

Síntese e caracterização de catalisadores bifuncionais de óxidos mistos CaO-Fe₂O₃, empregando cascas de ovo.

Socorro L. O. Silva¹, Lais B. S. Amaral¹, Maria J. L. S. Souza¹, Pedro P. Florez-Rodriguez¹, Aracelis J. Pamphile-Adrian¹.

¹Instituto de Química e Biotecnologia/Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL.

Email:aracelis.adrian@iqb.ufal.br*

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente trabalho estudou a síntese de suportes de óxido mistos para catalisadores heterogêneos procurando o aprimoramento das propriedades ácido-base, desta forma foram sintetizados óxidos mistos de CaO-Fe₂O₃, com diferentes razões molares $M_xO_y/CaO = 0,5, 1,0, 1,5$ e $2,0$ ($M = Fe$), identificados como CF-0,5, CF-1,0, CF-1,5 e CF-2,0 respectivamente. Os sólidos foram caracterizados pelas técnicas de DRX e TPD-NH₃ e TPD-CO₂. As análises de DRX mostraram a obtenção de fases cristalinas de CaO e Fe₂O₃, assim como as fases cristalinas espinélio de ferro e cálcio Ca₂Fe₂O₅, CaFe₃O₅, CaFe₂O₃. Segundo os resultados de TPD-CO₂, foi possível observar que o sólido CF-0,5 apresenta uma distribuição heterogênea de sítios básicos fracos, médios e fortes. A partir dos resultados de TPD-NH₃ os sólidos CF-1,0 e CF-2,0 mostraram uma maior concentração de sítios ácidos fortes. Neste sentido, os precursores sintetizados mostraram seu potencial uso em reações catalíticas.

Palavras-chave: Catálise heterogênea, óxidos mistos, CaO.

ABSTRACT – The present work studied the synthesis of mixed oxide supports for heterogeneous catalysts looking to improve the acid-base properties. Thus, mixed oxides of CaO-Fe₂O₃ were synthesized, with different molar ratios $M_xO_y/CaO = 0.5, 1.0, 1.5$, and 2.0 ($M = Fe$), identified as CF-0.5, CF-1.0, CF-1.5, and CF-2.0 respectively. The solids were characterized by the techniques of DRX and TPD-NH₃, and TPD-CO₂. XRD analyses showed that CaO and Fe₂O₃ crystalline phases were obtained, as well as iron and calcium spinel crystalline phases Ca₂Fe₂O₅, CaFe₃O₅, CaFe₂O₃. According to the TPD-CO₂ results, it was possible to observe that the solid CF-0.5 presents a heterogeneous distribution of weak, medium, and strong basic sites. From the TPD-NH₃ results, CF-1.0 and CF-2.0 solids showed a higher concentration of strong acid sites. Thus, the catalytic precursors showed their potential use in catalytic reactions.

Keywords: Heterogeneous catalysis, mixed oxides, CaO.

Introdução

A utilização de catalisadores heterogêneos tem ganhos econômicos e ambientais, devido a sua facilidade de recuperação, não corrosividade e redução de resíduos (1). Entretanto, estes catalisadores são provenientes de óxidos alcalino-terrosos, que apresentam baixa área específica, sensibilidade a água e a desativação devido a lixiviação, tais problemáticas podem prejudicar a eficiência da produção industrial (2). Com a finalidade de aumentar a eficiência nas reações catalíticas do CaO, vários tipos de óxidos de metais têm sido utilizados para sintetizar novos catalisadores de óxidos mistos (3). Com este propósito foram sintetizados óxidos mistos com Fe₂O₃, com as razões molares de M_xO_y/CaO 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ($M=Fe$).

Experimental

Síntese dos catalisadores

Para a síntese dos óxidos mistos foi utilizado Fe(NO₃)₃·9H₂O (Sigma-Aldrich), onde foi misturada às quantidades apropriadas de CaO para obter uma razão molar

CaO-Fe₂O₃ ($M_xO_y/CaO = 0,5, 1,0, 1,5$ e 2) e realizada a síntese por co-precipitação com NH₄OH a 60 °C por 2h sob agitação. Os catalisadores de Cu suportados nos óxidos mistos foram obtidos mediante impregnação seca de uma solução aquosa saturada de Cu(NO₃)₂ em uma quantidade necessária para obtenção de um teor de 10% m/m dos óxidos CaO-Fe₂O₃ ($M_xO_y/CaO = 0,5; 1,0, 1,5$ e 2). Os sólidos obtidos foram secos em estufa e calcinados na temperatura de 650 °C determinada a partir da técnica de TGA/DSC. A caracterização dos sólidos mediante a aplicação das técnicas de DRX, TPD-NH₃ e TPD-CO₂ onde foram estudadas suas propriedades.

Resultados e Discussão

Difração de Raios – X (DRX)

Os padrões de difração de raio-x dos suportes catalíticos e os catalisadores impregnados após a calcinação a 650 °C foram determinados (Figura 1). Nos suportes foi observada a presença de fases mistas de óxido de ferro Fe₂O₃ (ICSD 7797), assim como compostos espinélio do tipo Ca₂Fe₂O₅ (ICSD 5470), CaFe₃O₅ (ICSD 16354), CaFe₂O₃ (ICSD

246244), à medida que a concentração do ferro aumenta é possível identificar a formação de mais fases de ferro e a diminuição das fases de espinélio de cálcio, mostrando que a síntese foi eficaz quanto a variação de fases cristalinas formadas.

Além destas fases, no precursor catalítico foram observados picos característicos de CuO (ICSD 67850), com o aparecimento da fase cristalina de cobre entende-se que a síntese teve um resultado positivo quanto a temperatura de calcinação dos sólidos impregnados.

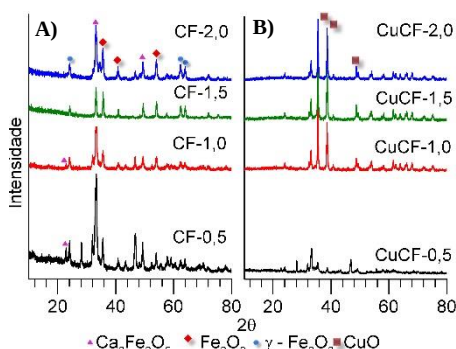


Figura 1. DRX dos sólidos sintetizados. A) sólidos calcinados e B) sólidos impregnados.

Dessorção a temperatura programada de CO_2 e NH_3 (TPD- CO_2) e (TPD- NH_3).

A basicidade e acidez dos suportes sintetizados foram avaliadas por TPD- CO_2 (Figura 2) e TPD- NH_3 (Figura 3), respectivamente. O sólido CF-0,5 apresentou uma distribuição homogênea de sítios básicos fracos e fortes, diferente dos sólidos de maior concentração de ferro onde só foi observado majoritariamente sítios básicos fortes, o que indica que a relação estequiométrica do Ca e Fe afeta diretamente a formação das estruturas espinélio e estas modificam as características básicas da superfície do suporte (4).

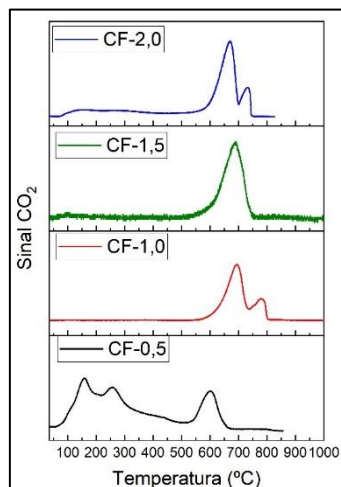


Figura 2. Análises de TPD- CO_2 dos sólidos sintetizados.

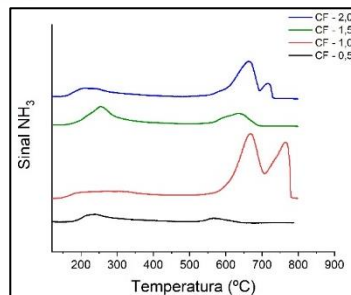


Figura 3. Análises de TPD- NH_3 dos sólidos sintetizados.

Na figura 3 é possível observar que os sólidos CF-1,0 e CF-2,0 apresentam principalmente sítios ácidos fortes, por outro lado os sólidos CF-0,5 e CF-1,5 apresentaram uma distribuição homogênea de sítios ácidos fortes e fracos, indicando novamente que a estequiometria entre o Fe e Ca afeta diretamente as características ácidas da superfície do suporte.

Conclusões

O presente trabalho buscou caracterizar as propriedades físico-químicas dos sólidos sintetizados, $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$. Foi possível identificar a formação das fases cristalinas mistas através dos resultados de DRX, ainda com a variação na concentração dos óxidos foi possível identificar a presença de distribuições diferentes de sítios básicos e ácidos nas análises de TPD- CO_2 e TPD- NH_3 , respectivamente. Sendo assim, os óxidos sintetizados apresentaram grande potencial para as reações catalíticas de interesse industrial.

Agradecimentos

Os agradecimentos vão aos laboratórios parceiros: Laboratório de Síntese de Catalisadores, LSCat – UFAL, Laboratório Tecnano – UFAL.

Referências

1. S. Ezzah-Mahmud; I. M. Lokman; M. I. Saiman; Y. H. Taufiq-Yap. *J. Energy Conversion and Management*. **2016**, 126, 124-131.
2. J. C. Vêrdines. *J. Chinês de Catálise*. **2019**, 40, 1627-1636.
3. S. Palitsakun; K. Koonkuer; B. Topool; A. Seubsai; K. Sudsakorn. *J. Catalysis Comm.*, **2021**, 149, 106233.
4. A. M. Bruno, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.