



## PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ni, Fe e Ni-Fe SUPORTADOS EM SiO<sub>2</sub>

C. C. OLIVEIRA<sup>1</sup>, N. L. A. SOUZA<sup>1</sup>, V. ROSSA<sup>1</sup> e R. R. SOARES<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, GPCATT.

E-mail para contato: [reissoares@gmail.com](mailto:reissoares@gmail.com)

**RESUMO** – Diversos catalisadores bimetálicos não-nobres vem sendo empregados, visando substituir aqueles sintetizados a partir de metais nobres (Pt, Au etc). Antes de empregar os catalisadores bimetálicos em testes catalíticos, se faz necessário a caracterização desses catalisadores para aprofundar o conhecimento de suas propriedades. Neste trabalho a caracterização foi feita a partir da Difração de Raios-X (DRX) e a Espectroscopia de Reflectância Difusa de Ultravioleta Visível (DRS-UV-vis), utilizando os monometálicos puros de Ni/SiO<sub>2</sub> e Fe/SiO<sub>2</sub> e o suporte SiO<sub>2</sub> puro, bem como os catalisadores bimetálicos Ni5%-Fex%/SiO<sub>2</sub>, onde x representa a fração de ferro no catalisador (x = 2, 5, 10). Ao aumentar a concentração de ferro, notou-se um aumento da amplitude no pico da análise de DRX e ao mesmo tempo uma ampliação na posição da banda na análise DRS-UV-vis.

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente o consumo energético mundial está em constante elevação e isso faz com que ocorra uma grande utilização dos combustíveis fósseis, os quais não são renováveis. Consequentemente, no futuro, o preço desses combustíveis se tornará mais elevado. Embora essa previsão possa ser reversível devido à disponibilidade de novas fontes em desenvolvimento, a longo prazo é necessário aperfeiçoar o crescimento dos recursos renováveis para a produção de combustíveis e produtos químicos, como por exemplo, a biomassa lignocelulósica de origem vegetal através da pirólise. (U.S. Energy Information Administration, 2017).

Na literatura é possível notar maior ênfase em trabalhos que utilizam metais nobres (Au, Ag, Pt, Pd) suportados como catalisadores ativos em diversos processos catalíticos. Tais catalisadores de metais nobres geralmente são altamente ativos para reações de hidrogenação e hidrogenólise, e requerem menor temperatura e pressão que os catalisadores de hidrotratamento convencionais. No entanto, esses catalisadores por serem compostos por metais nobres apresentam um preço elevado e ao mesmo tempo são altamente ativos para hidrogenação de anéis aromáticos, gerando um alto consumo de H<sub>2</sub> (Lai; Zhang; Holles, 2016).

A utilização de catalisadores bimetálicos de metais não-nobres é uma estratégia que visa substituir os catalisadores de metais nobres, de maneira que a interação entre os metais pode modificar a geometria e as propriedades eletrônicas da superfície metálica, podendo apresentar propriedades catalíticas semelhantes aos metais nobres. González-Borja e Resasco

(2011), reportaram que catalisadores bimetálicos Pt-Sn usados para a reação de HDO à altas temperaturas (400 °C) tiveram maior atividade (80 % de conversão após 3 horas de reação) e melhor estabilidade que os monometálicos. O catalisador bimetálico Ni-Cu mostrou uma maior atividade que o monometálico de Ni, o que pode ser atribuído à maior formação de níquel metálico ativo quando o cobre está presente.

O precursor metálico e o método de impregnação dos metais em suportes catalíticos são de grande importância, pois atuam diretamente nas características do catalisador. A utilização de sais precursores que apresentam cloro ou enxofre em sua composição pode levar a desativação dos sítios catalíticos e ser responsável por processos de corrosão em tubulações. Portanto, é de grande importância a escolha adequada de um sal precursor e que ele se decomponha durante o processo de calcinação, gerando somente óxidos metálicos para, posteriormente, serem reduzidos em sua forma metálica e aplicados em determinados processos químicos. (Moreno, 2009; Schmal, 2011; Sitthisa, 2011; Nie, 2014)

Características morfológicas, estruturais e texturais também devem ser investigadas. O tamanho da partícula do catalisador, área específica, tamanho e distribuição de poro, área metálica, acidez ou basicidade e a coordenação metálica são fatores que definem se o catalisador terá atividade catalítica (se os reagentes poderão acessar facilmente os sítios catalíticos sem que haja desativação) e seletividade desejadas (se o suporte agirá como peneira molecular para uma maior formação de produtos de interesse) em um determinado processo químico. (Moreno, 2009; Schmal, 2011; Sitthisa, 2011; Nie, 2014).

Catalisadores monometálicos de Ni, Fe e bimetálicos Fe-Ni foram estudados pelo grupo de Nie (2004). Observaram que ao impregnar os metais no suporte SiO<sub>2</sub> a área específica diminui, como esperado. Observaram também a presença da acidez de Lewis mesmo após a redução dos catalisadores, o que sugere que houve uma redução incompleta dos metais presentes no catalisador. Pelas análises de difração de raios X e redução a temperatura programada verificaram que houve a formação de clusters de Fe-Ni no catalisador. O grupo de Sitthisa (2011) observou que as características dos catalisadores e suas atividades catalíticas mudam drasticamente quando se utiliza um catalisador bimetálico de Fe-Ni, em relação aos monometálicos de Ni e Fe. (Sitthisa, 2011; Nie, 2014).

Esse trabalho visa a preparação e caracterização de catalisadores de Ni, Fe e Ni-Fe suportados em sílica 50. Serão investigadas as mudanças na estrutura dos catalisadores após a impregnação dos metais no suporte (DRX) e o comportamento das fases metálicas impregnadas no suporte (UV-Visível), após calcinação. Futuramente esses catalisadores serão empregados em testes catalíticos da reação de hidrodesoxigenação do guaiacol.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O suporte sílica (SiO<sub>2</sub>) foi calcinado a 773 K durante 4 horas com uma rampa de aquecimento de 10 K/min. A preparação dos catalisadores foi feita através da técnica de impregnação úmida com a utilização dos sais precursores nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) e nitrato de ferro (III) nonahidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) em quantidades apropriadas para se manter o teor de 5% de níquel e 5% de ferro puro, e os demais mantendo o teor de 5% de níquel variando a concentração de ferro (2, 5 e 10 %). Após a impregnação, os materiais foram secos em estufa a 378 K, over-night. O mesmo procedimento foi feito no



preparo de todos os catalisadores. Após isso, foi feita a calcinação sem fluxo de ar por mais 4 horas, 450°C e rampa de 10 °C/min.

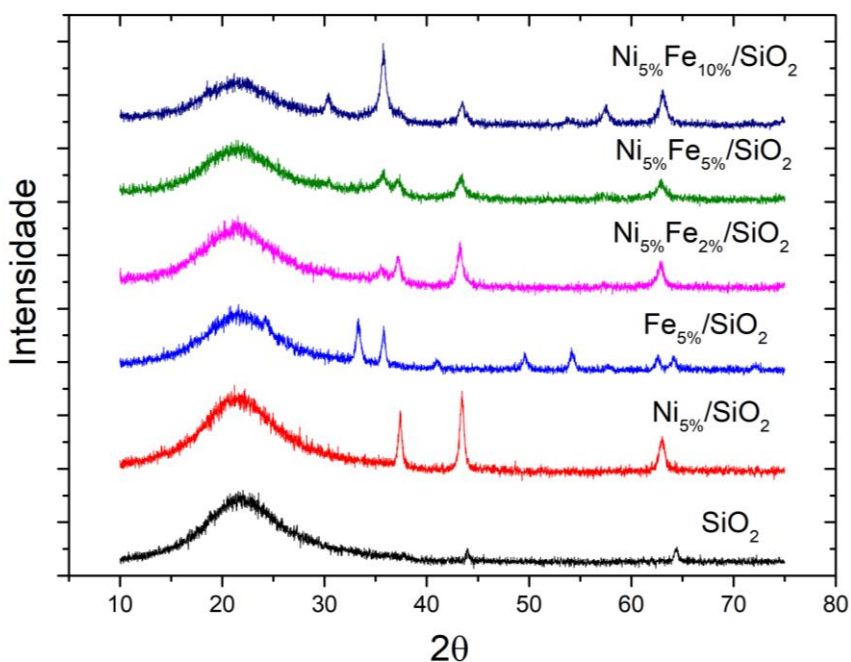
As análises de difração de raio-X (DRX) foi conduzida em um difratômetro Shimadzu Lab X – XRD-6000, operado a 40 kV e 45 mA com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). Os dados foram coletados com steps de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) = 10 a  $80^\circ$  e scan speed de  $2^\circ/\text{min}$ .

As análises de DRS-UV-vis foram conduzidas em um Espectrofotômetro UV-2501 PC-Shimadzu, utilizando o próprio suporte do catalisador como referência da linha de base. A faixa do comprimento de onda do aparelho utilizado foi de 200 a 800 nm e para cada comprimento de onda nesse intervalo foi feita a leitura da respectiva absorbância.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1, apresenta os difratogramas de Difração de Raios-X dos catalisadores e do seu suporte puro ( $\text{SiO}_2$ ). O catalisador  $\text{Ni}_5\%/\text{SiO}_2$  apresentou um pico em  $2\theta = 44,4^\circ$ , devido à reflexão de Ni no plano (1 1 1). Os catalisadores bimetálicos atribuíram um único pico nessa região, mas a intensidade deste foi sendo reduzida à medida que o teor de ferro aumentou. O catalisador  $\text{Fe}_5\%/\text{SiO}_2$  apresentou dois picos entre  $33$  e  $37^\circ$  e é possível perceber que nesta região os catalisadores bimetálicos também obtiveram dois picos e ao aumentar a concentração de ferro, nota-se que o pico do limite inferior do intervalo aumenta sua intensidade.

Figura 1 – Padrões de DRX de suporte  $\text{SiO}_2$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  e catalisadores monometálicos Ni, Fe e bimetálicos Ni-Fe calcinados a  $450^\circ\text{C}$ .

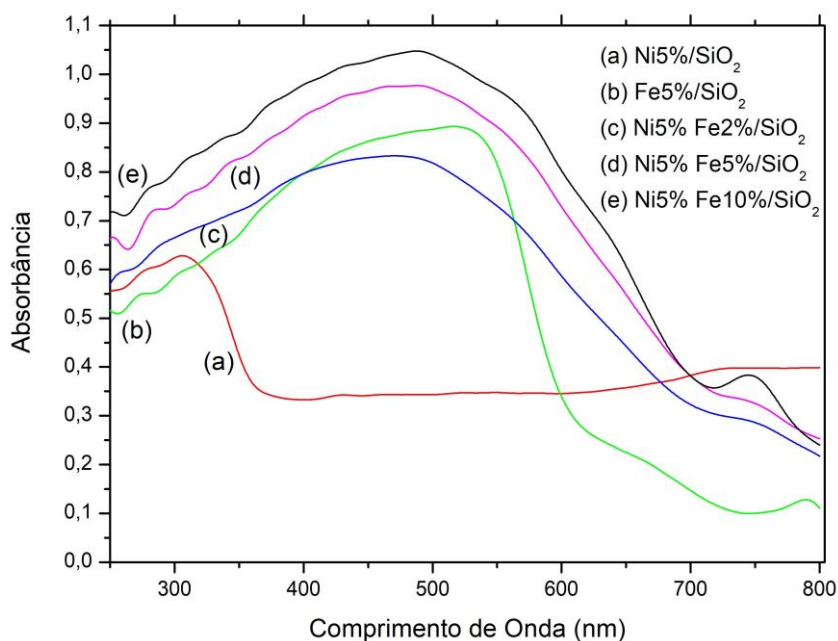




Segundo Nie *et al.* (2014), os catalisadores bimetálicos na região de  $44,41^\circ$  obtiveram um pico, mas os ângulos foram diminuindo com o aumento do teor de ferro. Ademais, esses dados de DRX indicam a formação de uma solução sólida de Ni-Fe, rica em Ni. A mudança para ângulos menores com teor de Fe indica um aumento na concentração de Fe no material. Nesse mesmo estudo, para o catalisador Ni5%-Fe10%/SiO<sub>2</sub>, em  $2\theta = 44,64^\circ$  indicou a reflexão no plano (1 1 0) da fase  $\alpha$ -Fe(III) resultante a partir de uma fração de Fe não ligada.

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos pela análise de UV-vis para os catalisadores de Fe-Ni/SiO<sub>2</sub>.

Figura 2 – UV-vis dos catalisadores suportados em SiO<sub>2</sub> após calcinação.



Nota-se que o catalisador monometálico de Ni apresenta uma banda no intervalo entre 240-350 nm e ao aumentar o teor de Fe no catalisador, a posição da banda foi aumentada, abrangendo a faixa entre 240-700 nm, posição semelhante a referente ao catalisador monometálico de Fe.

Segundo um trabalho publicado por Kukovecz *et al.* (2001), foram encontradas mudanças suaves e as bandas de baixa frequência (720, 670, 516 nm) são menos separadas. Isso pode ter ocorrido pelo fato de que dois íons redutíveis facilmente oxidáveis foram introduzidos nas matrizes. Se estes íons são oxidados, há um possível alargamento das bandas nos espectros devido ao aumento do número de estados de oxidação, podendo haver transições de elétrons nas amostras. Tal fenômeno pode ser observado caso sejam comparados os espectros de amostras sintetizadas e tratadas termicamente, independente da matriz utilizada.



## 4. CONCLUSÃO

Após a adição de uma quantidade de ferro aos catalisadores, estes apresentam respostas marcantes nas caracterizações de DRX e UV-vis. Para fins práticos e de comparação, é necessário que sejam feitos os testes catalíticos de hidrodessoxigenação do guaiacol em reator contínuo e a partir da análise dos produtos líquidos e gasosos por meio de cromatografia gasosa poderemos concluir se os catalisadores de Fe, Ni e Ni-Fe terão a possibilidade de substituir os catalisadores de metais nobres, como exemplo a platina, cujo valor comercial é bastante elevado. Tais testes catalíticos serão apresentados em trabalhos futuros.

## 5. REFERÊNCIAS

- DO, P. T. M.; FOSTER, A. J.; CHEN, J.; LOBO, R. F. Bimetallic effects in the hydrodeoxygenation of meta-cresol on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt–Ni and Pt–Co catalysts. *Green Chem.*, v. 14, n. 5, p. 1388-1397, 2012.
- GONZÁLEZ-BORJA, M. Á.; RESASCO, D. E. Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt–Sn Catalysts. *Energy Fuels*, v. 25, n. 9, p. 4155-4162, 2011.
- KUKOVECZ, Á.; KÓNYA, Z.; MÖNTER, D.; RESCHETIŁOWSKI, W.; KIRICSI, I. UV–VIS investigations on Co, Fe and Ni incorporated into sol–gel SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> matrices. *J. Mol. Struct.*, v. 563-564, p. 403-407, 2001.
- LAI, Q.; ZHANG, C.; HOLLES, J. H. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni–Pd and Ni–Pt bimetallic overlayer catalysts. *Appl. Catal., A*, v. 528, p. 1-13, 2016.
- MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K., Desafios da acidez na catálise do estado sólido, *Quim. Nova*, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.
- NIE, L.; SOUZA, P. M.; NORONHA, F. B.; AN, W.; SOOKNOI, T.; RESASCO, D. E. Selective conversion of m-cresol to toluene over bimetallic Ni–Fe catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 388-389, p. 47-55, 2014.
- SCHMAL, M., Catálise Heterogênea, *Synergia*, v.1, 2011.
- SITTHISA, S.; AN, W.; RESASCO, D. E. Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported NiFe bimetallic catalysts. *Journal of catalysis*, v. 284, n. 1, p. 90-101, 2011.
- U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2017 Overview, (2017). Disponível em: <[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf)> Acesso em: 18 de março de 2019.