

Aplicação de Nanoestruturas de óxidos de Co, Fe e Ferrita de Cobalto na Oxidação Seletiva do Monóxido de Carbono

R. L. MARTINS¹, M. C. N. A. CARVALHO¹, C. A. CHAGAS^{1*} e M. SCHMAL¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro-NUCAT-PEQ-COPPE, Bl G-128, Centro de Tecnologia, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brazil, CEP 21945-970.

*E-mail para contato: chagas@peq.coppe.ufrj.br

RESUMO – Óxidos de Co, Fe e ferrita de Co foram preparados, caracterizados e tiveram sua atividade avaliada na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono (SELOX). Os catalisadores foram preparados hidrotermicamente a 180 °C na presença de glicose. Em seguida, os catalisadores foram caracterizados por DRX, MEV, TPR, análise textural e, por fim, avaliados na reação em questão. Os resultados obtidos para os testes de reação com programação de temperatura (TPRe) revelaram que a nanoestrutura de ferrita de cobalto apresentou uma atividade superior para reação de SELOX do CO quando comparada às nanoestruturas dos óxidos de Fe e Co isolados.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por energia limpa tem levado à procura de outras fontes alternativas como as células a combustível, em particular a de membrana polimérica eletrolítica, PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), por operar a baixas temperaturas e usar H₂ como combustível. Ocorre que a corrente rica em H₂ que a alimenta provém da reforma de hidrocarbonetos que gera uma mistura rica em H₂, porém contendo uma quantidade relativamente elevada de CO que necessita ser reduzida a um nível máximo de 10 ppm a fim de não envenenar o eletrodo de Pt da célula. Dentre os processos sugeridos para solucionar este problema (Park *et al.*, 2009), a reação de SELOX do CO vem sendo considerada por muitos autores como uma alternativa bastante promissora (Gamarra *et al.*, 2007). Os catalisadores mais utilizados para reação de SELOX do CO são aqueles à base de metais nobres, como Au (Harura e Date, 2001; Costello *et al.*, 2002; Chimentã *et al.*, 2007; Mozer *et al.*, 2009).

Outros autores estudaram a reação de SELOX do CO em perovskita de La dopada com Ce (Magalhães *et al.*, 2010), bem como a oxidação de alcenos em presença de CoFe₂O₄ (Kooti e Afshari, 2012). Cerca de 50 diferentes catalisadores já foram avaliados na reação em atmosfera rica em H₂ entre 25 e 250 °C e esses os estudos mostraram que os catalisadores à base de Au, Pt e Cu foram os mais ativos e seletivos (Chen *et al.*, 2002). Linhua *et al.* (2010) estudaram esta reação em Co₃O₄ com planos expostos em morfologias diferentes (nano cintos, mais ativos e nano cubos).

Liu *et al.* (2011) também investigaram o efeito dos planos cristalinos expostos em várias morfologias de Fe₂O₃ para a oxidação de CO. Sabe-se que, quando uma solução de sacarídeo é

aquecida sob pressão e a temperaturas moderadas (170 - 350 °C), um material escuro, formados por esferas ocas, rico em carbono, é obtido. Este processo, denominado carbonização hidrotérmica, foi aplicado em presença de sais orgânicos dando origem a formação de materiais híbridos metal/carbono (C/Ag, C/Cu, C/Au, C/Pd e C/Te) e, adicionalmente, empregado como direcionador sacrificial de estrutura para a fabricação de esferas ocas de óxidos inorgânicos (Titirici *et al.*, 2006).

Neste trabalho, buscou-se avaliar a atividade catalítica para a reação de SELOX do CO das amostras de morfologias peculiares de Co_3O_4 , Fe_2O_3 e CoFe_2O_4 , sintetizadas por processo hidrotérmico em presença de glicose.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Catalisadores

Estruturas ocas de $\text{Co}_x\text{O}_y\text{C}$, $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{C}$ foram preparadas pela metodologia sugerida por Titirici *et al.* (2006). 7,5 mmol do precursor do óxido metálico (no presente caso, nitratos) foram dissolvidos em 20 mL de H_2O destilada; 37,8 mmol de glicose foram dissolvidos em 40 mL de H_2O destilada. As duas soluções foram misturadas e colocadas num reator autoclave e aquecidas em um forno a 180 °C por 24 h. Os produtos obtidos foram filtrados e lavados varias vezes com H_2O e etanol, secos a 60 °C por 5 h e calcinados em ar a 550 °C por 4 h (4 °C/min). Estruturas ocas de $\text{Co}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, por analogia, foram preparadas da mesma maneira, utilizando-se como precursores, 7,5 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 3,75 mmoles de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Caracterizações

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos óxidos (Fe e Co) e da ferrita foram obtidas num aparelho ASAP 2010 da Micromeritics, empregando-se o método BET. As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando-se um equipamento da Rigaku, modelo Miniflex, operado a 30 kV e 15 mA com radiação $\text{CuK}\alpha$. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi conduzida num aparelho FEI Company modelo Quanta 400 FEG.

Experimentos de redução com programação de temperatura (TPR) foram realizados sob corrente de 30 mL/min de uma mistura contendo 10% H_2/Ar , desde a temperatura ambiente até 1000 °C (10 °C/min). Experimentos de reação com programação de temperatura (TPRe) foram conduzidos utilizando-se um equipamento multipropósito acoplado a uma espectrômetro de massas (Balzers Prisma - QMS 200). Os testes foram realizados empregando-se uma massa de 100 mg de amostra, sob corrente de 100 mL/min de uma carga reacional contendo 1% de CO, 1% de O_2 , 60% de H_2 e balanço de hélio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise textural obtidos para os óxidos de Co e Fe indicaram valores abaixo de 10 m^2/g , enquanto que para ferrita de Co o valor medido foi de 22 m^2/g . Os difratogramas das duas amostras de óxidos (Fe e Co) e da ferrita de Co, após calcinação, são mostrados na Figura 1. Antes da

calcinação, as amostras apresentaram estruturas predominantemente amorfas.

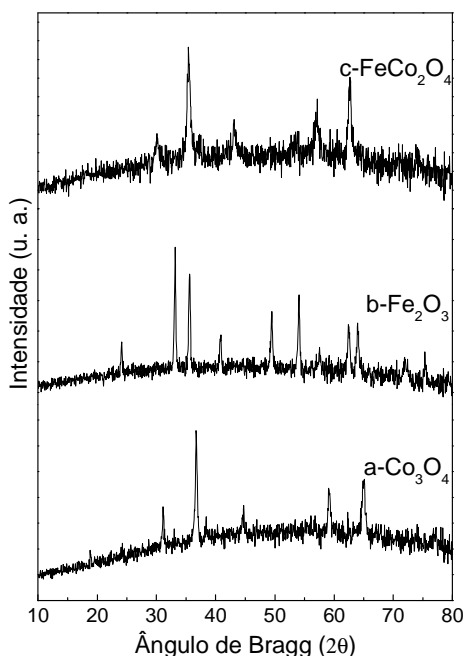


Figura 1- Difratomogramas de raios-X das amostras calcinadas: a- Co_3O_4 , b- Fe_2O_3 e c- CoFe_2O_4 .

O difratograma da amostra Co_3O_4 foi atribuído à estrutura cúbica do óxido (JCPDS74-1657). A amostra Fe_2O_3 exibiu uma estrutura romboédrica (JCPDS89-2810), enquanto que a amostra CoFe_2O_4 apresentou picos de difração característicos da fase espinélio de estrutura cúbica (JCPDS79-1744).

Na Figura 2 são apresentadas as micrografias obtidas para as amostras calcinadas. Estas foram semelhantes entre si e constituídas de esferas ocas formadas por agregados de nanobastões interconectados nas duas dimensões.

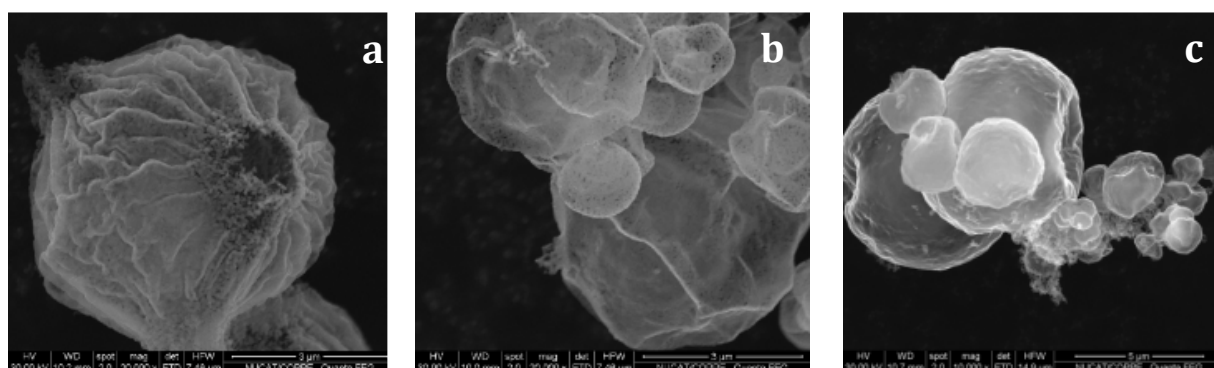


Figura 2 - Imagens de MEV representativas da morfologia das amostras: a- Co_3O_4 , b- Fe_2O_3 e c- CoFe_2O_4 .

Os perfis de redução dos óxidos obtidos nos experimentos de TPR são apresentados na Figura 3. O perfil de TPR do Co_3O_4 (a) consiste em dois picos distintos de redução, que se sobrepõem; o de baixa temperatura (404 °C) corresponde à redução do Co^{+3} a Co^{+2} , enquanto que o de alta temperatura (437 °C) pode ser atribuído à redução do Co^{+2} a Co^0 (Mate *et al.*, 2013). Na Figura 2b pode-se observar o perfil de TPR do Fe_2O_3 com dois picos com máximos em 390 e 530 °C, respectivamente.

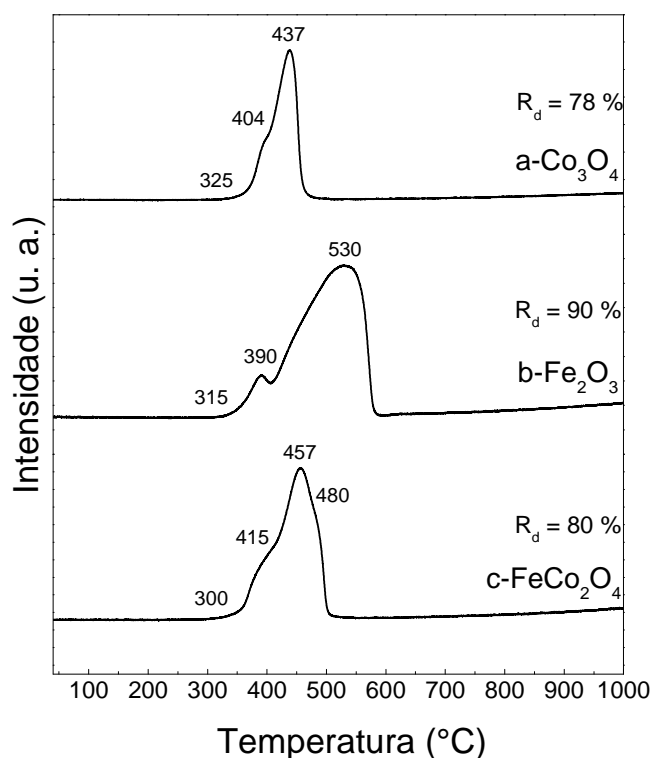


Figura 3 - Perfis de TPR: a- Co_3O_4 , b- Fe_2O_3 e c- CoFe_2O_4 .

O segundo pico apresenta assimetria no ramo esquerdo indicando a presença dois picos com máximos em 530 e 567 °C, respectivamente. Esta redução em 3 etapas pode ser descrita como: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, (390 °C) $\rightarrow \text{FeO}$ (530 °C) $\rightarrow \text{Fe}^0$ (567 °C) (Soria *et al.*, 2014). O perfil de redução da ferrita de Co mostrou um pico a 457 °C, assimétrico em ambos os lados. Este resultado sugere a presença de mais dois picos com máximos em 415 e 480 °C, respectivamente. Para os óxidos mistos, as etapas elementares de redução do Fe^{3+} , Co^{3+} e Co^{2+} , não puderam ser distinguidas pelo perfil do TPR. No entanto, sugere-se que os cátions mais facilmente redutíveis (Co^{3+} e Co^{2+}) promovam a redução dos cátions de Fe (Manova *et al.*, 2009). De um modo geral, observa-se que o intervalo de temperatura de redução do óxido misto é intermediário entre os dos óxidos individuais.

Nas Figuras 4 a-c são apresentados os perfis obtidos nos experimentos de TPre para todos os catalisadores avaliados neste trabalho. Os resultados mostram que para a amostra de Co_2O_4 o sinal de

CO₂ começa a crescer a partir de 100 °C, com 3 máximos nas temperaturas de 277, 351 e 382 °C, respectivamente.

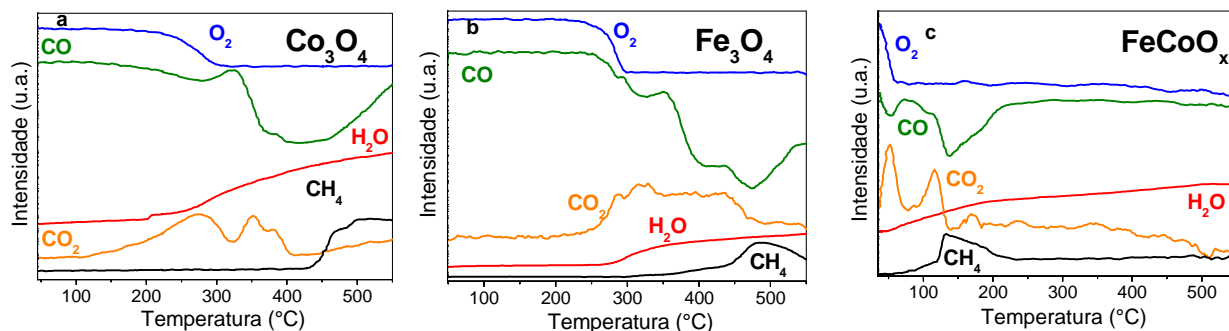


Figura 4 - Perfil de TPre : a-Co₃O₄, b-Fe₂O₃ e c-CoFe₂O₄

Os sinais de H₂O e CH₄ aumentaram a partir de 200 e 330 °C, respectivamente. Para a amostra de Fe₂O₃, o sinal de CO₂ começa a crescer a partir de 188 °C, com um máximo alargado entre 318 e 440 °C, quando então entra em declínio. Os sinais de H₂O e CH₄ começam a aumentar a partir de 273 °C. O comportamento apresentado pela amostra de CoFe₂O₄ foi bem distintos das demais. Os sinais de CO e O₂ começaram a diminuir a partir de 50 °C, com aumento simultâneo do sinal de CO₂ que apresentou dois máximos em aproximadamente 80 e 156 °C, respectivamente. Os sinais de H₂O e CH₄ começam a crescer a partir de 80 e 110 °C, respectivamente. O primeiro de modo contínuo e o último com um máximo a 170 °C.

4. CONCLUSÃO

A utilização de glicose na preparação hidrotérmica dos catalisadores se mostrou um método bastante promissor para a obtenção de nanoestruturas em forma de esferas ocas e com atividade para reação de SELOX do CO. O óxido de ferrita de cobalto apresentou uma atividade superior quando comparado aos óxidos de Co e Fe isolados, uma vez que o consumo de CO e O₂ para o óxido misto teve início em menores temperaturas.

5. REFERÊNCIAS

- CHEN, L. Selective Catalytic Oxidation of CO for Fuel Cell application. *Fuel Chemistry Division Preprints*, v. 47, p. 609-610, 2002.
- CHIMENTÃ, R. J.; MEDINA, F.; FIERRO, J. L. G.; LIORCA, J.; SUEIRAS, J. E.; CESTEROS, Y.; SALANGRE, P. Propene epoxidation by nitrous oxide over Au-Cu/TiO₂ alloy catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 274, p. 159-168, 2007.
- COSTELLO, C. K.; KUNG, M. C.; OH, H.-S.; WANG, Y.; KUNG, H. H. Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/γ-Al₂O₃. *Appl. Catal. A*, v. 232, p. 159-168, 2002.
- GAMARRA, D.; HORNÉS, A.; KOPPÁNY, Zs.; SCHAY, Z.; MUNUERA, G.; SORIA, J.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Catalytic processes during preferential oxidation of CO in H₂-rich streams over catalysts based on copper-ceria. *J. Power Sources*, v. 169, p. 110-116, 2007.

- HARUTA, M.; DATE, M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal. A*, v. 222, p. 427-437, 2001.
- KOOTI, M.; AFSHARI, M. Magnetic cobalt ferrite nano-particles as an efficient catalysts for oxidation of alkenes. *Sci. Iran. F*, v. 19, p. 1991-1995, 2012.
- LINHUA, H.; KEQIANG, S.; QING, P.; BOQING, X.; YADONG, L. Surface active sites on Co_3O_4 nanobelt and nanocube model catalysts for CO oxidation. *Nano Research*, v. 3, p. 363-368, 2010.
- LIU, X.; CHANG, Z.; SUN, X.; LI, Y. Crystal plane effect of Fe_2O_3 with various morphologies on CO catalytic oxidation. *Catal. Commun.*, v. 12, p. 530-534, 2011.
- MAGALHÃES, R. N. S. H.; TONIOLO, F. S.; TEIXEIRA DA SILVA, V.; SCHMAL, M. Selective CO oxidation reaction (SELOX) over cerium-doped LaCoO_3 perovskite catalysts. *Appl. Catal. A*, v. 388, p. 216-224, 2010.
- MANOVA E.; PANEVA, D.; KUNEV, B.; ESTOURNÉS, CI.; RIVIÉRE, E.; TENCHEV, K.; LÉAUSTIC, A.; MITOV, I. Mechanochemical synthesis and characterization of nanodimensional iron-cobalt spinel oxides. *J. Alloys Compd.*, v. 485, p. 356-361, 2009.
- MATE, V. R.; SHIRAI, M.; RODE, C. V. Heterogeneous Co_3O_4 catalyst for selective oxidation of aqueous veratryl alcohol using molecular oxygen. *Catal. Commun.*, v. 33, p. 66-69, 2013.
- MOZER, S. T.; DZIUBA, D. A.; VIEIRA, C. T. P.; PASSOS, F. B. The effect of copper on the selective carbon monoxide oxidation over alumina supported gold catalysts. *J. Power Sources*, v. 187, p. 209-215, 2009.
- PARK, E. D.; LEE, D.; LEE, H.C. Recent progress in selective CO removal in a H_2 -rich stream. *Catal. Today*, v. 139, p. 280-290, 2009.
- SORIA M. A.; PÉREZ, P.; CARABINEIRO, S. A. C.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. Effect of the preparation method on the catalytic activity and stability of $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ catalysts in the low-temperature water-gas shift reaction. *Appl. Catal. A*, v. 470, p. 45-55, 2014.
- TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. *Chem. Mater.*, v. 18, p. 3808-3812, 2006.