

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO DOPADO COM MANGANÊS PELOS MÉTODOS DE COMBUSTÃO E CO-PRECIPITAÇÃO

Mariana Santos Rodrigues¹

Rodrigo Ribeiro de Souza²

Maria Luiza Andrade da Silva³

Resumo

O óxido de ferro é amplamente utilizado como catalisador na reação de WGRS (water gas reaction shift). No entanto, ele pode sinterizar e desativar durante o processo, fazendo-se necessário melhorar as suas propriedades texturais. A adição do dopante e o uso de diferentes métodos de síntese podem influenciar nas características do sólido. Dessa forma, nesse trabalho foram sintetizados catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com manganês, utilizando dois métodos: co-precipitação e combustão. A adição do manganês proporcionou o aumento da área da superficial dos sólidos, independente do teor e método de síntese. Através da difração de raio-X observou-se a presença das fases cristalinas presentes nas amostras e os espectros de infravermelho mostrou as bandas de absorção características das ferritas e dos demais compostos presentes na amostra.

Palavras-chave: Catálise; Co-precipitação; Combustão.

Abstract

The iron oxide is widely used as a catalyst in the WGRS reaction (water gas reaction shift). However, it can synthesize during the process, making it necessary to improve their textural properties. The addition of the dopant and the use of different synthesis methods can influence the characteristics of the solid. Thus, in this work iron oxide based catalysts doped with manganese were synthesized using two methods: co-precipitation and combustion. The addition of manganese increased the surface area of the solid, regardless of the content and synthesis method. By X-ray diffraction was observed the presence of the crystalline phases present in the samples and infrared spectra showed bands characteristic absorptions of ferrites and other compounds present in the sample.

1 INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um dos produtos químicos mais importantes para processos petroquímicos e no refino do petróleo. Além disso, o hidrogênio tem sido apontado como o combustível do futuro, devido a sua alta eficiência energética e a não emissão de gases poluentes durante o processo de combustão. Atualmente, a produção de hidrogênio em larga escala é feita a partir do processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos, álcoois e carvão (ANGELI et al., 2016; FUENTES et al., 2014; MESHKANI; REZAEI, 2011). O gás de

¹ Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Salvador, UNIFACS, e bolsista pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia, FAPESB. E-mail: rodrigues_mariana@hotmail.com.br

² Graduando em Engenharia Química pela Universidade Salvador, UNIFACS, e bolsista institucional. E-mail: digowrs@gmail.com

³ Prof. Orientadora da Universidade Salvador – UNIFACS (BA). E-mail: maria.andrade@pro.unifacs.br

síntese, formado a partir de processos de reforma a vapor, consiste em uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Dessa forma, faz-se necessário purificar o gás obtido, a partir da reação de deslocamento de monóxido de carbono com o vapor d'água, formando dióxido de carbono e hidrogênio (Water Gas Shift Reaction- WGSR) (FUENTES et al., 2014; JEONG et al., 2016). Nesse contexto, a reação de deslocamento favorece a remoção de uma grande quantidade de monóxido de carbono presente no gás de síntese, pois trata-se de uma reação moderadamente exotérmica e reversível, sendo também favorecida por baixas temperaturas e uma quantidade remanescente de vapor (FUENTES et al., 2014).

A reação WGSR pode ser catalisada por diversos óxidos, tais como ferro, zinco, cobre, cobalto, níquel, platina, rutênio, ródio, entre outros. Dentre eles, o óxido de ferro tem despertado grande interesse para o uso nessa reação, devido as suas propriedades químicas e físicas, além da sua ampla disponibilidade natural, baixa toxidez e custo relativamente baixo (CRUZ, 2016; DA GUARDA SOUZA; QUADRO; DO CARMO RANGEL, 1998; FUENTES et al., 2014; JEONG et al., 2016; MESHKANI, MEHRAN, 2015). Os catalisadores a base de óxidos de ferro também são utilizados em outros processos industriais, tais como a síntese de amônia, desidrogenação do etilbenzeno a estireno, amoxidação do propeno a acrilonitrila e desidrogenação oxidativa de buteno a butadieno (DA GUARDA SOUZA; QUADRO; DO CARMO RANGEL, 1998).

Por outro lado, devido as condições industriais da reação de WGSR, o óxido de ferro pode sinterizar, diminuindo a sua área superficial específica, o que leva a desativação rápida do catalisador. Portanto, vários promotores podem ser incorporados ao sólido para aumentar a área específica e evitar a sinterização durante a redução (JEONG et al., 2016; FUENTES et al., 2014). Dessa forma, a adição de manganês na matriz do óxido de ferro pode melhorar as propriedades físicas do sólido, tornando-o um catalisador mais efetivo e mais resistente a sinterização.

Além disso, é conhecido que o método de síntese é um fator que pode influenciar diretamente na eficiência do catalisador, modificando suas propriedades finais, como a área superficial específica, o volume de poros, tamanho relativo dos cristais, grau de dispersão, que influenciam na atividade catalítica. Diversos métodos de síntese têm sido utilizados na produção do óxido de ferro. Dentre eles destacam-se os métodos de co-precipitação, combustão, evaporação e impregnação (GOLDMAN, 2006; JEONG et al., 2016).

O método de síntese por reação de combustão consiste em aquecer uma solução aquosa com os sais metálicos e um combustível adequado. Em uma determinada temperatura,

a mistura entra em ignição ocorrendo uma reação de combustão autossustentada, rápida, que resulta em um pó seco e fino. Este método é caracterizado por ser um processo simples, rápido, de fácil controle estequiométrico. Além disto, a reação de combustão não necessita de etapas intermediárias de calcinação para obter os produtos com estrutura e composição química desejada, simplificando o processo de síntese (FRANCO, 2007; JEONG et al., 2016; SILVA, 2010). Por outro lado, o método de co-precipitação consiste na precipitação dos hidróxidos a partir da reação entre o sal precursor, normalmente nitratos, e o agente precipitante, que, em sua maioria, são bases. Apesar de ser um método que exija um tempo maior para sua realização, este se faz muito eficiente devido ao alto rendimento obtido na síntese (VIEIRA et al., 2013).

Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi comparar a eficiência do método de síntese (combustão e co-precipitação) na produção de catalisadores baseados em óxido de ferro e avaliar a influência da presença e do teor do manganês nas propriedades desse catalisador.

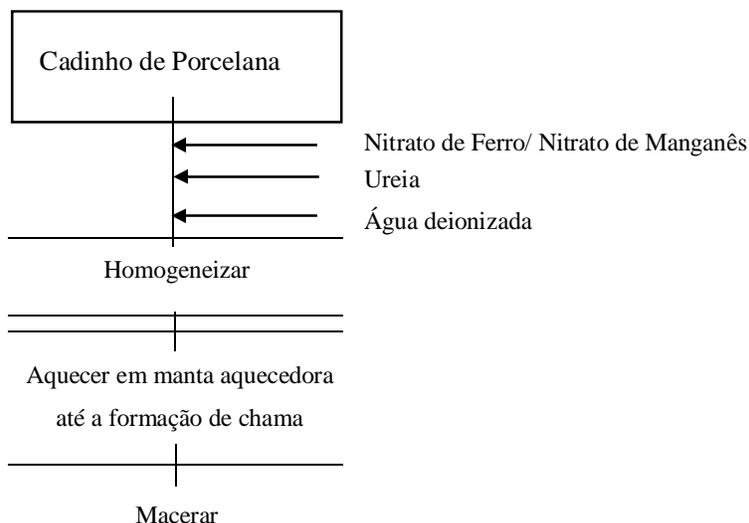
2 METODOLOGIA

Os catalisadores baseados em óxidos de ferro e manganês foram preparados pelos métodos de combustão em solução e co-precipitação, variando a razão molar Fe/Mn (2,5,10,20), totalizando 10 amostras.

O fluxograma da síntese por reação de combustão está representado na Figura 1. Inicialmente, os sais metálicos e a ureia foram diluídos em um cadinho de porcelana a fim de homogeneizar a solução. Em seguida, a solução foi aquecida com uma manta de aquecimento. Após a liberação dos gases, ocorreu uma combustão rápida e autossustentável, gerando um material poroso. Nesse método não é necessário a calcinação das amostras, visto que a elevada temperatura do processo já é suficiente para garantir a formação do óxido.

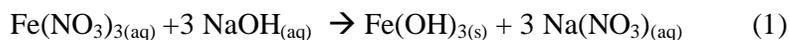
As amostras sintetizadas pelo método da combustão estão representadas por “C” e foram nomeadas da seguinte forma: Fe Puro C, Fe/Mn 2:1 C, Fe/Mn 5:1 C, Fe/Mn 10:1 C, Fe/Mn 20:1 C. As amostras Fe/Mn foram sintetizadas com diferentes proporções de manganês, de tal maneira que na proporção 2:1, a quantidade de ferro era duas vezes maior que a de manganês, assim como nas outras proporções (5:1, 10:1, 20:1), a quantidade de ferro era respectivamente cinco, dez e vinte vezes maior.

Figura 1 - Procedimento experimental da preparação dos catalisadores pelo método da combustão



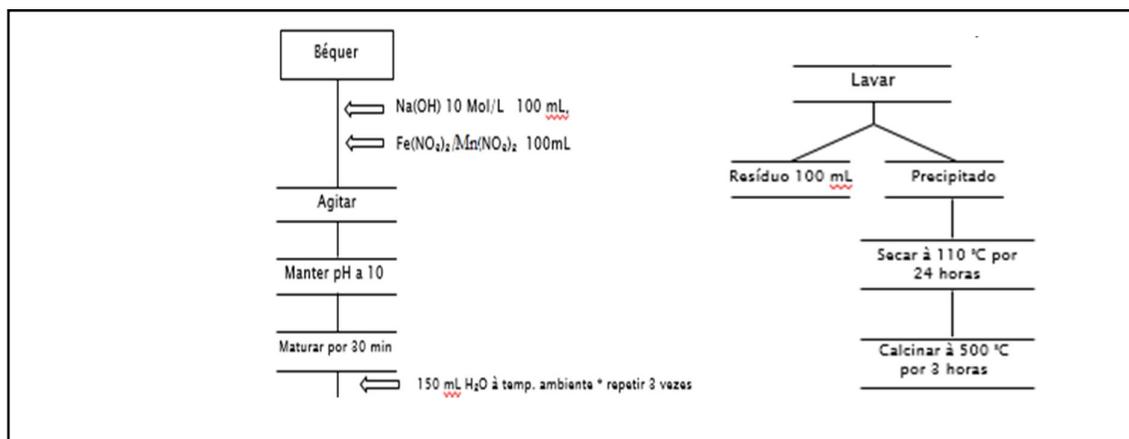
Fonte: Própria

As etapas do processo de síntese por co-precipitação estão descritas no fluxograma da Figura 2. Os sais precursores (nitratos de ferro e manganês) foram adicionados lentamente a um béquer sob agitação constante, junto com o agente precipitante (hidróxido de sódio), controlando-se a temperatura e o pH do meio. As reações que ocorrem nessa etapa estão representadas nas equações 1 e 2.



O precipitado obtido foi lavado com água deionizada, com o objetivo de reduzir a concentração dos íons nitratos provenientes dos sais precursores. Em seguida o material foi seco por 24 horas, a 110 °C. Os sólidos obtidos foram calcinados à temperatura de 500 °C durante 3 horas, obtendo-se assim os respectivos óxidos. As amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação receberam a sigla “P” e foram nomeadas da seguinte forma: Fe Puro P, Fe/Mn 2:1 P, Fe/Mn 5:1 P, Fe/Mn 10:1 P, Fe/Mn 20:1 P. A síntese das amostras Fe/Mn foi realizada com diferentes proporções de manganês, de forma que na proporção 20:1, a quantidade de ferro é vinte vezes maior que a de manganês, assim como nas outras proporções 10:1, 5:1, 2:1 a quantidade de ferro era respectivamente dez, cinco e duas vezes maior.

Figura 2 - Procedimento experimental da preparação dos catalisadores pelo método da co-precipitação



Fonte: Própria

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medida da área superficial específica e de porosidade (método BET) e difração de raios X (DRX).

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se nas frequências de vibrações específicas, níveis vibracionais das ligações químicas de cada substância. Quando ocorre a oscilação entre os níveis de energia da molécula e essa oscilação entra em ressonância com a frequência da radiação incidente, ocorre a absorção da energia. A partir dessa técnica, é possível observar os grupos funcionais presentes nas amostras (FOGLER, 2013). A técnica foi realizada na Pós-graduação de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, utilizando um espectrômetro da marca SHIMADZU, o IRPrestige-21. Para obter os espectros, uma pequena quantidade da amostra foi diluída em brometo de potássio (KBr) e com um molde foram feitas as pastilhas. Essas pastilhas foram colocadas no espectrômetro para realizar as medidas.

As amostras também foram analisadas pela técnica de difração de raios-X, com a finalidade de identificar a estrutura cristalina e estimar o tamanho médio das partículas. Os difratogramas de raio-X das amostras foram feitos com a utilização de uma fonte de radiação de cobre (Cu), uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, em um intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, a uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

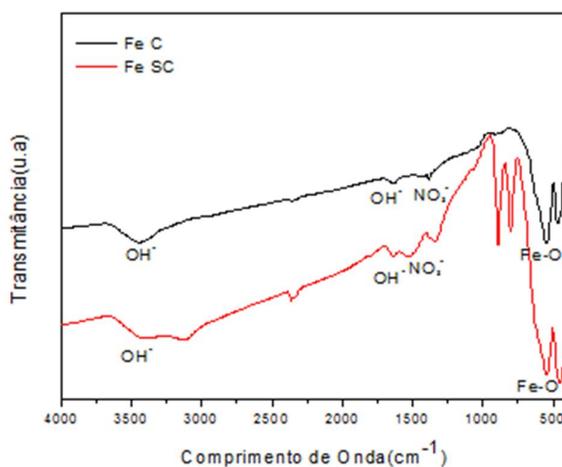
O método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) é uma teoria matemática que visa descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e é utilizada como base para a técnica de análise que mede a área superficial específica de um material. Esse

método quantifica a área superficial de catalisadores utilizando um gás inerte que é o nitrogênio, a área superficial é dada em m^2 por massa de catalisador (m^2/g) (FOGLER, 2013).

3 RESULTADOS

Os grupos funcionais presentes nas amostras foram identificados pela espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), uma técnica de análise que coleta os dados variando-se a frequência de luz infravermelha. Os espectros das amostras de ferro puro, calcinado (Fe-C) e não calcinado (Fe-SC), obtidos pela síntese de co-precipitação, estão apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Curvas de FTIR do óxido de ferro puro calcinado e sem calcinar, sintetizado pelo método co-precipitação



Fonte: Própria

Os valores de comprimentos de onda teóricos (baseados na literatura) e experimentais estão apresentados na Tabela 1. Pode-se observar, nos espectros de ambas as amostras, a presença das bandas características dos íons hidroxila (3400cm^{-1}) e dos íons nitratos (1385cm^{-1}). No entanto, essas bandas foram menos evidentes na amostra calcinada, demonstrando que o processo de calcinação foi eficiente para a remoção desses íons. O efeito da calcinação também foi evidenciado para as outras amostras sintetizadas pelo método da co-precipitação (GONÇALVES et al., 2008).

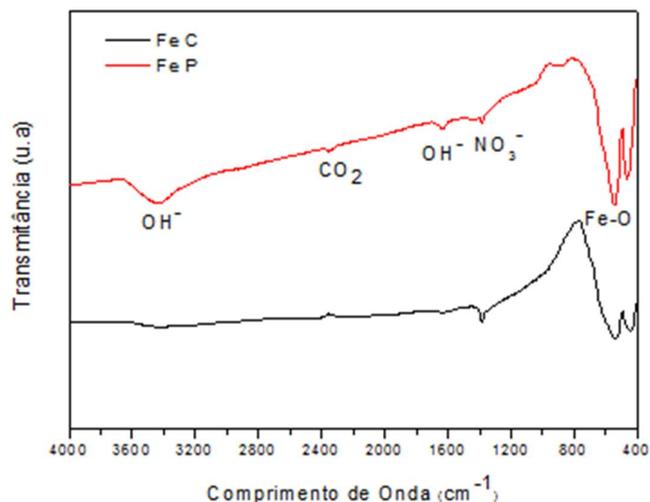
Tabela 1 – Bandas de absorção encontradas na literatura e nos experimentos.

Modos Vibracionais	Nº de onda/ cm ⁻¹ (Literatura)	Nº de onda/ cm-1 (Experimental) (Síntese Precipitação)	Nº de onda/ cm ⁻¹ (Experimental) (Síntese CombuZstão)
Estiramento OH ⁻	3600-3000	3455	-
Deformação OH ⁻	1635-1630	1637	1566
Vibrações do NO ₃ ⁻	1385,1050	792,1150	-
Estiramento do metal ocupando sítios tetraédricos	600-550	555	550
Estiramento do metal nos sítios octaédricos	450-385	460	450

Fonte: Neto (2012)

Na Figura 4 pôde-se observar que a amostra Fe-C apresenta bandas características do óxido de ferro, na faixa de 400-800 cm⁻¹. Essa mesma banda foi evidenciada na amostra Fe-P. Por outro lado, foi possível identificar a presença de bandas correspondentes aos íons nitratos, na faixa 792-1150 cm⁻¹, justificada pela utilização do nitrato de ferro e manganês em ambos os processos de síntese (FERNANDES; KAWACHI, 2010).

Figura 4 - Curvas de FTIR do óxido de ferro puro sintetizado pelo método da combustão e co-precipitação.



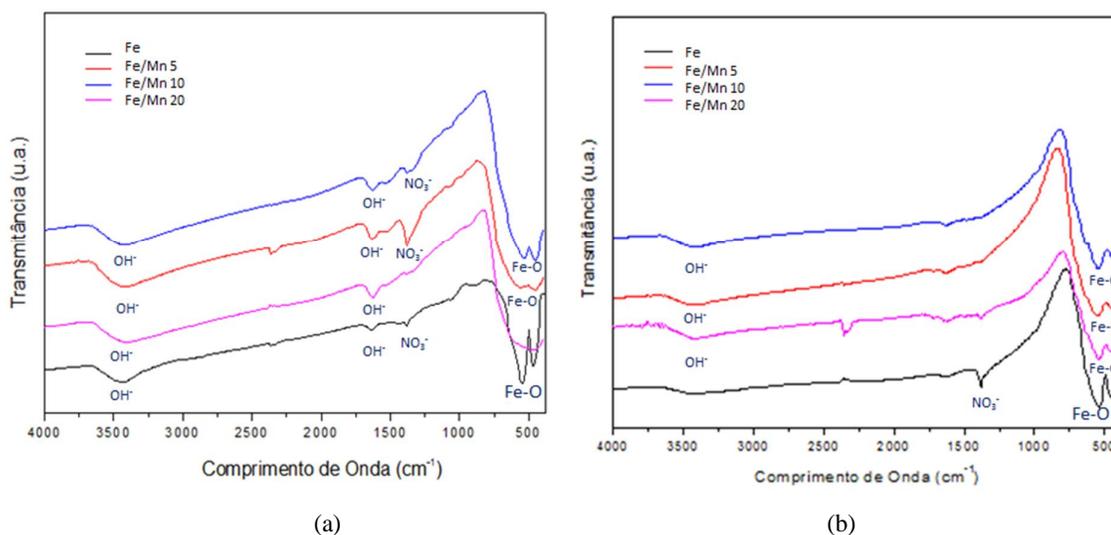
Fonte: Própria

A presença de água em uma amostra pode ser caracterizada por bandas que representem ligações de hidrogênio; o comprimento de onda dessas ligações encontra-se no intervalo de 3425-48 cm⁻¹. Na amostra Fe-P verifica-se a presença dessas bandas,

evidenciando que ainda há umidade no sólido. No entanto, essas bandas não foram identificadas nas amostras preparadas pelo método de combustão, sendo possível afirmar que não há umidade nessas amostras, o que comprova a eficiência do método (DUARTE, 2005).

A Figura 5 mostra os espectros das amostras sintetizadas pelo método da combustão e precipitação. Pode-se observar que o perfil dos espectros para cada conjunto de amostra foi similar entre si, independente do teor de Mn nos óxidos. Os mesmos grupos funcionais presentes na amostra de óxido de ferro puro (Figura 4) foram evidenciados nas amostras do óxido de ferro dopado (Figuras 5 e 6) (GONÇALVES; OLIVEIRA; GUERREIRO, 2008).

Figura 5 - Espectros de FTIR das amostras sintetizadas pelo (a) método da co-precipitação e (b) combustão



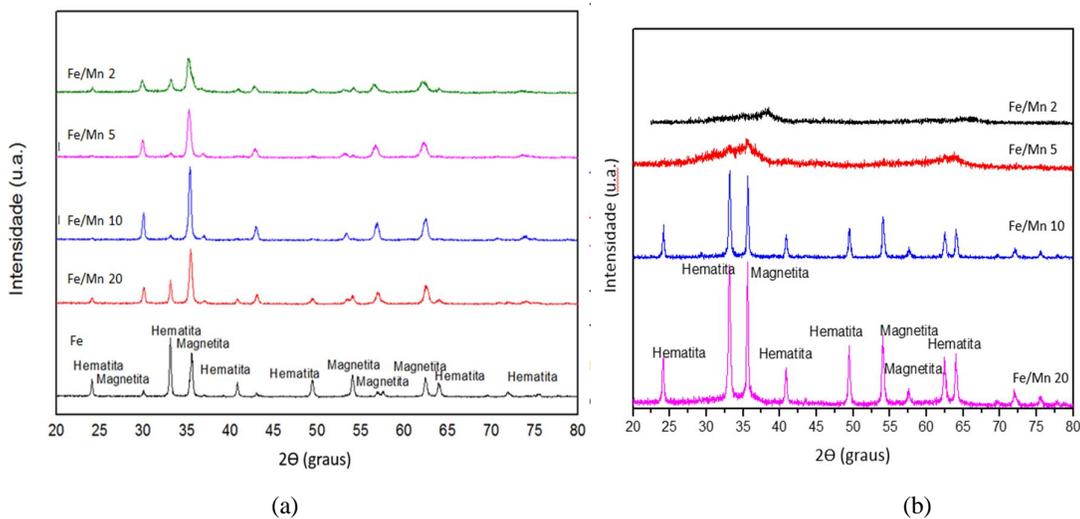
Fonte: Própria

Pode-se observar que o perfil dos espectros para cada conjunto de amostra foi similar entre si, independente do teor de Mn nos óxidos. Os mesmos grupos funcionais presentes na amostra de óxido de ferro puro (Figura 4) foram evidenciados nas amostras do óxido de ferro dopado com manganês (Figuras 5) (GONÇALVES; OLIVEIRA; GUERREIRO, 2008).

Os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos estão apresentados na Figura 6. Através da análise qualitativa do gráfico, pode-se observar a presença de picos referentes a fase cristalina cúbica com estrutura do tipo espinélio e a do tipo hexagonal do óxido de ferro. As fases magnetita e maghemita foram evidenciadas nos gráficos através dos seus picos referentes a fase cristalina espinélio, compatível com a ficha JCPDS: 1- 1111. A magnetita (Fe₃O₄) e a maghemita (γ -Fe₂O₃) possuem estruturas cristalográficas semelhantes, do tipo

espinélio, não sendo possível então diferencia-las pelo difratograma. No entanto, a γ -Fe₂O₃ é um sólido de cor marrom e a Fe₃O₄ apresenta uma coloração preta. Dessa forma, a partir da cor das amostras obtidas, conclui-se que a espécie predominante nas amostras de Fe/Mn 2:1 e Fe/Mn5:1 é a maghemita e nas demais magnetita. Picos relativos a estruturas cristalinas hexagonais também foram evidenciadas no difratograma e são referentes à fase hematita. (NETO, 2012; OLIVEIRA, 2013). Esses mesmos resultados também foram evidenciados por HEITMANN et al., 2014 e SUAVE; LEME; MOREIRA, 2012, havendo dessa forma uma concordância entre os trabalhos.

Figura 6 - Difratogramas de Raios X das amostras sintetizadas pelo (a) método da combustão e (b) co-precipitação



Fonte: Própria

A presença do Mn não influenciou significativamente na estrutura cristalina ou no grau de cristalinidade das amostras sintetizadas por combustão. Por outro lado, nas amostras sintetizadas por co-precipitação, nota-se que houve uma diminuição na cristalinidade dos sólidos com o aumento do teor de Mn, de modo que as amostras mais ricas de Mn (2 e 5) mostraram apenas halos amorfo.

As medidas de área superficial específica estão apresentadas na Tabela 2. Contatou-se que a adição do dopante em ambos os processos gerou o aumento da área superficial específica do catalisador.

Tabela 2 - Medida de área superficial específica dos sólidos

Amostras (precipitação)	Área (m ² /g)	Amostras (combustão)	Área (m ² /g)
Ferro	16	Ferro	8
Fe/Mn 2	155	Fe/Mn 2	18
Fe/Mn 5	121	Fe/Mn 5	10
Fe/Mn 10	18	Fe/Mn 10	12
Fe/Mn 20	80	Fe/Mn 20	11

A amostra Fe/Mn 2:1 apresentou o valor de área mais elevado, indicando que a presença desse dopante, nesta proporção, é benéfica na propriedade textural desses sólidos, independentemente do método de síntese utilizado. No entanto, as amostras sintetizadas pelo método da co-precipitação apresentaram valores de área mais elevados, evidenciando que esse método levou a formação de óxidos com elevada área superficial específica. Desta forma, pode-se concluir que a adição do dopante proporcionou a alteração na área superficial do óxido, independentemente do método utilizado, fato este que pode ser constatado de acordo os dados obtidos.

4 CONCLUSÃO

Através dos procedimentos experimentais realizados foi possível notar que a adição do manganês no óxido de ferro proporcionou algumas modificações nas propriedades do óxido. Da mesma forma, o método de síntese empregado também proporcionou modificações nas características dos sólidos. Foi possível observar que as amostras obtidas pelo método da combustão apresentaram menos evidências de grupos nitratos e hidroxilas, sem a necessidade da calcinação. Por outro lado, constatou-se que a presença do dopante e a utilização do método de precipitação proporcionou um aumento na área superficial dos sólidos. Independentemente do método utilizado, todas as amostras apresentaram fases cristalinas características do óxido de ferro, conforme pôde ser evidenciado nos difratogramas de Raios X. No entanto, o aumento do teor de Mn levou a uma diminuição da cristalinidade nas amostras preparadas por co-precipitação

Dessa forma, pode-se concluir que a presença do manganês é benéfica para a propriedade textural do óxido de ferro, independente do teor e do método de síntese utilizado.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Salvador pela oportunidade de realizar este projeto e pela bolsa concedida. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia pela bolsa auxílio e a Universidade Federal da Bahia pelas análises das amostras.

REFERÊNCIAS

ANGELI, S. D. et al. Catalyst development for steam reforming of methane and model biogas at low temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 34-46, 2016.

AUGUSTA, A.; XAVIER, O.; MERCADANTE, Z. Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2057–2062, 2012.

CRUZ, M. Effect of the calcination temperatures of the Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for FTS Synthesis. **Catalysis Today**, p. 1–11, 2016.

DA GUARDA SOUZA, M. O.; QUADRO, E. B.; DO CARMO RANGEL, M. Propriedades texturais e catalíticas de óxidos de ferro contendo cromo e cobre. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 428–433, 1998.

DUARTE, E. L. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Baseadas em Óxidos de Ferro**, 2005. Tese (Doutor em Ciências) - Universidade de São Paulo, 2005.

SOUZA NETO, Francisco Nunes de. **Preparação e caracterização de óxidos de ferro magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano**, 2012.

FUENTES, E. M. et al. The effect of metal content on nickel-based catalysts obtained from hydrotalcites for WGS in one step. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 815–828, 2014.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. 2. ed. Springer, Pittsburg, 2006. p. 438.

GONÇALVES, M. et al. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518–522, 2008.

HEITMANN, A. P. et al. Síntese e caracterização de compósito magnético nanoestruturado contendo óxido de manganês para remoção de íons Cd (II) do meio aquoso (Synthesis and characterization of a magnetic nanostructured composite. **Cerâmica**, v. 60, p. 429–435, 2014.

JEONG, D. W. et al. High temperature water-gas shift without pre-reduction over spinel ferrite catalysts synthesized by glycine assisted sol-gel combustion method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 6, p. 3870–3876, 2015.

MESHKANI, F.; REZAEI, M. Ni catalysts supported on nanocrystalline magnesium oxide for syngas production by CO₂ reforming of CH₄. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 198–203, 2011.

NETO, F. N. S. **Preparação e caracterização de óxidos de ferro magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano**, 2012. Dissertação (Mestre em Ciências Moleculares (Físico-Química) - Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, 2012.

OLIVEIRA, H. DOS S. **Óxidos De Ferro Dopados Com Vanádio Ou Nióbio Como Catalisadores Em Reações**, 2013. Dissertação (Mestre em Química – Química Inorgânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

SILVA, M. S. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$ sintetizadas pelo método da reação de combustão**, 2013. 59 p. Dissertação (Mestre em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 2010.

SUAVE, J.; LEME, L. B.; MOREIRA, R. F. P. M. **Catalisadores De Óxido De Ferro Dopados Com Metais De Transição Aplicados Na Ozonização Catalítica Do Corante Safira Procion**. n. 2008, p. 1–8, 2012.

VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. **Cerâmica**, v. 59, p. 417–425, 2013.
