

Efeito da impregnação de metais em Co_3O_4 derivado de ZIF-67

Caroline P. Roldão^{1*}, Daniel Rapachi¹, Ieda P. Rapachi¹, Karen R. M. Lacerda¹, Vanessa B. Mortola¹, Marcos A. Gelesky¹

¹Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande/RS *roldaocarolinee@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A conversão catalítica de CO_2 em produtos de valor agregado é uma estratégia promissora para mitigar os impactos ambientais. Neste estudo, o ZIF-67 foi utilizado como precursor para a síntese de três catalisadores à base de óxido de cobalto: Co_3O_4 , $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$ e $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$, sendo os dois últimos modificados por impregnação úmida com 10% de cobre ou níquel. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e adsorção de N_2 (método BET). Os resultados evidenciaram a manutenção da estrutura espinélio típica do Co_3O_4 , além de alterações morfológicas e variações na área superficial após a incorporação dos metais. As caracterizações indicam que os materiais obtidos são catalisadores promissores para reações catalíticas, devido à sua estrutura porosa, presença de sítios ativos metálicos e boa estabilidade.
Palavras-chave: Catálise heterogênea, impregnação úmida, óxido de cobalto.

ABSTRACT – The catalytic conversion of CO_2 into value-added products is a promising strategy to mitigate environmental impacts. In this study, ZIF-67 was used as a precursor for the synthesis of three cobalt oxide-based catalysts: Co_3O_4 , $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$, and $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$, with the latter two modified via wet impregnation with 10% copper or nickel. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and N_2 adsorption (BET method). The results confirmed the preservation of the typical spinel structure of Co_3O_4 , as well as morphological changes and variations in surface area after metal incorporation. The characterization indicates that the obtained materials are promising catalysts for catalytic reactions due to their porous structure, presence of metallic active sites, and good stability.

Keywords: Heterogeneous catalysis, wet impregnation, cobalt oxide.

Introdução

Nos últimos anos, as emissões de gases de efeito estufa (GEEs) aumentaram rapidamente, tornando o aquecimento global um dos maiores desafios atuais. Até 2030, estima-se que essas emissões possam crescer até 170%, sendo o dióxido de carbono (CO_2) responsável por cerca de 80% desse total (1). Esse cenário impulsiona o desenvolvimento de estratégias para a captura e conversão do CO_2 em produtos de valor, como o formiato, obtido via hidrogenação, que atua como intermediário químico ou carreador de hidrogênio (2,3). Catalisadores à base de óxidos metálicos derivados de estruturas metalorgânicas (MOFs), como o Co_3O_4 obtido a partir do ZIF-67, destacam-se como molde sacrificial devido sua alta área superficial, morfologia controlável e excelente estabilidade, permitindo a obtenção de materiais com estrutura oca e propriedades catalíticas aprimoradas (5,6). Esses derivados reúnem a porosidade do ZIF-67 e as propriedades funcionais, como características eletroquímicas, magnéticas e fotoelétricas, sendo aplicados em catálise, adsorção, separação e armazenamento (2).

A funcionalização com metais é uma estratégia eficaz para aprimorar o desempenho catalítico e a seletividade. Diversos estudos têm mostrado que o paládio e suas combinações com outros metais apresentam alta atividade na produção de formiato (7), no entanto, esses sistemas

catalíticos envolvem elevados custos de síntese e aplicação. Diante disso, esta pesquisa concentra-se no desenvolvimento de catalisadores derivados do ZIF-67 impregnados com metais não nobres, como níquel e cobre, visando aplicações catalíticas.

Experimental

O ZIF-67 foi sintetizado pela reação entre $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 2-metilimidazol (razão molar 1:6) em meio aquoso, sob agitação por 24 h. O sólido obtido foi separado por centrifugação, lavado com metanol e seco a 60 °C. Uma parte do ZIF-67 foi calcinada a 600 °C por 4 h com uma rampa de 5 °C/min, originando o Co_3O_4 . Os catalisadores de $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ e $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$ foram obtidos por meio da impregnação do ZIF-67 com soluções de nitrato de níquel ou de cobre (10% em mol) em metanol, seguidas de secagem a 80 °C e posterior calcinação a 600 °C por 4 h com uma rampa de 5 °C/min. Os materiais foram caracterizados por DRX, MEV, MET e BET.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X: (a) referente a transição do ZIF-67 para Co_3O_4 após calcinação a 600°C; e (b) evidenciando o efeito da impregnação metálica na estrutura cristalina. O padrão de Co_3O_4 exibe picos em $2\theta \approx 19^\circ, 31^\circ, 37^\circ, 38^\circ, 45^\circ, 59^\circ$ e 65° , correspondentes aos planos [111], [220], [311], [222], [400],

[511] e [440] da fase espinélio cúbica de face centrada (JCPDS nº 42-1467). Após impregnação com cobre e níquel, a estrutura do Co_3O_4 foi preservada e picos adicionais foram observados: o plano [200] do NiO e o plano [110] do CuO , indicando a presença dos óxidos metálicos em baixa concentração e alta dispersão.

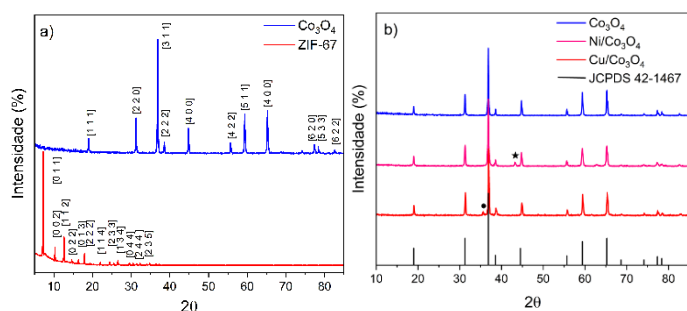


Figura 1. a) Difratoograma antes e após tratamento térmico a 600 °C; b) Efeito da impregnação dos metais após o tratamento térmico.

As micrografias de varredura (Figura 2) revelaram a (a) morfologia do ZIF-67 pós-síntese e as morfologias dos materiais após a calcinação a 600 °C (b) Co_3O_4 , (c) $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ e (d) $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$, esta última apresentando partículas mais definidas de formato uniforme.

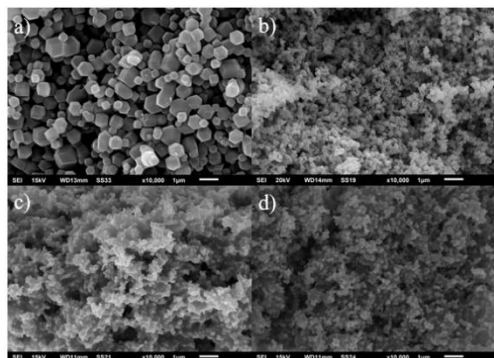


Figura 2. Micrografias das amostras de a) ZIF-67 e das amostras calcinadas a 600 °C b) Co_3O_4 ; c) $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$; d) $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$

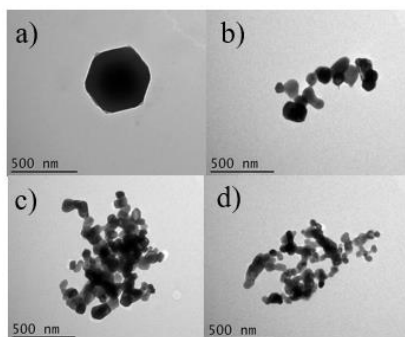


Figura 3. Micrografias de transmissão das amostras de a) ZIF-67 e das calcinadas a 600 °C b) Co_3O_4 ; c) $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$; d) $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$

A Figura 3 (a) mostra um cristal com morfologia bem definida e regular, típica da estrutura ZIF-67. Após o tratamento térmico, observa-se a formação de nanopartículas esféricas e sua agregação, conforme visto na

Figura 3 (b), (c) e (d). A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos pela análise de adsorção e dessorção de N_2 . Os resultados obtidos apresentam que a funcionalização do Co_3O_4 com Cu e Ni resultou em um aumento significativo da área superficial e do volume de poros. O $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ apresentou maior porosidade e diâmetro médio de poros, indicando maior acessibilidade superficial, o que pode favorecer seu desempenho catalítico.

Tabela 1. Área superficial (m^2/g), volume de poros (cm^3/g) e diâmetro médio de poros ($\text{\AA}$) dos materiais Co_3O_4 , $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$ e $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ determinados por análise de adsorção-dessorção de N_2 .

Amostras	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume de Poros (cm^3/g)	Diâmetro Médio de Poros ($\text{\AA}$)
Co_3O_4	5,2664	0,009	71
$\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$	12,1353	0,02	67
$\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$	13,1404	0,02	74

Conclusões

A partir dos resultados expostos foi possível evidenciar a formação de Co_3O_4 a partir do ZIF-67 e a preservação da estrutura e da morfologia, mesmo após a funcionalização com metais para a obtenção dos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ e $\text{Cu}/\text{Co}_3\text{O}_4$. As propriedades observadas indicam a viabilidade dos materiais sintetizados para aplicação em processos catalíticos.

Referências

- Y. Chen; A. M. Abed; A. F. Raheem, A. S. Altamimi, Y. Yasin; W. A. Shekhoo; G. F. Smaism; A. A. Ghabra; N. A. Naseer, *J. Mol. Liq.*, **2023**, 371, 121077.
- M. D. Fernández-Martínez; C. Godard, *ChemCatChem*, **2023**, 15, e202201408.
- G. A. Filonenko; R. van Putten; E. N. Schulpen; E. J. M. Hensen; E. A. Pidko, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 1526 - 1530.
- J. Leng; X. Yang; L. Liu; Y. Fan; Y. Chen; P. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 640, 158242.
- Z. Liu; D. Sun; C. Wang; B. You; J. Han; S. Jiang; C. Zhang; S. He, *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 502, 215612.
- P. Su, H. Liu, Z. Jin, *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 571, 151288.
- P. Mathumba; D. M. Fernandes; R. Matos; E. I. Iwuoha; C. Freire, *Mater.*, **2020**, 13(7), 1562.