íons Fe^{2+} a Fe^0 , aumentou de intensidade nos sólidos contendo cério, em relação ao óxido de ferro puro e nas amostras contendo 5, 15 e 25% de cério, os picos foram deslocados para menores temperaturas: Amostra H (680 °C), Amostra 5CH (670 °C), Amostra 15CH (655 °C) e Amostra 25CH (614 °C). Esses resultados indicam que há uma forte interação entre as espécies Fe-Ce formadas durante a síntese do material [12], o qual está relacionado a um efeito sinérgico entre esses metais. Um efeito sinérgico semelhante foi encontrado por REINA e colaboradores [5] e (PEREZ-ALONSO e colaboradores [13] ao estudarem diversos tipos de óxidos mistos de ferro e cério para as reações de produção de hidrogênio e decomposição do óxido nítrico, respectivamente.

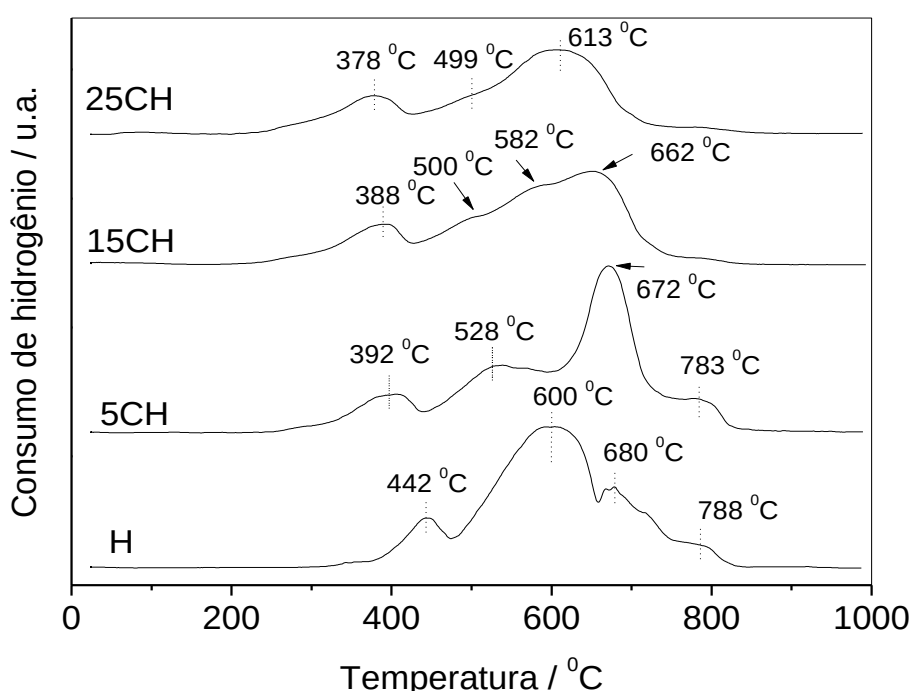


Figura 2. Termogramas de redução por hidrogênio a temperatura programada (H_2 -TPR) dos materiais preparados.

Conclusões

Os resultados de redução por hidrogênio a temperatura programada mostraram que a metodologia de preparo de óxidos mistos de ferro e de cério, obtidos por coprecipitação dos agentes precursores metálicos levou a sólidos com espécies com forte interação Fe-Ce e o aumento do teor de cério nos materiais de 5 para 15%, aumentou a redutibilidade das espécies presentes nos sólidos. Esses resultados indicam que os materiais obtidos podem ser promissores para utilização em processos catalíticos que necessitem de um ciclo redox bem estabelecido entre as espécies ativas na reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB) pelo apoio institucional para a realização desse trabalho.

Referências

- [1] L.C.A. Oliveira; J.D.Fabris; M.C.Pereira, Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão, *Quim Nova*, 36(1) (2013) 123-130.
- [2] POURAN, S.R.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W.; EMBONG, Z., Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fenton catalysts for wastewater treatment. *Applied Surface Science*, 351 (2015) 175-187.
- [3] POURAN, S.R.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W., Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 64 (2014) 24-35.
- [4] T.S. Martins; T.L.R. Hower; R.S. Freire, Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais, *Quim Nova*, 30(8) (2007) 2001-2006.
- [5] REINA, T.R.; IVANOVA, S.; IDAKIEV, V.; IVANOV, I.; TABAKOVA, T. Impacto of Ce-Fe synergism on the catalytic behaviour of Au/CeO₂-FeO_x/Al₂O₃ for pure H₂ production. *Catalysis Science and Technology*, 3 (2013) 779-787.
- [6] SIERRA-PEREIRA, C.A.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A., Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of water steam. *Fuel*, 118 (2014) 137-147.
- [7] M. Nele; E.L. Moreno; H.M.C. Andrade, Análise Estatística e otimização de perfis de Redução Termoprogramada (TPR), *Quim Nova*, 29(4) (2006) 641-645.
- [8] LUO, Y.; CHEN, R.; PENG, W.; TANG, G.; GAO, X. (2017) Inverse CeO₂-Fe₂O₃ catalysts for superior low-temperature CO conversion efficiency. *Applied Surface Science*, 416 (2017) 911-917.
- [9] ZHU, X.; SUN, L.; ZHENG, Y.; WANG, H.; WEI, Y.; LI, K., CeO₂ modified Fe₂O₃ for the chemical hydrogen storage and production via cyclic water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 13381-13388.
- [10] LI, K.; HANEDA, M.; GU, Z.; WANG, H.; OZAWA, M., Modification of CeO₂ on the redox property of Fe₂O₃. *Materials Letters*, 93 (2013) 129-132.
- [11] LI, K.; WANG, H.; WEI, Y.; YAN, D. (2010) Direct conversion of methane to synthesis gas using lattice oxygen of CeO₂-Fe₂O₃ complex oxides. *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 512-518.
- [12] LI, K.; HUA, W.; WEI, Y.; LIU, M. (2008) Preparation and characterization of Ce_{1-x}Fe_xO₂ complex oxides and its catalytic activity for methane selective oxidation. *Journal of Rare Earths*, 26(2) (2008) 245 – 249.
- [13] PEREZ-ALONSO, F.J.; MELIAN-CABRERA, I.; LOPEZ, M.G.; KAPTEINJN, F.; FIERRO, J.L.G. (2006) Synergy of Fe_xCe_{1-x}O₂ mixed oxides for N₂O decomposition. *Journal Catalysis*, 239 (2006) 340-346.