

"CATALISADORES DE NiO SUPORTADOS SOBRE ALUMINA: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NO ESTADO QUÍMICO DO Ni."

Renata G. Sakamoto\* Rita C.G. Vinhas\*\*, Rosi Fazan\*\*, M. Schmal\*\*\*  
S. de Castro\*\*

\* IPT/S.P.

\*\* IF/UNICAMP

\*\*\* COPPE/UFRJ

RESUMO:

Três catalisadores com 10% de Ni, calcinados a diferentes temperaturas, foram analisados por XPS.

Há evidência de interação metal-suporte.

Catálise, NiO, XPS.

I. Introdução

Catalisadores de NiO suportado são relevantes devido à atividade apresentada para reações de hidrodesulfurização, hidrogenação, etc...

Como é conhecido que a atividade específica varia com o suporte (1), torna-se extremamente interessante investigar possíveis interações entre o óxido de Ni e o suporte.

Espectroscopia de elétrons excitados por raio-X (XPS ou ESCA) é uma técnica altamente apropriada, para essa investigação, porque além de ser sensível à superfície (o sinal obtido é oriundo das primeiras camadas atômicas), dá também informação sobre a ligação química.

Neste trabalho, catalisadores de NiO suportados sobre alumina e calcinados a diferentes temperaturas foram analisados por XPS, juntamente com os padrões de óxido de Ni e aluminato de Ni.

II. Parte Experimental

Catalisadores com 10% de Ni (percentagem em peso) foram preparados por impregnação, sendo usada uma alumina comercial de área específica igual a  $105 \text{ m}^2/\text{g}$ . A alumina impregnada foi seca a  $1000^\circ\text{C}$  e calcinada às temperaturas de  $500$ ,  $750$  e  $1000^\circ\text{C}$  (2).

As medidas de XPS foram realizadas num espectrômetro Esca-36 de McPherson Co., usando como excitação  $\text{AlK}_\alpha$ . A pres-

são base manteve-se em torno de  $1 \times 10^{-7}$  Torr. O espectrômetro foi calibrado, assumindo o valor de  $857.5 \text{ eV}$  para a diferença em energia entre os níveis  $2p^{3/2}$  e  $3p^{3/2}$  de Cu. A função de trabalho do espectrômetro foi determinada ajustando em  $84.0 \text{ eV}$  a energia da linha  $\text{Au } 4f^{7/2}$ . O carregamento apresentado pelas amostras isolantes foi levado em conta, referindo-se todas as energias ao valor  $285.0 \text{ eV}$ , adotado para o nível  $1s$  do Carbono contaminante. As curvas experimentais obtidas foram ajustadas a gaussianas teóricas, obtendo-se a energia relativa ao centróide e as áreas usadas no cálculo das concentrações atômicas. Nesse mesmo cálculo foram usados os valores para as seções de choque de Ref. (3) e para os caminhos livres médios de Ref. (4).

III. Resultados e Discussão

Espectros XPS de Ni  $2p^{3/2}$  para os três catalisadores são apresentados na Fig. 1, juntamente com os padrões NiO e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Como se observa, os cat. diferem de NiO tanto na forma das linhas, quanto nas energias de ligação das mesmas que aparecem na Tabela 1.

Na investigação dos números da tabela, chamam a atenção:

1. Energias de ligação para os três cat. são iguais entre si, dentro do erro experimental ( $\pm 0.2 \text{ eV}$ ), mais próximas aos valores correspondentes ao aluminato que aos do óxido.

2. Embora os cat. calcinados a  $500^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$  sejam semelhantes quanto à razão Ni/Al, esta cai praticamente à metade quando a temperatura de calcinação se eleva a  $1000^\circ\text{C}$ , o que é acompanhado por uma redução na largura da linha Ni  $2p^{3/2}$ .

A variação nas larguras das linhas do Ni sugere que este se encontra nos cat. sob, pelo menos, duas formas químicas distintas, havendo predominância de apenas

uma para o cat. calcinado a 1000°C.

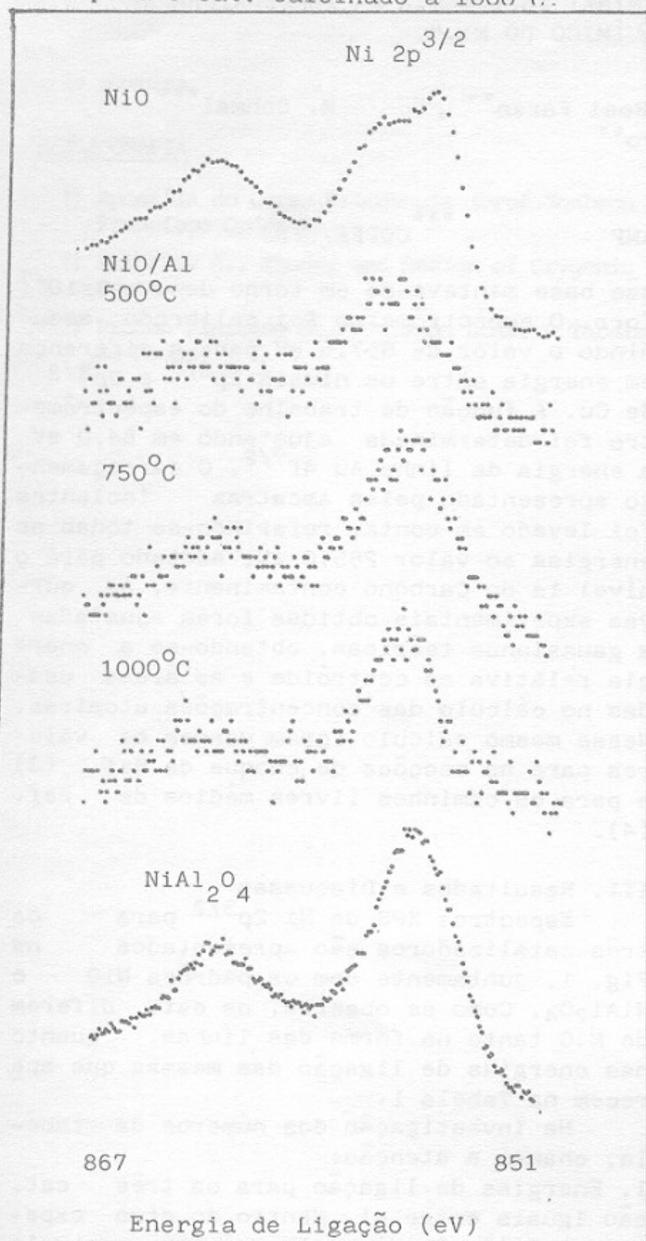


Fig. 1 Linhas Ni 2p<sup>3/2</sup>.

A distinção entre os parâmetros de XPS (energias e larguras) dos cat. e do NiO parece indicar que o óxido, se presente, não é a espécie química mais abundante.

É conhecido (2,5,6) que Ni interage fortemente com alumina, formando um "aluminato" superficial de apenas algumas camadas de espessura (1 a 4 Å). Como em NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cristalino, Ni<sup>2+</sup> pode ocupar sítios octaédricos (o) e tetraédricos (t) na rede, mas a razão Ni<sub>o</sub><sup>2+</sup>/Ni<sub>t</sub><sup>2+</sup> não é fixa, sen-

do função da temperatura, do teor de Ni e do tipo de alumina. Baixos teores de Ni e altas temperaturas de calcinação favorecem a formação do Ni<sub>t</sub>. Esses dois tipos de Ni são também distintos quanto à redução: Ni<sub>o</sub> reduzindo muito mais facilmente que Ni<sub>t</sub> (5,7).

	Energias de ligação (eV)		Razões atômicas (±30%)
	Ni 2p <sup>3/2</sup>		Ni/Al
NiO	856.7(±.2)	854.9	
	<3.4 eV>	<2.1 eV>	
CAT/500°C	855.9		.071
	<3.8 eV>		
CAT/750°C	856.1		.072
	<3.7 eV>		
CAT/1000°C	856.0		.034
	<2.5 eV>		
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	855.6		
	<3.1 eV>		

Ocorrendo a saturação desses sítios, surge uma terceira forma química de Ni, NiO. Cálculos feitos para Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com área específica igual a 90 m<sup>2</sup>/g (8), próxima a do suporte usado neste trabalho, indicam que a saturação deve ocorrer em torno de 10% do metal, a temperaturas normais de calcinação (400°C). Portanto, os cat. em estudo estão perto, mas ligeiramente aquém da situação, de saturação, o que é coerente com as diferenças observadas entre eles e NiO, nos espectros de XPS.

É razoável, pois, supor que nos três cat. quase todo o Ni esteja interagindo com a alumina. À medida que aumenta a temperatura de calcinação, uma maior quantidade de Ni<sup>2+</sup> difunde para dentro da rede da alumina. Quanto mais íons metálicos difundirem para o suporte, menor deverá ser a razão Ni/Al medida por XPS, o que é verificado para o cat. calcinado a 1000°C (Tabela 1). Esse efeito, diminuição da razão Ni/Al com a temperatura, é observado para Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8), Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9) e também pode ser explicado por um aumento do tamanho da partícula devido à sinterização (9).

Concluindo:

Ni, nos catalisadores, pode estar presente sob três formas químicas:

1. Ni ocupando sítios octaédricos da rede de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

2. Ni ocupando sítios tetraédricos;
3. NiO.

Para o teor de Ni e temperaturas de calcinação deste trabalho, a segunda deve ser a forma dominante, sendo mais favorecida quanto mais a temperatura se eleva. Isto implica em diferentes reatividades ante à redução por hidrogênio, consequência da baixa reatividade do Ni<sub>t</sub>. Essa dificuldade de redução é observada na Ref. (2). A interação com o suporte é máxima a temperatura de 1000°C, quando o "alumina-to" superficial se estende além das primeiras camadas, estando muito próximo do alumina-to cristalino.

#### Agradecimento:

As amostras de NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram gentilmente cedidas pelo Dr. Arnaldo Faro, CENPES/PETROBRÁS, a quem os autores agradecem.

#### Referências:

1. M. Lo Jacomo, M. Schiavello, A. Cimino  
J. Phys. Chem. 75, 1044 (1971)
2. R.G. Sakamoto, M. Schmal  
Anais XI Simp. Iberoam. Cat. 869  
(1988)
3. J.H. Scofield  
J. Elec. Spec. 8, 129 (1976)
4. D.R. Penn  
J. Elec. Spec. 8, 29 (1976)
5. M. Schiavello, M. Lo Jacomo, A. Cimino  
J. Phys. Chem. 75, 1051 (1971)
6. A. Cimino, M. Lo Jacomo, M. Schiavello  
J. Phys. Chem. 79, 243 (1975)
7. M. Wu, D.M. Hercules  
J. Phys. Chem. 83, 2003 (1979)
8. R. Chin, D.M. Hercules  
J. Phys. Chem. 86, 360 (1982)
9. B. Strohmeier, D.M. Hercules  
J. Catalysis 86, 266 (1984)