

Preparação de catalisadores de óxido de cobalto suportado em zircônia para reação de deslocamento do vapor de água em alta temperatura

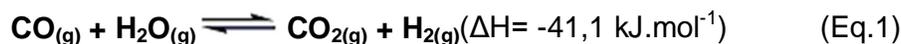
Thiago de Melo LIMA¹, Patrícia Pommé Confessori SARTORATTO¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, cep 74001-970, Goiânia-GO.

E-mail: melo_thiago@hotmail.com

INTRODUÇÃO

A reação de deslocamento do vapor de água é uma reação entre monóxido de carbono e vapor de água em um leito catalítico na presença de um catalisador. É uma reação usada extensivamente na indústria para a síntese de amônia, metanol, hidrocarbonetos e metais. A reação WGS (do inglês *WaterGas Shift*) é representada pela equação 1, que foi descrita pela primeira vez em 1888, se tornando depois mais popular, como fonte de hidrogênio para o processo Harber. A reação ocorre em duas etapas com catalisadores e temperaturas diferentes: 1) reação em temperaturas relativamente baixas variando de 190°C a 250°C catalisada geralmente por óxido de cobre; e 2) reação em temperaturas moderadamente altas de 350°C a 450° C com catalisadores usualmente compostos por óxidos de ferro (RATNASAMY, 2009). Catalisadores contendo cobalto podem ser ativos, tanto na reação WGS e oxidação de CO. O óxido de zircônio, por sua vez, é um suporte interessante para dispersar o óxido de cobalto porque a principal espécie de cobalto formada é Co₃O₄ que tem uma capacidade redox alta.



O uso da zircônia como suporte catalítico para a reação WGS é bastante promissor, pois catalisadores suportados em zircônia são altamente seletivos para síntese do metanol a partir de misturas de CO/H₂, CO₂/H₂ e CO/CO₂/H₂ e possuem atividades superiores que suportes clássicos como Al₂O₃ e SiO₂ (MERCERA, 1990). Sua aplicação como catalisador ou suporte catalítico está fundamentada em duas importantes características que são a estabilidade térmica e propriedades ácidas e básicas. A zircônia ou dióxido de zircônio (ZrO₂) é um óxido com um alto ponto de fusão (2700°C), baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e pode também ser utilizada como refratários, pigmentos, dispositivos piezoelétricos, condensadores cerâmicos e sensor es (YAMAGUCHI, 1994).

A zircônia pode existir nas estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica (fluorita). A fase monoclinica é estável até 1100°C e transforma-se na fase tetragonal acima de 1200°C. A fase cúbica por sua vez está presente em temperaturas entre 2370°C até o ponto de fusão do material (YAN, 2006). Este trabalho descreve a preparação de catalisadores de óxido de cobalto suportado em zircônia pelo método coloidal, a partir de uma suspensão coloidal de nanopartículas de óxido de cobalto. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no Infravermelho, visando estudar posteriormente suas atividades catalíticas para a reação do deslocamento do vapor de água em alta temperatura.

METODOLOGIA

As nanopartículas de óxido de cobalto foram obtidas utilizando-se hidróxido de amônio e acetato de cobalto como material de partida, em meio etanólico, seguido por tratamento hidrotermal em autoclave por 3 horas (ZHANG, 2007). Após a obtenção das nanopartículas de óxido de cobalto estas foram suspensas em água deionizada com auxílio de ultrassom. Os suportes de zircônia monoclinica e tetragonal foram obtidos conforme métodos descritos na literatura, sendo a suspensão das nanopartículas de óxido de cobalto incorporadas no momento da precipitação do hidróxido de zircônio para obter um teor de 15% (massa/massa) de cobalto. A zircônia monoclinica (método A) foi sintetizada pela precipitação de hidróxido de zircônio através da adição de NH_4OH em solução $0,47 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Por sua vez, a zircônia tetragonal (método B) foi obtida pela precipitação de hidróxido de zircônio através da adição de uma solução de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ em solução de $\text{NaOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$, seguida por tratamento hidrotermal a 100°C por 20 horas (CHUAH, 1997). Após a obtenção, os materiais foram lavados com água deionizada e centrifugados várias vezes para remoção de íons Cl^- e, em seguida, foram secos a 100°C em estufa e calcinados a 450°C por 4 horas com taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1} . As análises de difração de raios-X foram feitas no aparelho Shimadzu XRD 6000, e os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X (Figura 1) revelaram padrões de difrações característicos da fase tetragonal (JCPDS80-0965) para o sólido obtido pelo método

B (difratograma b) e uma mistura das fases monoclinica (JCPDS 83-0944) e tetragonal para o sólido obtido pelo método A (difratograma a). A obtenção de mistura de fases pelo método A pode estar relacionada à estabilização da fase tetragonal em temperatura ambiente na presença de íons Co^{2+} ou de partículas de óxido de cobalto. É conhecido que cátions metálicos podem ocupar sítios coordenativamente insaturados da rede cristalina da zircônia, estabilizando-a na fase tetragonal (LU, 2004).

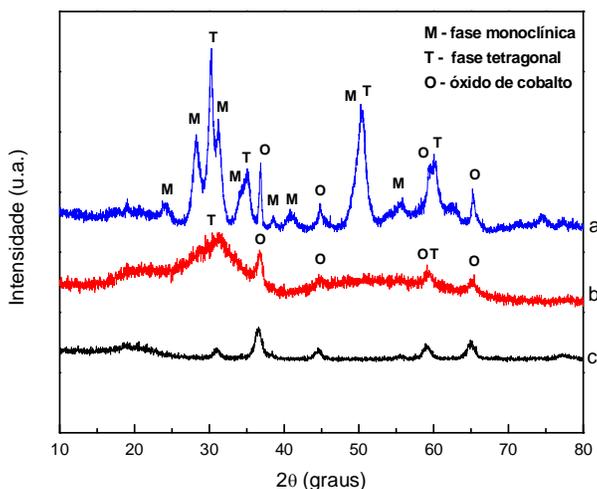


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos sólidos obtidos: a) métodos A, b) Método B e c) nanopartículas de Co_3O_4 .

Na Figura 1 (difratograma c) observa-se o padrão de difração de raios-X das nanopartículas de óxido de cobalto sintetizadas (espinélio Co_3O_4 , JCPDS 71-0816). O pico mais intenso em $2\theta \sim 36,5^\circ$ referente à reflexão do plano (311) pode também ser observado nos difratogramas das zircônias obtidas pelos métodos A e B. A partir dos valores de largura a meia altura deste pico foi possível calcular o diâmetro médio dos cristalitos de Co_3O_4 nas amostras (CULLITY, 1978). O diâmetro das partículas de Co_3O_4 sintetizadas foi de 7,5 enquanto que nos sólidos obtidos pelos métodos A e B os diâmetros foram de 19 e 9,5 nm, respectivamente. O grande aumento no diâmetro das nanopartículas de óxido de cobalto observado na zircônia obtida pelo método A pode estar relacionado à utilização de hidróxido de amônio nesta síntese, visto que pode promover a dissolução parcial das partículas de óxido de cobalto pela formação de complexos. Na etapa de calcinação, os íons cobalto presentes no sólido podem se incorporar às partículas do óxido de cobalto pré-

existentes, justificando o significativo crescimento destas. A dissolução parcial das partículas de óxido de cobalto pode também justificar a formação da mistura de fases tetragonal e monoclinica. A Figura 2 apresenta os espectros de infravermelho obtidos por refletância difusa (DRIFTS) para os sólidos preparados pelos métodos A e B.

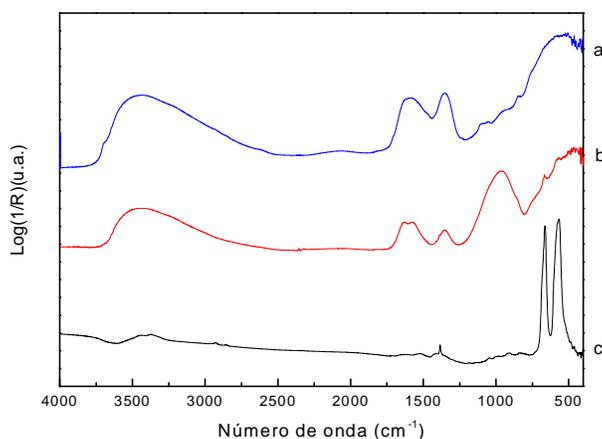


Figura 2. Espectros de infravermelho dos sólidos obtidos: a) Método A, b) Método B e c) nanopartículas de Co_3O_4 .

Em todos os espectros é possível observar uma banda alargada em torno de 3400 cm^{-1} que está associada ao estiramento O-H de moléculas de água, bem como a grupos OH ligados a cobalto e zircônio. Outras duas bandas estão presentes em todas as amostras nas regiões de 1615 cm^{-1} e 1390 cm^{-1} , as quais estão associadas à deformação angular (H-O-H) de moléculas de água adsorvida, bem como à deformação angular de grupos hidroxila ligados aos átomos de zircônio (Zr-O-H). No espectro das nanopartículas de óxido de cobalto (espectro c) é possível observar duas bandas finas situadas em 570 cm^{-1} e 660 cm^{-1} que são atribuídas ao estiramento da ligação Co-O dos íons Co^{3+} nos sítios octaédricos e dos íons Co^{2+} nos sítios tetraédricos, respectivamente. No espectro da amostra obtida pelo método B (espectro b) observa-se a presença de uma banda em 966 cm^{-1} que é referente ao estiramento da ligação Zr-O-Zr. As bandas em 580 cm^{-1} e 660 cm^{-1} estão associadas à nanopartículas de óxido de cobalto, como já discutido. As bandas características de zircônia tetragonal e monoclinica não foram identificadas nos espectros devido à sobreposição das bandas das nanopartículas de óxido de cobalto presentes nos suportes.

CONCLUSÕES

A metodologia de síntese foi eficiente para obtenção de catalisadores de óxido de cobalto suportado em zircônia tetragonal a partir de uma suspensão coloidal de nanopartículas de Co_3O_4 . O procedimento de inserção das nanopartículas de óxido de cobalto é uma novidade para este tipo de catalisador e a síntese das nanopartículas de óxido de cobalto é uma rota alternativa para a obtenção de nanopartículas com diâmetros pequenos quando comparada com os métodos tradicionais de impregnação. Por outro lado, a presença das nanopartículas de óxido de cobalto no meio reacional para síntese da zircônia monoclinica promove a estabilização parcial da zircônia tetragonal, resultando em uma mistura de fases e no aumento significativo do diâmetro das partículas de Co_3O_4 .

BIBLIOGRAFIA

CHUAH, G.K.; JAENICKE, S. The preparation of high surface area zirconia – Influence of precipitating agent and digestion. **Applied Catalysis A**, v.163, p.261-273, 1997.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, 2nded, Canada: Addison-Wesley 1974, 1978.

LU, G.Q.; LIU, X.M.; YAN, Z.F. Synthesis and stabilization of nanocrystalline zirconia with MSU structure. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 108, p. 15523-15528, 2004.

MERCERA, P.D.L.; VAN OMMEN, J.G.; DOESBURG, E.B.M.; BURGGRAAF, A.J.; ROSS, J.R.H. Zirconia as a support for catalysts. **Applied Catalysis A**, v.57, p.127-148, 1990.

RATNASAMY, C.; WAGNER, J. P. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Reviews**, v. 51, p. 325 – 440, 2009.

YAMAGUCHI, T. Application of ZrO_2 as catalyst and a catalyst support. **Catalysis Today**, v.20, p. 199-218, 1994.

YAN, Z.F.; LIU, X.M. Phase transformation of nanosized zirconia. **Chinese Journal of Structural Chemistry**. Vol.25, n.4, p.424-432, 2006.

ZHANG, A.; DONG, Y.; HE, K.; YIN, L. A facile route to controlled synthesis of Co_3O_4 nanoparticles and their environmental catalytic properties. **Nanotechnology**. Vol 18, p.435602-435608, 2007.