



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/INPE/CNPq)**

Vinícius Marcondes Pontes Lopes (Universidade de São Paulo EEL/USP,
Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: vinicius.marcondes.lopes@usp.br

Dr. Turíbio Gomes Soares Neto (LABCP/CTE/INPE, Orientador)

E-mail: turibio.neto@inpe.br

Julho de 2017

Aos meus pais,

*ANTONIO MARCONDES LOPES E
ANA ROSA GOMES PONTES LOPES.*

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro com uma bolsa de Iniciação Científica.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LABCP, incluindo, sem exceção, todos os seus colaboradores pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE pela oportunidade e utilização de suas instalações.

Ao orientador Prof. Dr. Turíbio Gomes Soares Neto pelo conhecimento e aprendizado proporcionado, pela orientação e empenho na realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho, iniciado em janeiro de 2017, tem como objetivo a continuidade do projeto de Iniciação Científica em andamento desde 2015, para preparar e caracterizar catalisadores de Ru/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ que serão utilizados em propulsores à hidrazina. Sistemas micropropulsivos de satélites utilizam a decomposição catalítica da hidrazina, com o emprego de catalisadores contendo entre 30 e 36% de metal. O catalisador desenvolvido no LABCP é do tipo heterogêneo, contendo um suporte alumina com características próximas às do catalisador norte americano S405. Para o prosseguimento desse trabalho, realizou-se a síntese do suporte, moldando-o após a seleção de Gibsita e a partir de Boehmita comprada; assim, o caracterizou-se de maneira completa (Difração de raios X, área total e volume de poros, densidade e resistência mecânica). Fez-se a impregnação do catalisador bimetálico Ir-Ru/Al₂O₃ e do Ir/Al₂O₃ em sete etapas, partindo-se de precursores metálicos clorados. Com o primeiro, foram feitas caracterizações em cada etapa concluída, utilizando-se o método BET através da adsorção de N₂ para aferir a evolução da área superficial e porosidade. Os dados obtidos estão próximos ao valor teórico esperado: o catalisador de Ru/Al₂O₃ (sintetizado como pellets em trabalhos recentes, adotando-se 6 impregnações) apresentou área específica de 98 m²/g e um volume de poros de 0,150 cm³/g (Soares Neto, Emprego de Catalisador de Irídio e Rutênio Suportados em Al₂O₃ em Sistema Propulsivo, 2016) e o referido Ir-Ru/Al₂O₃ com área específica de 99 m²/g e volume de poros de 0.151 cm³/g.

Os lotes de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ obtidos neste trabalho, juntamente com os de Ru/Al₂O₃ logrados nos trabalhos de bolsistas anteriores, serão utilizados para carregar propulsores de 5N e 400N. As mesmas amostras dos lotes utilizados neste carregamento serão também analisadas pela técnica de Titulação de Pulso, utilizando-se o equipamento Chembet 3000, cujo funcionamento consiste em titular a amostra com pequenos volumes de H₂ para determinação da área metálica (dispersão) destes catalisadores. Posteriormente, também serão realizados os testes de desempenho deste propulsor no Banco de Testes com Simulação e Altitude (BTSA) no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LABCP) do INPE em Cachoeira Paulista.

Palavras chaves: Catalisadores, Irídio, Rutênio, Irídio-Rutênio, Alumina, Caracterização.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ AND Ir-Ru/Al₂O₃ CATALYSTS

ABSTRACT

This work which started in January 2017, aims to continue the project of Scientific Initiation in progress since 2015, to prepare and characterize catalysts of Ru/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ and Ir-Ru/Al₂O₃ which are utilized in hydrazine propellants. Micro propulsive systems of satellites use catalytic decomposition of hydrazine, deploying catalysts containing between 30 and 36% of metal. The catalyst developed in LABCP is heterogeneous, containing an alumina support with approximated features to the North American one, the S405. In order to proceed with this work, the synthesis of the support was realized, molding it after a selection of Gibbsite and from Boehmite bought; thus, it was thoroughly characterized (X-ray diffraction, total area and pores volume, density, and mechanical resistance). The bimetallic catalyst and Ir/Al₂O₃ were impregnated in seven steps, starting from chlorinated metal precursors. With the first, characterizations were made at each completed stage; the BET method was used through N₂ adsorption to measure surface area evolution and porosity. The gained data are close to the expected theoretical value: the Ru/Al₂O₃ catalyst (synthesized as pellets in recent works, adopting 6 impregnations) showed a specific area around 98 m²/g and pore volume of 0.150 cm³/g (Soares Neto, Emprego de Catalisador de Iridio e Rutênio Suportados em Al₂O₃ em Sistema Propulsivo, 2016) and the aforesaid Ir-Ru/Al₂O₃ 99 m²/g of specific area and 0.151 cm³/g of pore volume.

The Ir-Ru/Al₂O₃ and Ir/Al₂O₃ batches obtained in this work, in addition to those of Ru/Al₂O₃ gained in previous scholars' works, will be used to charge 5N and 400N propellants. Some samples of these very batches used in the charging, will also be analyzed by Pulse Titration technique, using the equipment Chembet 3000, whose operation consists of measuring a sample with small quantities of H₂ to determine the metallic area (dispersion) of the catalysts.

Subsequently, performance tests of these same propellants will be also performed at Simulation and Altitude Test Bank in the Associated Laboratory of Combustion and Propulsion lay on INPE Cachoeira Paulista.

Keywords: Catalysts, Iridium, Ruthenium, Iridium-Ruthenium, Alumina, Characterization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Componentes de um sistema micro propulsivo. | 1 |
| Figura 2 – À esquerda o misturador em Y; à direita o moinho de almofariz e pistilo. | 6 |
| Figura 3 – Forno usado para a calcinação a 873K..... | 7 |
| Figura 4 – Estufa para secagem e ativação do catalisador. | 12 |
| Figura 5 – Dimer usado para homogeneizar a alumina em impregnação. | 13 |
| Figura 6 – Forno para tratamento térmico..... | 13 |
| Figura 7 – Barquinha contendo o catalisador recém-impregnado dentro do forno para redução sob H ₂ | 14 |
| Figura 8 – Aparelho Quantachrome compreendendo duas estações: a de tratamento à esquerda; análise à direita..... | 15 |
| Figura 9 – Porosímetro de mercúrio..... | 16 |
| Figura 10 – Picnômetro de He..... | 17 |
| Figura 11 – Dinamômetro. | 18 |
| Figura 12 – Evolução da área específica em função do número de impregnações. | 19 |
| Figura 13 – Evolução da mesoporosidade em função do número de impregnações..... | 20 |
| Figura 14 – Evolução do volume de mesoporos em função do número de impregnações. | 20 |
| Figura 15 – Evolução da meso e macroporosidade em função do número de impregnações..... | 20 |
| Figura 16 – Evolução do volume de quimissorção de CO em função do número de impregnações..... | 21 |
| Figura 17 – Evolução da área metálica em função do número de impregnações..... | 21 |
| Figura 18 – Evolução do diâmetro de partícula metálica em função do número de impregnações..... | 22 |
| Figura 19 – Evolução da dispersão metálica em função do número de impregnações. . | 22 |
| Figura 20 – DRX para o "Catapal A" (precursor Boehmita calcinado).Figura 21 – DRX para o precursor Gibsita calcinado. | 23 |
| Figura 22 – DRX para o suporte calcinado. | 24 |
| Figura 23 – Distribuição da porosidade do suporte alumina. | 26 |
| Figura 24 – Distribuição das cargas máximas (resistência) suportadas em Newtons por cada partícula de suporte. | 26 |
| Figura 25 – Dados experimentais fornecidos pelo Picnômetro de He da Quantachrome Ultrapyc. | 27 |
| Figura 26 – Evolução da área específica em função do número de impregnações. | 32 |
| Figura 27 – Evolução do volume de mesoporos em função do número de impregnações. | 32 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Evolução das propriedades texturais durante a impregnação do Rutênio..... | 19 |
| Tabela 2 - Evolução da área metálica durante a impregnação do Rutênio/Quimissorção de CO..... | 21 |
| Tabela 3 - Dados de área superficial e volume poroso do suporte e seus precursores... | 24 |
| Tabela 4 - Valores experimentais para o cálculo do "wet-point" do suporte Al_2O_3 | 25 |
| Tabela 5 - Massas para o preparo da solução impregnante do catalisador bimetálico... | 30 |
| Tabela 6 - Análise Gravimétrica Ir-Ru/ Al_2O_3 | 31 |
| Tabela 7 - Acompanhamento das propriedades texturais do catalisador bimetálico..... | 31 |
| Tabela 8 - Massas para o preparo da solução impregnante do catalisador Ir/ Al_2O_3 | 33 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Considerações iniciais | 1 |
| 1.2. Estudos e objetivos..... | 2 |
| 2. FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS | 2 |
| 2.1. Revisão bibliográfica | 2 |
| 2.1.1. Decomposição catalítica da hidrazina | 3 |
| 2.1.2. Suporte Alumina..... | 3 |
| 2.1.3. Preparações e caracterizações dos catalisadores suportados de Ir e Ru | 4 |
| 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 5 |
| 3.1. Preparação do catalisador | 6 |
| 3.1.1. Síntese do suporte..... | 6 |
| 3.1.2. Determinação do volume poroso – “Wet point” | 8 |
| 3.1.3. Solução precursora | 9 |
| 3.1.4. Determinação da concentração da solução impregnante..... | 9 |
| 3.1.5. Volume da solução de impregnação..... | 10 |
| 3.1.6. Diluição | 10 |
| 3.1.7. Impregnação | 11 |
| <i>Vácuo</i> | 12 |
| <i>Contato suporte-solução</i> | 12 |
| <i>Vácuo pós-contato</i> | 13 |
| <i>Redução após a impregnação</i> | 13 |
| <i>Secagem estufa</i> | 13 |
| 3.2. Técnicas de caracterização | 14 |
| 3.2.1. Análise da área específica..... | 14 |
| 3.2.2. Volume e distribuição de poros | 15 |
| 3.2.3. Difratometria de Raios X – DRX | 16 |
| 3.2.4. Densidade real | 17 |
| 3.2.5. Resistência mecânica..... | 17 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 18 |
| 4.1. Catalisador Ru/Al₂O₃ | 18 |
| 4.2. Suporte Alumina | 22 |
| 4.3. Catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.1. Preparação das soluções precursoras | 28 |
| 4.3.2. Preparação da solução impregnante | 28 |
| 4.3.3. Concentração e densidade da solução impregnante | 30 |
| 4.3.4. Acompanhamento das impregnações por gravimetria do catalisador Ir- Ru/Al ₂ O ₃ | 30 |
| 4.3.5. Evolução das propriedades texturais | 31 |
| 4.4. Catalisador Ir/Al₂O₃..... | 32 |
| 4.4.1. Preparo da solução impregnante..... | 33 |
| 4.4.2. Concentração e densidade da solução impregnante | 34 |
| 5. CONCLUSÃO | 35 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 36 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

No contexto aeroespacial, catalisadores Ru/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ podem ser utilizados em sistemas micro propulsivos de satélites para ajuste e circularização da órbita. Nestes leitos catalíticos, a hidrazina é decomposta gerando gases quentes como H₂, N₂ e NH₃.

Já catalisadores Ru/Al₂O₃ também podem ser empregados em outros sistemas geradores de gases como o sistema de emersão de submarinos em emergência, em substituição ao sistema convencional a ar comprimido, com um grande ganho de eficiência e rapidez de resposta.

Um ponto oriundo dessas possibilidades citadas é o fato do Ru ser preferencialmente aplicado onde se faz necessário o emprego de uma maior quantidade de catalisador, pois ele apresenta vantagens em relação ao Ir sendo tradicionalmente utilizado por ser bem mais barato e possuir uma excelente atividade na reação de decomposição da hidrazina (Soares Neto, 1998; Soares Neto et. al, 2003).

Sobre catalisadores industriais a base de Irídio, atualmente pode-se citar principalmente, de acordo com Kappenstein (2010), o catalisador Shell 405 (atualmente denominado de S405), patenteado nos Estados Unidos. Sua preparação e descrição completa, bem como sua aplicação em propulsores são fornecidas pela literatura do inventor (Armstrong et. al, 1978).

Já a título de ilustração, um sistema micro propulsivo é mostrado esquematicamente na Figura 1:

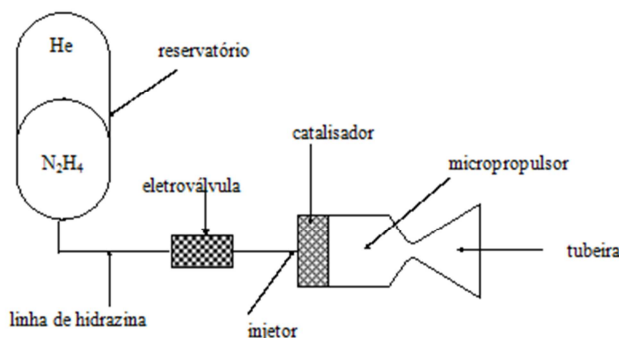


Figura 1 – Componentes de um sistema micro propulsivo.

O esquema anterior é composto por um reservatório onde é armazenado um gás pressurizante (He) e o monopropelente hidrazina, tubulações, eletroválvula (acionada periodicamente por funções computacionais) e o corpo do micro propulsor.

1.2. Estudos e objetivos

O trabalho atual contém os principais resultados e conclusões referentes a um conjunto de estudos relacionados a seguir:

- Preparar e caracterizar catalisadores Ru/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e eventualmente Ir/Al₂O₃ a partir de precursores metálicos clorados. Tais catalisadores serão preparados empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada pelos autores desse trabalho no próprio LABCP/INPE;
- Determinar as condições ideais para análise química do teor de irídio/rutênio dos catalisadores;
- Aperfeiçoar as condições ideais para quantificar os sítios metálicos;
- Determinar a atividade dos catalisadores através de testes em micro propulsor.

2. FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Primeiramente foi realizado um estudo para se familiarizar com os conceitos e temas principais relativos à catálise, especialmente à catálise heterogênea, uma vez que este tópico não é abordado com a devida profundidade no curso de graduação. Foram consultados livros que permitiram a aprendizagem de conceitos básicos técnico-científicos. Como principais referências podem ser citadas: (Figueiredo, Ribeiro, 1989) e (Maria de Oliveira et. al, 2015).

2.1. Revisão bibliográfica

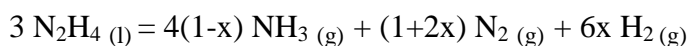
Existem diversas referências na literatura que apresentam uma atualizada visão geral da catálise aplicada a sistemas propulsivos e a respeito da preparação e caracterização dos catalisadores tratados nesse trabalho. Serão citadas então, algumas referências julgadas fundamentais.

2.1.1. Decomposição catalítica da hidrazina

A predominância da hidrazina por mais de 30 anos é resultado das principais características a seguir (Kappenstein et. al, 2010):

- Estabilidade de armazenamento em longo prazo;
- Desenvolvimento de catalisadores eficientes (Ir/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃) com excelente estabilidade e atividade;
- Média temperatura adiabática de decomposição (inferior a 1000° C) e
- Vastos estudos de compatibilidade dos materiais, os quais fornecem um bom entendimento de problemas de compatibilidade.

A hidrazina como uma molécula rica energeticamente pode participar de uma variedade de reações químicas, tal como térmicas, reduções, reações ácido-base, e decomposição catalítica. Esta última, por sua vez, leva a uma mistura inicial de H₂, N₂ e NH₃ liberando energia; a amônia da mistura resultante deve ser, no decorrer da reação, dissociada endotermicamente em H₂ e N₂ adicionais, na presença de catalisador e altas temperaturas. A seguir é apresentada a reação global, na qual “x” e “1-x” representam fatores de seletividade do H₂ e da NH₃, respectivamente (Kappenstein et. al, 2010):



Reconheceu-se cedo que o melhor metal para a decomposição para hidrazina líquida ou gasosa é o de irídio (Maurel, Menezo, Barrault, 1973).

2.1.2. Suporte Alumina

Foge do escopo desse trabalho apresentar em detalhes a síntese do suporte em questão, portanto a base teórica a seguir apresenta uma pequena ideia geral do assunto.

Em primeiro lugar, é válido destacar que aluminas ativas ou de transição constituem uma classe de materiais de importância muito relevante a diversas reações catalíticas, podendo atuar como o próprio catalisador ou suporte catalítico para outros metais (Tanaka et. al, 2004).

Apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais, dependendo principalmente das condições empregadas durante a síntese do hidróxido precursor

(OBERLANDER, 1984) - no contexto do trabalho, a Gibbsita; o tratamento térmico pós-síntese, a fim de transformar esse hidróxido a uma fase de transição ou óxido, também influencia diretamente nas propriedades da alumina porosa final (Tanaka et. al, 2004).

O objetivo deste trabalho é obter um suporte sob a forma de Al_2O_3 após tratamento térmico, evitando que se apareçam fase de transições indesejáveis ou forma cristalino-morfológicas que não propiciam boas macropropriedades finais para o óxido de alumínio final, como por exemplo, porosidade total.

2.1.3. Preparações e caracterizações dos catalisadores suportados de Ir e Ru

A seguir são destacados alguns trabalhos em que se procurou citar as informações mais importantes referentes aos procedimentos de preparo e caracterização, abordando diferentes métodos dos usados no presente trabalho, a fim de indicar as inúmeras variáveis que influenciam nessa pesquisa.

- Jofre preparou catalisadores de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ir-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com teores metálicos próximos a 30% em peso, empregando vinte etapas de impregnação e utilizando uma alumina sintetizada no LABCP/INPE como suporte. Os catalisadores de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ir-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparados a partir de dois precursores metálicos: um clorado e um precursor orgânico não clorado. Neste caso, o catalisador originado do precursor clorado foi preparado por impregnação incipiente, enquanto que o catalisador originado do precursor orgânico foi preparado pelo método de impregnação por excesso de volume. Todos os catalisadores foram caracterizados antes e depois dos testes em micropropulsor pelas técnicas: absorção atômica, para a determinação do teor metálico; fisissorção de nitrogênio, para determinações de área específica e distribuição do volume de mesoporos; quimissorção de hidrogênio e MET, para determinações da dispersão e do diâmetro médio das partículas metálicas (dQH e dMET). Os catalisadores foram testados na reação de decomposição de hidrazina em micropropulsor de 5N e comparados com o catalisador comercial Shell 405. Os resultados mostraram que os catalisadores contendo Ir

apresentaram desempenho similar ao catalisador comercial e que os catalisadores de Ru não devem ser usados em partidas a frio (JOFRE, 2008).

- QI et. al prepararam catalisadores de rutênio isento de cloro residual através da redução do RuCl_3 por hidrazina para uso em síntese da amônia. O suporte alumina foi impregnado com RuCl_3 em solução aquosa na temperatura ambiente. Após secagem a 393 K por 3 horas, o catalisador foi colocado sob agitação em uma solução de 0,1M de KOH com diferentes concentrações de hidrazina. Os catalisadores foram caracterizados por MET, difração de raios-X e quimissorção de CO. Foi observada maior atividade nos catalisadores preparados por redução com hidrazina do que nos catalisadores reduzidos com hidrogênio. O tamanho de partícula e a dispersão do catalisador, reduzido com hidrazina, foram dependentes da razão molar hidrazina/rutênio, influenciando assim a atividade do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O catalisador mais promissor foi obtido quando a razão hidrazina/rutênio (mol/mol) ficou na faixa de 1 a 3. Observações desse estudo sugerem que a redução com hidrazina é mais interessante que o método de redução com hidrogênio e poderia ser usada para a preparação de catalisador de rutênio suportado sobre óxidos livre de cloro (QI et. al, 2004).
- Soares Neto et. al prepararam o catalisador bimetálico Ir-Ru/ Al_2O_3 usando dois métodos diferentes: impregnações sucessivas e co-impregnações. Uma série inicial de catalisadores com teor de área metálica total de 30% em massa foi preparada usando impregnações sucessivas em três etapas, com o primeiro metal a ser depositado sendo o Ir. As soluções aquosas precursoras eram H_2IrCl_6 (0.6 eq.L⁻¹ HCl) e RuCl_3 (0.22 eq.L⁻¹ HCl). Precedendo a primeira impregnação, o suporte foi seco ao forno a 393K por 2 h. Depois de cada impregnação, o sólido foi seco sob vácuo primário a 298K por 1 h e então seco ao forno a 423K por 12 h. Posteriormente, o catalisador foi reduzido sob corrente de H_2 por 4 h a 673K (Soares Neto et. al, 2003).

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo serão apresentados os métodos experimentais empregados e os materiais e equipamentos utilizados durante o projeto de pesquisa dessa iniciação

científica. O objetivo é, essencialmente, alcançar as propostas apresentadas na Introdução.

3.1. Preparação do catalisador

A preparação de um catalisador envolve uma série de operações unitárias e procedimentos. Nesse trabalho o processo completo aborda desde a seleção granulométrica do precursor do suporte até os métodos de impregnação e tratamento térmico.

Vale destacar que no presente trabalho, apesar de abordadas as técnicas de preparação para todos os catalisadores mencionados no título (pela semelhança nos procedimentos), o monometálico a base de rutênio foi elaborado no trabalho antecedente a esse.

3.1.1. Síntese do suporte

Para a síntese do suporte, fez-se uso de 45 lotes do precursor Gibsita (uma das formas do hidróxido de alumínio), já sintetizados pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LABCP do INPE Cachoeira Paulista, além de Boehmita (“Catapal A”), precursor secundário, o qual foi adquirido pelo LABCP em compras recentes através da empresa Pural®.

Homogeneizaram-se, por cerca de 3h, os referidos lotes em um misturador do tipo Y. Posteriormente, usou-se um moinho de almofariz e pistilo com peneirações sucessivas e intermitentes ao processo de moagem para se obter Gibsita com granulometria inferior a 38 μm .

O procedimento de moagem para granulometria $< 38 \mu\text{m}$ foi repetido para a Boehmita.

Figura 2 – À esquerda o misturador em Y; à direita o moinho de almofariz e pistilo.



A partir do precursor Gibsita e Boehmita já na granulometria ótima, se deu início à síntese do suporte em 4 bateladas. Vale ressaltar que este é um processo demorado de preparação com rendimento de apenas 10% final.

Cada batelada seguiu as 5 etapas abaixo:

1. Misturaram-se os sólidos na proporção 1:4 (Boehmita: Gibsita) no misturador em Y por 30 minutos;
2. Adicionou-se HNO_3 10% v/v na mistura final;
3. A suspensão final foi levada a uma autoclave e sofreu tratamento térmico a 443K por 4h;
4. Filtrou-se a mistura à vácuo;
5. Triturou-se, com o auxílio do moinho da Figura 2 e separaram-se, por peneiração, os grãos de diâmetro médio menor que 0,150 mm;

Ao final de cada batelada, os grãos resultantes foram moldados com o auxílio de uma extrusora cilíndrica, sendo usadas soluções ácidas para peptização.

A etapa seguinte foi a quebra dos extrudados em partículas menores que 1 mm de diâmetro, as quais foram levadas ao processo de fluidização a ar ambiente, obtendo-se partículas esferoidizadas com granulometria entre 59 μm e 84 μm .

À medida que os grãos finais de suporte foram sendo obtidos, esses lotes foram calcinados a 873K durante 6 horas no forno da figura 3, a fim de se levar todo arranjo da alumina a Al_2O_3 .

Figura 3 – Forno usado para a calcinação a 873K.



Sucedendo-se a calcinação, os suportes já em sua forma final, passaram por uma lavagem residual com água destilada e deionizada, para finalmente se remover todos os finos (pó), obtendo-se o suporte pronto para a impregnação.

3.1.2. Determinação do volume poroso – “Wet point”

A determinação do volume poroso é essencial para se definir a concentração da solução a ser utilizada para impregnar o suporte e, assim, preparar os catalisadores com os teores metálicos de Ir e/ou Ru desejados. O método utilizado para a determinação do volume poroso da alumina é uma excelente estimativa prática quando comparado a dados gerados pelos equipamentos de caracterização do volume poroso. Assim, ele é descrito a seguir:

Foi colocada em um béquer uma massa de 5g de alumina. Com o auxílio de uma pipeta de 2000 μ L, adicionou-se água ao suporte previamente seco em estufa a 110 °C, gota a gota, até que a aparência externa da alumina se mostrasse úmida e os grãos de alumina ficassem aglomerados. Determinou-se a massa de água utilizada, a qual foi convertida para volume utilizando-se o valor tabelado de densidade na temperatura do experimento. Este procedimento foi realizado cinco vezes, tendo sido tomado o valor médio dos valores obtidos de volume específico de poros do suporte. A igualdade seguinte foi utilizada para determinar o volume poroso da alumina, em cm³/g:

$$V_p = \frac{V_{wp}}{M_s} \quad (1)$$

Onde:

V_p = volume poroso da alumina (cm³/g);

V_{wp} = volume de água no “wet point” (cm³);

M_s = massa seca da alumina (g).

3.1.3. Solução precursora

A solução precursora ou “solução-mãe” utilizada na preparação do catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ tem uma acidez livre de 0,3 N de HCl, contendo quantidades equimolares de Ir e Ru, a fim de se obter uma razão atômica Ir/Ru igual a 1 no catalisador final; para viabilidade dos cálculos, utilizou-se a relação mássica que representa a razão equimolar: Ir à 65,54 %m/m e Ru à 34,46 %m/m.

Os precursores metálicos usados para o preparo da solução mista para impregnação foram o ácido hexaclorídrico (H₂IrCl₆.XH₂O) e o cloreto de rutênio hidratado (RuCl₃.XH₂O).

No caso da preparação dos catalisadores monometálicos - Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃, também se utilizou uma solução precursora com uma acidez livre de 0,3 N de HCl empregando-se apenas o cloreto de rutênio hidratado e o ácido hexaclorídrico hidratado, respectivamente, como precursor metálico.

3.1.4. Determinação da concentração da solução impregnante

Sendo o suporte impregnado sete vezes e para se obter o teor metálico de 33% em massa, a concentração da solução de impregnação pode ser calculada a partir da fórmula a seguir:

$$CSI = \frac{\%M/100}{(1 - \%M/100) \times N \times V_p} \quad (2)$$

Onde:

CSI = concentração da solução de impregnação (g/mL);

%M = porcentagem em massa final de metal;

N = número de impregnações;

V_p = volume poroso da alumina (cm³/g).

** No caso dos catalisadores dessa pesquisa, uma vez que a %M é 33% para todos eles, CSI também será constante e de valor igual a 0.1982 g/mL.

OBSERVAÇÃO: Para o catalisador bimetálico é considerada também a relação mássica entre Ir e Ru. Desse modo, obtendo-se a concentração pela equação (2), a CSI em termos de irídio e rutênio, respectivamente, é:

$$CSI_{Ir} = 0.6554 \times CSI \quad (3)$$

$$CSI_{Ru} = 0.3446 \times CSI \quad (4)$$

3.1.5. Volume da solução de impregnação

A equação utilizada para o cálculo do volume da solução de impregnação foi:

$$VSI = V_p \times N \times M_s \quad (5)$$

Onde:

VSI = volume da solução de impregnação (cm³);

V_p = volume poroso da alumina (cm³/g);

N = número de impregnações; M_s = massa seca da alumina (g).

OBSERVAÇÃO: Na prática, o VSI calculado pela relação (5) é corrigido em 10% para garantir que todo o suporte chegue ao ponto úmido. Isso acontece porque experimentalmente é impossível se realizar o procedimento de impregnação sem perda nenhuma de massa de solução. Portanto, o volume de solução realmente preparado é dado pela equação (7):

$$VSI_{real} = 1.1 \times VSI \quad (7)$$

3.1.6. Diluição

Aqui é a etapa em que se prepara a solução impregnante partindo-se da solução precursora; a propósito, todo o processo de diluição foi realizado por Gravimetria.

Para se impregnar 45 gramas de suporte, foram necessários 120 mL (volume já corrigido) de solução impregnante para o catalisador bimetálico. Dessa maneira, foram misturados gravimetricamente 71,43 mL da solução-mãe de cloreto de rutênio hidratado, com uma densidade de 1,33192 g/cm³; 40,03 mL da solução-mãe de ácido

hexacloroirídico, com uma densidade de 1,3433 g/cm³; e água destilada q.s.p 120 mL com a quantidade necessária de HCl para obter-se uma acidez livre de 0,3 N.

Foi realizada uma diluição por meio de gravimetria com o intuito de se obter resultados mais precisos, utilizando-se as duas equações abaixo.

$$d = \frac{m}{V} \quad (8)$$

Onde:

d = densidade da solução (g/cm³);

m = massa da solução (g);

V = volume da solução (mL).

$$C_1 \times V_1 = k \times C_2 \times V_2 \quad (9)$$

Onde:

C_1 = concentração da solução precursora;

V_1 = volume da solução precursora;

C_2 = concentração da solução impregnante;

V_2 = volume final da solução impregnante;

$k = 1$ para os catalisadores monometálicos **ou** k = fração mássica do metal na solução impregnante (bimetálicos).

3.1.7. Impregnação

O método empregado na preparação do catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ foi o da impregnação incipiente, na qual o volume em cada etapa é adicionado de maneira lenta e cuidadosamente sob homogeneização constante.

Secagem

A alumina foi colocada na estufa a 383K por 12 horas, em média, a fim de se retirar qualquer umidade presente e facilitar a entrada da solução nos poros do suporte.

Figura 4 – Estufa para secagem e ativação do catalisador.



Vácuo

Foi realizado vácuo primário (10^{-3} bar) por 60 minutos, à temperatura ambiente, a fim de se retirar o ar da alumina e facilitar a entrada da solução nos poros do suporte.

Contato suporte-solução

Para o catalisador Ir-Ru/ Al_2O_3 foi colocada uma massa de 44,7526 g de alumina (esferoides) em um béquer de 250 mL. O béquer foi colocado no sistema do Dimer (Figura 5), possibilitando que partículas tivessem uma melhor absorção da solução impregnante. Para cada etapa de impregnação foi utilizada uma pipeta de 1000 μl e uma balança semi-analítica de precisão 0,001 g, onde se pesou cerca de 20,750 g da solução impregnante em cada etapa ($d = 1,3125 \text{ g/cm}^3$), que posteriormente foi gotejada gota a gota no suporte.

Para o catalisador Ir/ Al_2O_3 foi colocada uma massa de 4,0020 g de alumina (esferoides) em um béquer de 250 mL.

Figura 5 – Dimer usado para homogeneizar a alumina em impregnação.



Vácuo pós-contato

Esse segundo vácuo primário (10^{-3} bar), também à temperatura ambiente e durante 60 minutos, tem como finalidade, retirar rapidamente a água da solução (concentrada em HCl) e assim permitir uma melhor dispersão do metal na superfície do suporte.

Redução após a impregnação

Ao final de cada impregnação o material foi reduzido sob H_2 a uma temperatura de 673K por 4 horas. As Figuras 6 e 7 ilustram esse passo.

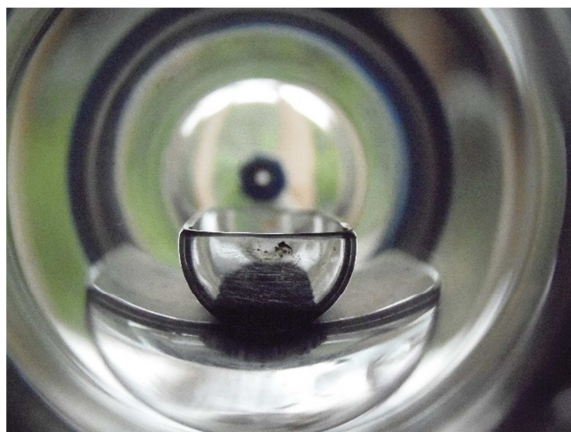
Secagem estufa

Após cada etapa de redução, o catalisador foi levado à mesma estufa (110 °C), até que o processo de impregnação fosse novamente aplicado.

Figura 6 – Forno para tratamento térmico.



Figura 7 – Barquinha contendo o catalisador recém-impregnado dentro do forno para redução sob H_2 .



3.2. Técnicas de caracterização

Até o momento, apenas o catalisador bimetálico foi caracterizado no presente trabalho, mas também não se completando ainda todas as determinações.

As caracterizações para os catalisadores foram realizadas após as sete (seis para o Rutênio dos trabalhos anteriores) etapas de impregnação com o objetivo de acompanhar a evolução da área específica, do volume de mesoporos e sua distribuição. Para as medidas destas propriedades texturais utilizou-se o método BET, através da adsorção de N_2 .

3.2.1. Análise da área específica

As áreas específicas do suporte e do catalisador foram determinadas, além disso, os precursores do suporte, Gibsita e Boehmita, também tiveram a área específica apurada. Para tais análises, utilizou-se um aparelho modelo NOVA 1000 da Quantachrome, conforme figura 8. Antecedendo a todas as medidas de adsorção, uma limpeza na superfície do material era efetuada. Para tal ativação, o aquecia-se a 473 K por 2 h, sob vácuo primário (10^{-3} bar).

Os valores das áreas superficiais específicas foram obtidos através da adsorção de N_2 , realizada à temperatura do nitrogênio líquido ($-196^\circ C$ e a 1 atm), segundo o método desenvolvido por Brunauer et al. (1938).

Figura 8 – Aparelho Quantachrome compreendendo duas estações: a de tratamento à esquerda; análise à direita.



3.2.2. Volume e distribuição de poros

Medidas de volume e de distribuição do tamanho de poros foram efetuadas para o suporte e para o catalisador. Para o primeiro, a fim de se obter um suporte cada vez mais padronizado e para que se compare com a área final do catalisador preparado a partir dele; já para o catalisador, com o objetivo de acompanhar a evolução destas propriedades em função do número de impregnações e do teor metálico total. O aparelho usado foi o modelo NOVA 1000 da Quantachrome, pertencente ao LABCP/INPE, que utiliza o método estático para efetuar as medidas de volume de nitrogênio adsorvido, à sua temperatura normal de condensação.

Para poros com diâmetros acima de 20 nm, por enquanto apenas o suporte foi caracterizado. O aparelho usado foi o PoreMaster da Quantachrome, pertencente ao LABCP/INPE, apresentado na figura abaixo. Seu método consiste em introduzir e extrair, numa análise do tipo destrutiva, Hg líquido nos macroporos da amostra sob baixas e alta pressão, medindo-se os raios preenchidos usando-se o princípio da Lei de Kelvin para a adsorção.

Figura 9 – Porosímetro de mercúrio.



A distribuição de poros pelo método BJH (micro e mesoporos) e a distribuição fornecida pelo Porosímetro de Hg (macroporos) foram determinadas em forma de gráficos, plotando-se pelo Excel suas curvas.

Já para o cálculo do volume poroso total, utilizou-se as duas análises somando-se os resultados.

3.2.3. Difratometria de Raios X – DRX

O equipamento utilizado foi o Difratorômetro de Raios X da Panalytical modelo X'Pert³ Power, pertencente ao LABCP/INPE de São José dos Campos, a fim de se analisar apenas os precursores do suporte e este em si (todos eles calcinados).

Tal análise tem por finalidade medir o grau de cristalinidade de um determinado sólido e usa como método base a Lei de Bragg para os planos cristalográficos. Tal propriedade morfológica tem influência direta na porosidade da alumina, então seu acompanhamento, desde os precursores até se obter o suporte final calcinado, é de extrema importância para se medir a eficiência das reações de síntese e moldagem do suporte. Isso se deve, dada à relevância do suporte apresentar área superficial de micro e mesoporos dentro do intervalo de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ – $200 \text{ m}^2/\text{g}$, para uma melhor dispersão metálica na impregnação.

3.2.4. Densidade real

Aqui a amostra caracterizada foi o suporte. A fim de padronizar sua síntese, é importante sempre colher a maior quantidade de dados físico-químicos possíveis referentes a esse componente.

Futuramente, após as caracterizações de área metálica, serão também realizados análises de densidade dos catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃, com o intuito de se acompanhar a influência dos metais também na massa específica do catalisador.

O princípio de funcionamento é simples: He gasoso a 25 psi preenche a celinha de amostragem, computando-se o volume total; ao se introduzir o material sólido poroso, há outra purga e intrusão de He também computando o volume gasos; assim, a diferença de volume usado nas duas situações, fornece o espaço ocupado pela massa inserida no equipamento. Tal processo é repetido dez vezes e assim a densidade real (uma vez que o He consegue introduzir até os microporos do sólido, a precisão das medidas é alta) é a média dos valores computados.

O equipamento utilizado para a análise foi do modelo Ultrapyc da Quantachrome Corporation, o qual é mostrado abaixo:

Figura 10 – Picnômetro de He.



3.2.5. Resistência mecânica

A resistência mecânica do suporte foi analisada. O dinamômetro de tração-compressão usado é do modelo AMETEK Chatillon.

Para a análise escolheu-se com o auxílio de uma lupa, 115 partículas do suporte que apresentavam maior esfericidade (apenas considerando a visualização), como aconselha a ASTM do equipamento.

O material foi então submetido primeiramente à secagem a 673K por 4 horas. Uma a uma, as partículas foram sendo colocadas no suporte do equipamento da Figura 11 para se realizar a compressão até a ruptura.

Os picos de carga recebidos por cada partícula foram computados e calculou-se a resistência mecânica média alumina suporte, plotando-se um gráfico abordando a distribuição de resistência pelos dados amostrais.

Figura 11 – Dinamômetro.



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como mencionado no capítulo anterior, a preparação do catalisador Ru/Al₂O₃ foi realizada anteriormente ao início desse trabalho. Contudo, seu escopo aborda uma análise também do monometálico a base de Rutênio.

Perante tal esclarecimento, serão apresentados os devidos resultados e discussões de todas as atividades e caracterizações realizadas até o presente momento, incluindo os dados do catalisador Ru/Al₂O₃.

4.1. Catalisador Ru/Al₂O₃

Os dados abaixo são referentes do trabalho de Soares Neto no segundo semestre de 2016.

Soares Neto (2016) conseguiu preparar cerca de 97 g de catalisador Ru/Al₂O₃ a partir de um lote recebido de 70 g de alumina na forma de pellets.

Abaixo será apresentada a caracterização deste lote de catalisador quanto ao teor de metal, área específica, volume de meso e microporos, volume de macroporos e área metálica.

Cabe ressaltar que o catalisador foi preparado em 6 etapas de impregnação.

Tabela 1 - Evolução das propriedades texturais durante a impregnação do Rutênio.

| Impregnações | Área específica (m ² .g ⁻¹) | Volume de Poros (cm ³ .g ⁻¹) | Diâmetro médio de poros (Å) | Porcentagem aparente de metal (%) | Volume macroporoso* (cm ³ .g ⁻¹) | Volume total** (cm ³ .g ⁻¹) |
|---------------------|--|---|-----------------------------|-----------------------------------|---|--|
| Alumina | 173 | 0,30 | 64 | - | 0,16 | 0,46 |
| 1 ^a imp. | 145 | 0,25 | 64 | 7,30% | 0,16 | 0,41 |
| 2 ^a imp. | 136 | 0,21 | 62 | 13,30% | 0,14 | 0,35 |
| 3 ^a imp. | 120 | 0,18 | 60 | 21,37% | 0,16 | 0,34 |
| 4 ^a imp. | 111 | 0,17 | 62 | 25,50% | 0,11 | 0,28 |
| 5 ^a imp. | 105 | 0,16 | 60 | 28,78% | 0,11 | 0,27 |
| 6 ^a imp. | 98 | 0,15 | 60 | 30,06% | 0,09 | 0,24 |

Figura 12 – Evolução da área específica em função do número de impregnações.

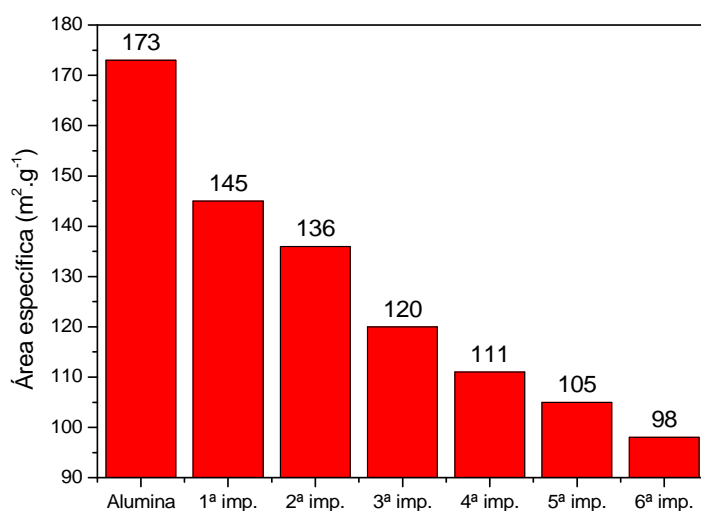


Figura 13 – Evolução da mesoporosidade em função do número de impregnações.

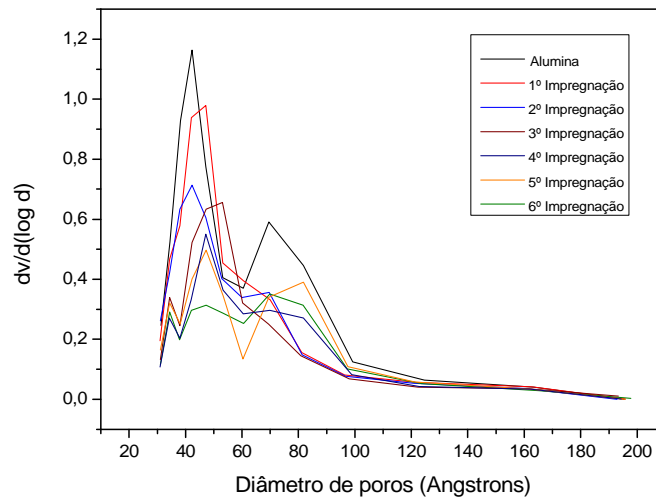


Figura 14 – Evolução do volume de mesoporos em função do número de impregnações.

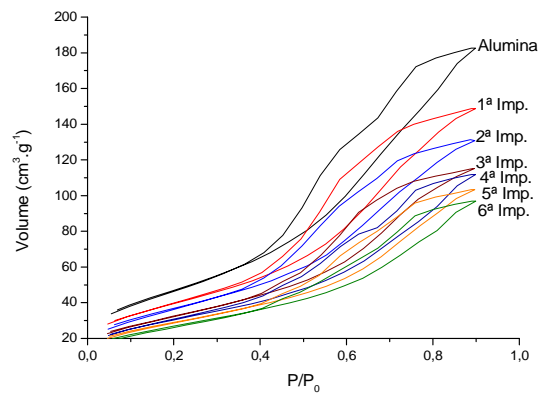


Figura 15 – Evolução da meso e macroporosidade em função do número de impregnações.

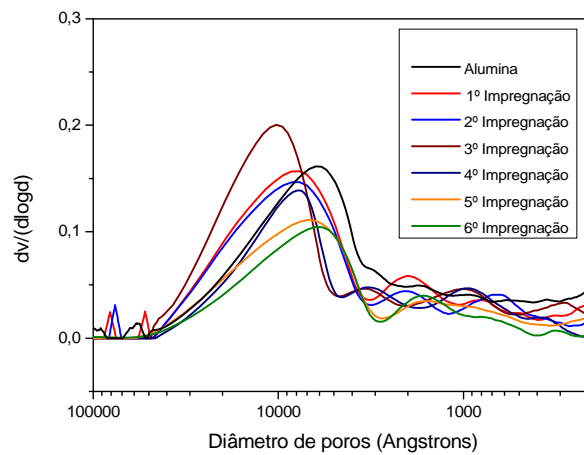


Tabela 2 - Evolução da área metálica durante a impregnação do Rutênio/Quimissorção de CO.

| Impregnações | Volume de CO quimissorvido (μL) | Área metálica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | Diâmetro médio de Partícula (Å) | Dispersão (%) |
|--------------|--|--|--|---------------|
| 1 | 509 | 4.39 | 77.7 | 17.17 |
| 2 | 676 | 7.05 | 87.93 | 15.2 |
| 3 | 939 | 8.74 | 100.54 | 13.3 |
| 4 | -- | -- | -- | -- |
| 5 | -- | -- | -- | -- |
| 6 | 1185 | 9.25 | 158.23 | 8.43 |

Figura 16 – Evolução do volume de quimissorção de CO em função do número de impregnações.

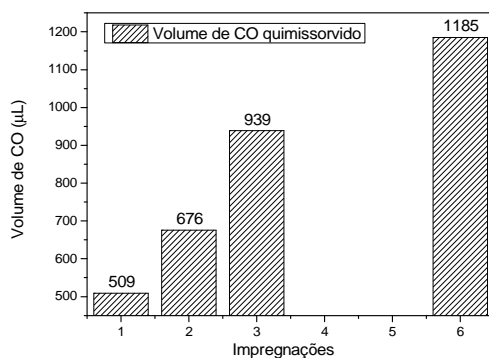


Figura 17 – Evolução da área metálica em função do número de impregnações.

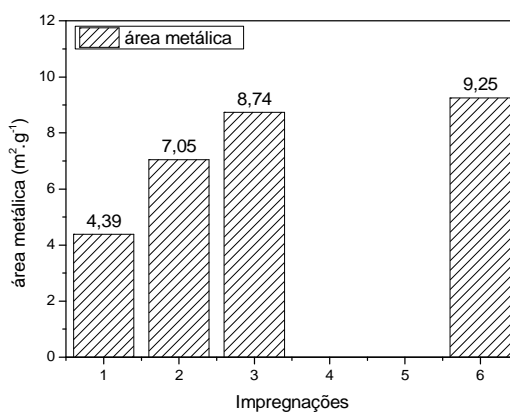


Figura 18 – Evolução do diâmetro de partícula metálica em função do número de impregnações.

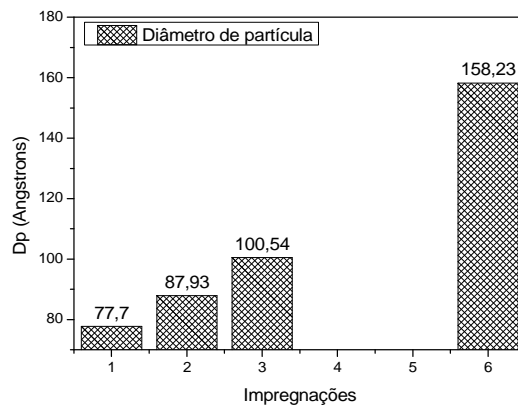
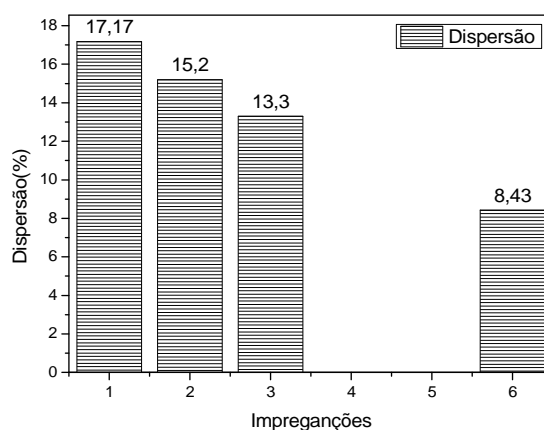


Figura 19 – Evolução da dispersão metálica em função do número de impregnações.



4.2. Suporte Alumina

Abaixo seguem os resultados e discussões pertinentes quanto às análises do suporte e seus precursores: Gibsita e Boehmita.

As Figuras 20, 21 e 22 apresentam os resultados da análise no Difratorômetro de Raios-X, confirmando as fases da alumina que cada precursor e o próprio suporte se constituem. Além disso, podemos perceber diferenças nos picos do DRX: a Gibsita usada (sintetizada muito bem, já que se mostrou altamente cristalizada) é a responsável por aumentar a cristalinidade do suporte final (seu espectro apresenta bandas mais largas, indicando arranjo amorfo de cristalites). Quanto mais cristalino o suporte final a porosidade é mais acentuada na faixa de micro e mesoporos, o que é mais interessante

para a dispersão metálica do catalisador (contribuindo para uma maior atividade catalítica).

Figura 20 – DRX para o "Catapal A" (precursor Boehmita calcinado).

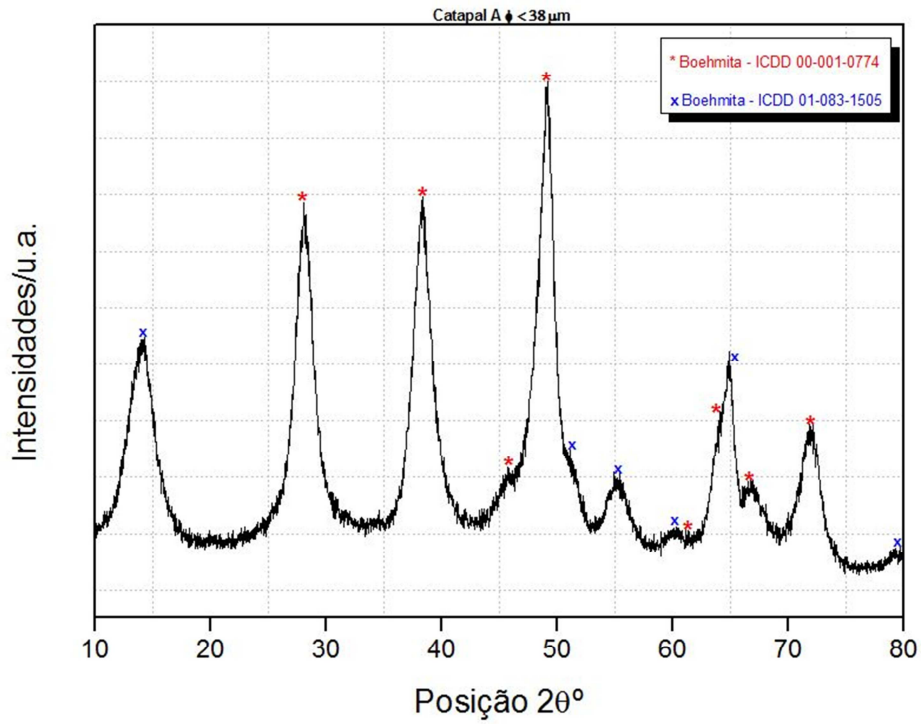


Figura 21 – DRX para o precursor Gibsita calcinado.

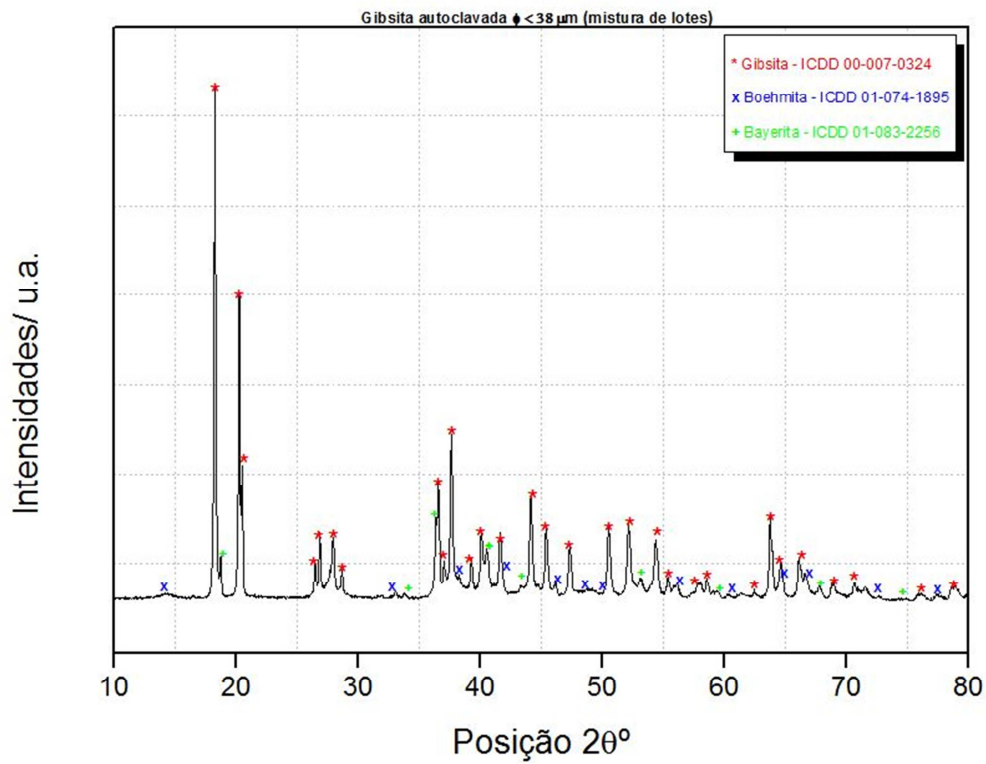


Figura 22 – DRX para o suporte calcinado.

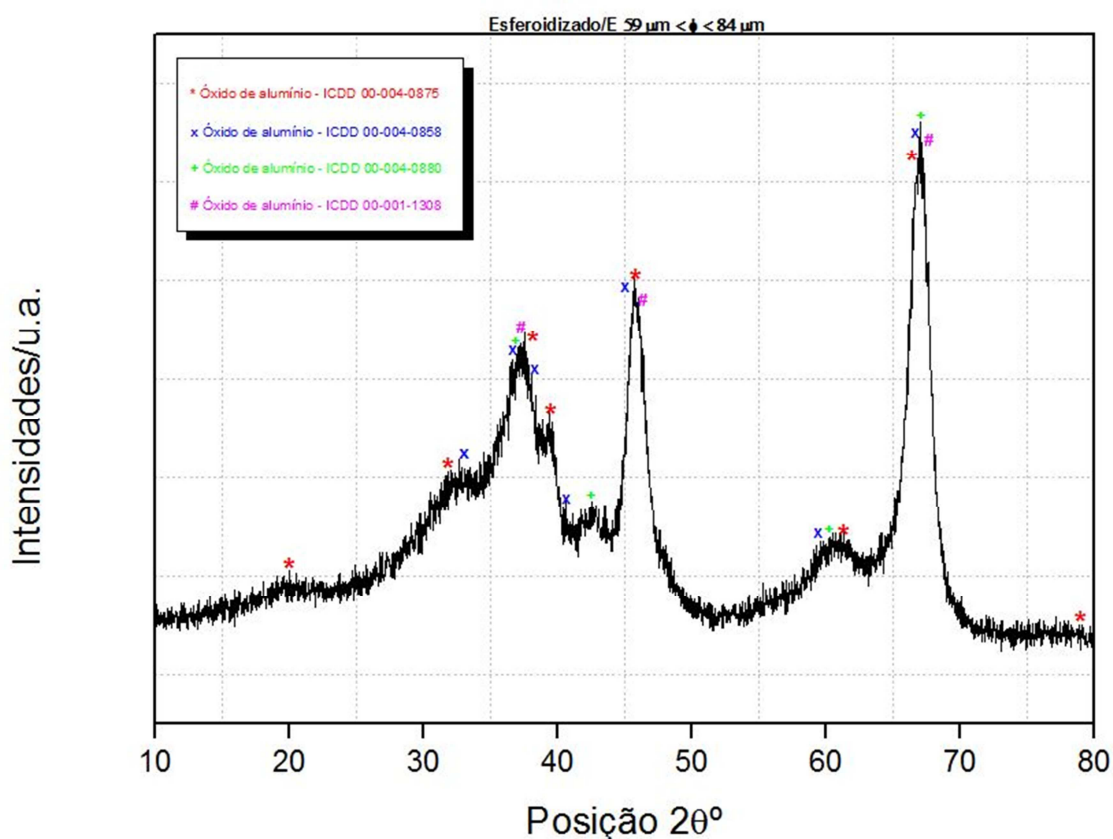


Tabela 3 - Dados de área superficial e volume poroso do suporte e seus precursores.

| Caracterizações Analitos | Área Superficial [m ² /g]; Raio poroso [Å] | Volume poroso (micro e mesoporos: BJH) [cm ³ /g] | Volume poroso total (micro, meso + macro poros) [cm ³ /g] |
|--|---|--|--|
| | <u>Gibsit</u> * | 123 m ² /g Médio: 28.1 Å | 0.213 cm ³ /g |
| <u>Boehmit</u> * | 226 m ² /g Médio: 34.7 Å | 0.415 cm ³ /g | Macroporos: não analisado |
| <u>Suporte alumina esferoides [59,84] μm</u> | 170 m ² /g Médio: 32.1 Å | 0.291 cm ³ /g | 0.291 cm ³ /g + 0.064 cm ³ /g Total: 0.355 cm ³ /g* |

*Granulometria inferior a 38 μm; * “Wet-point”: 0.352 cm³/g.

Como se observa acima, o “wet-point” e o valor total de porosidade para o suporte são muito próximos, evidenciando a precisão do primeiro processo (prático), e a vantagem em se realizar a impregnação pelo método incipiente, já que os poros são bem preenchidos sem muita perda de massa de solução impregnante.

A tabela a seguir mostra os valores obtidos na determinação do volume poroso experimentalmente do suporte utilizado nos catalisadores Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₃O₂.

Tabela 4 - Valores experimentais para o cálculo do "wet-point" do suporte Al₂O₃.

| Número da amostra | <u>Massa de suporte [g]</u> | <u>Volume de H₂O impregnado [mL]</u> | <u>Volume poroso [cm³/g]</u> |
|--------------------------|-----------------------------|---|---|
| 1 | 5.37811 | 1.910 | 0.355 |
| 2 | 5.41317 | 1.850 | 0.342 |
| 3 | 5.28645 | 1.845 | 0.349 |
| 4 | 5.22303 | 1.885 | 0.361 |
| 5 | 5.31678 | 1.870 | 0.352 |
| MÉDIA | = 5.31818 | = 1.872 | = 0.352 |

Como se pôde notar na Tabela 3, as propriedades texturais do suporte final são influenciadas pelas propriedades de seus precursores. Isso é intuitivo. Mesmo que, como mostrado no Capítulo anterior, para a moldagem do suporte, a Boehmita adicionada componha apenas 20% em massa da mistura final, ela atua diretamente alterando as características até morfológicas da Gibsita. Tal fato resulta em uma área superficial final tendo um valor médio entre as áreas dos seus precursores; tal padrão pode ser observado também para a porosidade.

Tendo-se feito as comparações acima, vale agora apresentar as caracterizações faltantes do suporte esferoidizado, as quais tem influência nas propriedades físico-químicas finais dos catalisadores.

Considerando a Figura 23, é possível notar que a faixa de macroporosidade se encontra em poros com diâmetro um pouco maior que 1000 angstroms. A distribuição na faixa de 200 a 100 angstroms engloba a mesoporosidade. Graficamente, isso representa, pela diferença dos valores da ordenada, um volume de macroporos aproximadamente 0.064 cm³/g.

Já na Figura 25 é apresentada a distribuição de resistência mecânica das partículas analisadas de suporte, a qual é satisfatória e sua influência no catalisador final será testada futuramente nos testes de performance do propulsor; o importante é ter em mente que a resistência do catalisador final é função da resistência do suporte. É imprescindível ressaltar também que o resultado médio de resistência apresentado em vermelho na Figura é válido, pois se percebe que a maior população de partículas se encontra justamente na faixa de 3 a 7N.

Figura 23 – Distribuição da porosidade do suporte alumina.

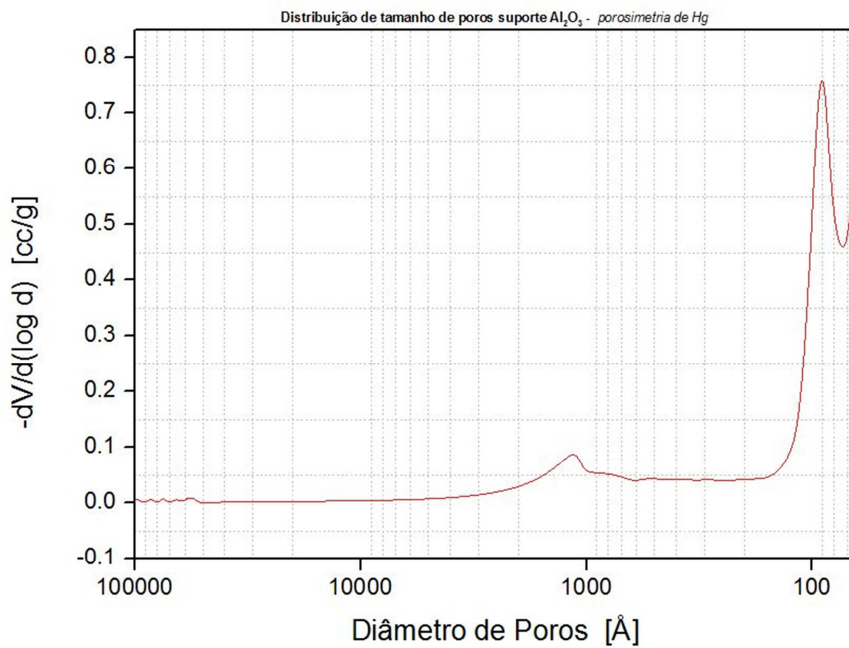
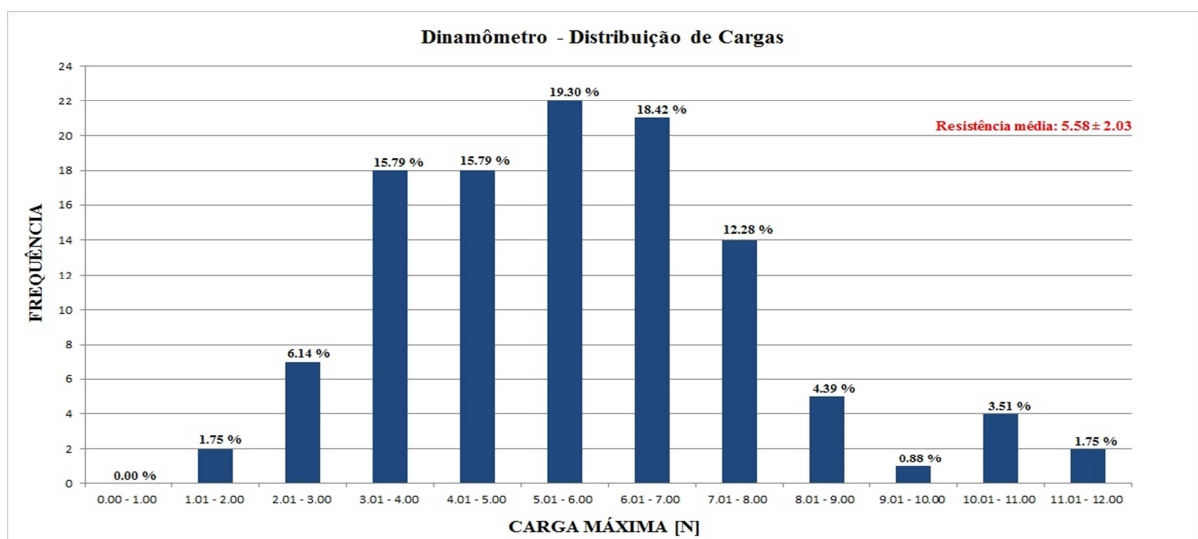


Figura 24 – Distribuição das cargas máximas (resistência) suportadas em Newtons por cada partícula de suporte.



Para se completar as caracterizações do suporte, também se determinou a densidade real do suporte (uma vez que o He também consegue preencher os vazios da amostra a ser analisada). Assim, analisou-se uma amostra de suporte alumina de esfericidade entre 59 e 84 μm , de massa 1.7954 gramas, obtendo-se uma densidade média de 3.0465 g/cm^3 .

A figura 25 apresenta o relatório de análise acima explicado.

Figura 25 – Dados experimentais fornecidos pelo Picnômetro de He da Quantachrome Ultrapyc.

| Run Data | | |
|----------|-------------|----------------|
| RUN | VOLUME (cc) | DENSITY (g/cc) |
| 1 | 0.5209 | 3.4468 |
| 2 | 0.5614 | 3.1979 |
| 3 | 0.5788 | 3.1017 |
| 4 | 0.5859 | 3.0645 |
| 5 | 0.5883 | 3.0519 |
| 6 | 0.5894 | 3.0460 |
| 7 | 0.5895 | 3.0457 |
| 8 | 0.5896 | 3.0452 |
| 9 | 0.5887 | 3.0498 |
| 10 | 0.5895 | 3.0458 |

4.3. Catalisador Ir-Ru/ Al_2O_3

Como já mencionado antes, os catalisadores produzidos no decorrer desse trabalho têm, assumindo a idealidade, 33% em massa em termos metálicos. Dito isso, é intuitivo se pensar que para cada grama de alumina a ser impregnada, 33% da massa total de catalisador obtido ($1.000 \text{ g} + M_{\text{metal}}$) representa a massa de metal inserida; assim temos:

$$0.33 = \frac{M_{\text{metal}}}{(1.000 + M_{\text{metal}})} \quad M_{\text{metal}} = 0.49254 \text{ g/g}_{\text{alumina}}$$

A finalidade era impregnar 45 gramas de alumina, dessa maneira a massa de metal a ser inserida é dada pela multiplicação:

$$M_{\text{metal}} = 45.000 \text{ g}_{\text{alumina}} \times 0.49254 \text{ g/g}_{\text{alumina}} \quad M_{\text{metal}} = 22.1643 \text{ g}$$

Como explorado no item 3.1.3. do Capítulo anterior, o catalisador bimetálico respeita uma proporção mássica entre seus metais constituintes, a partir da qual escreve-se:

$$M_{\text{Irídio}} = 0.6554 \times 22.1643 = 14.5226 \text{ g} ; \quad M_{\text{Rutênio}} = 0.3446 \times 22.1643 = 7.6378 \text{ g}$$

4.3.1. Preparação das soluções precursoras

Assim, por viabilidade prática, preparou-se 100,0 mL de solução precursora de Irídio e 50,0 mL de solução de Rutênio, dissolvendo-se respectivamente, as seguintes massas:

- 51.8422 g de sal de Irídio ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) a ~ 40.5 %m/m em termos do constituinte Ir; dissolveu-se então 21,82169 g de metal Irídio. Assim, a concentração da solução-mãe, em termos do metal, é $C_{\text{Ir}} = 0.21822 \text{ g/mL}$ (densidade = 1.33192 g/mL).
- 27.6700 g de sal de Rutênio (RuCl_3) a ~ 39 %m/m em termos do constituinte Ru; dissolveu-se então 10.2379 g de metal Rutênio. Assim, a concentração da solução-mãe, em termos do metal, é $C_{\text{Ru}} = 0.20476 \text{ g/mL}$ (densidade = 1.3433 g/mL).

Ambas as soluções precursoras devem apresentar 0.3N de acidez livre, a qual contribui para a solubilização dos sais. Para tal, foi utilizado HCl a 12.063 eq.L^{-1} com densidade de 1.19 Kg/L, procedendo-se a diluição do HCl diretamente nos Balões volumétricos:

- $12.063 \times V = 0.3 \times 50.0 \quad \longrightarrow V = 1.24 \text{ mL}$ (para a solução de Rutênio)
- $12.063 \times V = 0.3 \times 100.0 \quad \longrightarrow V = 2.49 \text{ mL}$ (para a solução de Irídio)

4.3.2. Preparação da solução impregnante

Toda a preparação foi realizada por gravimetria a fim de se aumentar a exatidão.

O intuito é impregnar 45,000 g de Al_2O_3 à $0,355 \text{ cm}^3/\text{g}$ de volume poroso. Portanto, pela equação (5) e (7), tem-se:

$$\text{VSI} = 45.000 \times 7 \times 0.355 = 111.825 \text{ mL} \longrightarrow \text{VSIreal} = 1.10 \times 111.825 \cong 120 \text{ mL}$$

$$\text{VSI para cada impregnação} = \text{VSI} / 7 = 15.975 \text{ mL}$$

A solução impregnante foi preparada misturando as soluções precursoras do item 4.3.1. Desse modo, seguem abaixo os cálculos para tal preparação:

Diluição: equação (9)

- $0.21822 \times V_{\text{Ir}} = 0.6554 \times 0.1982 \times 120 \longrightarrow V_{\text{Ir}} \cong 71.43 \text{ mL}$
- $0.21822 \times V_{\text{Ru}} = 0.3446 \times 0.1982 \times 120 \longrightarrow V_{\text{Ru}} \cong 40.03 \text{ mL}$

Considerando a solução precursora de Irídio, $d = 1.33192 \text{ g/cm}^3$, a solução precursora de Rutênio, $d = 1.3433 \text{ g/mL}$ e a equação (8), tem-se:

$$m_{\text{solução de Ir}} = 95.1390 \text{ g}$$

$$m_{\text{solução de Ru}} = 53.7723 \text{ g}$$

Portanto, para se completar 120 mL deve ser adicionado: $120 - (40.03 + 71.43) = 8.54 \text{ mL}$ de H_2O e HCl .

Acidez livre de 0.3 N

$$\begin{array}{l} 50.0 \text{ mL} \text{ ----- } 1.25 \text{ mL de HCl concentrado} \\ 8.54 \text{ mL} \text{ ----- } x \quad \longrightarrow \quad x = 0.210 \text{ mL} \end{array}$$

Pela equação (8) e usando $d_{\text{HCl}} = 1.19 \text{ g/cm}^3 \longrightarrow m_{\text{HCl}} = 0.1250 \text{ g}$

$$\text{Vágua} = 8.54 \text{ mL} - 0.105 \text{ mL} = 8.435 \text{ mL} \longrightarrow m_{\text{água}} \cong 8.435 \text{ g}$$

Tabela 5 - Massas para o preparo da solução impregnante do catalisador bimetálico.

| |
|--|
| <p>VALORES PESADOS:</p> <p>$m_{\text{solução de Ir}} = 95.1549 \text{ g}$</p> <p>$m_{\text{solução de Ru}} = 54.1117 \text{ g}$</p> <p>$m_{\text{HCl}} = 0.2618 \text{ g}$</p> <p>$m_{\text{água}} = 8.3147 \text{ g}$</p> |
|--|

4.3.3. Concentração e densidade da solução impregnante

Pela equação (8), calcula-se o volume total de mistura (solução impregnante final):

$$V = 8.3147 + \frac{0.2618}{1.19} + \frac{95.1549}{1.33192} + \frac{54.1117}{1.3433} = 120.26 \text{ mL}$$

Densidade

$$d = \frac{8.3147+0.2618+95.1549+ 54.1117}{120.26} = \mathbf{1.3125 \text{ g/cm}^3}$$

Concentração:

$$\frac{95.1549}{1.33192} \times 0.21822 = C \times 120.26$$

| |
|--|
| $C_{\text{Ir}} = 0.12964 \text{ g/mL}$ |
|--|

$$\frac{54.1117}{1.3433} \times 0.20476 = C \times 120.26$$

| |
|---------------------------------------|
| $C_{\text{Ir}} = 0.0686 \text{ g/mL}$ |
|---------------------------------------|

4.3.4. Acompanhamento das impregnações por gravimetria do catalisador Ir-Ru/Al₂O₃

Como já discutido, as etapas de impregnação foram realizadas por meio de gravimetria com o intuito de se obter resultados mais precisos. Pode-se ver na Tabela 6 abaixo, este catalisador apresentou um teor metálico muito próximo do esperado.

Tabela 6 - Análise Gravimétrica Ir-Ru/Al₂O₃.

| | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | 4 ^a | 5 ^a | 6 ^a | 7 ^a |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|
| Massa Al₂O₃ | 45.000 g | 44.6105 g | 44.4445 g | 44.3357 g | 44.1508 g | 43.9478 g | * <u>43.884</u> g |
| Massa Impregnação | 20.999 g | 20.724 g | 20.585 g | 20.769 g | 20.540 g | 20.333 g | 20.555 g |
| Massa metal | 3.1337 g | 6.5165 g | 9.5664 g | 12.7927 g | 16.1574 g | 19.1668 g | <u>22.22</u> g |
| Massa catalisador | 48.1337 g | 51.127 g | 54.0109 g | 57.1284 g | 60.3082 g | 63.1146 g | <u>66.104</u> g |
| % metal_{APARENTE} | 6.51 % | 12.47 % | 17.71 % | 22.20 % | 26.80 % | 30.13 % | <u>33.39</u> % |
| % metal_{TEÓRICA} | 6.57 % | 12.34 % | 17.43 % | 21.98 % | 26.10 % | 29.68 % | 33.00 % |

*A massa final de alumina é menor que 45g porque durante cada etapa foi retirada uma massa de catalisador para análise de área (BET).

**Os valores sublinhados são os finais para o catalisador.

4.3.5. Evolução das propriedades texturais

A seguir são apresentados tabelas e gráficos que permitem analisar e comparar a área superficial e porosidade do catalisador durante o processo de impregnação.

Tabela 7 - Acompanhamento das propriedades texturais do catalisador bimetálico.

| <u>Impregnações</u> | <u>Área específica</u> (m ² .g ⁻¹) | <u>Volume de Poros</u> (cm ³ .g ⁻¹) | <u>Diâmetro médio de poros</u> (Å) | <u>Porcentagem aparente de metal</u> (%) |
|---------------------------|--|---|------------------------------------|--|
| Alumina | 170 | 0.291 | 64 | - |
| 1^a imp. | 159 | 0.261 | 63 | 6.51 % |
| 2^a imp. | 149 | 0.237 | 62 | 12.47 % |
| 3^a imp. | 145 | 0.224 | 61 | 17.71 % |
| 4^a imp. | 123 | 0.190 | 61 | 22.20 % |
| 5^a imp. | 114 | 0.176 | 62 | 26.80 % |
| 6^a imp. | 112 | 0.167 | 60 | 30.13 % |
| 7^a imp. | 99 | 0.151 | 62 | 33.39 % |

Figura 26 – Evolução da área específica em função do número de impregnações.

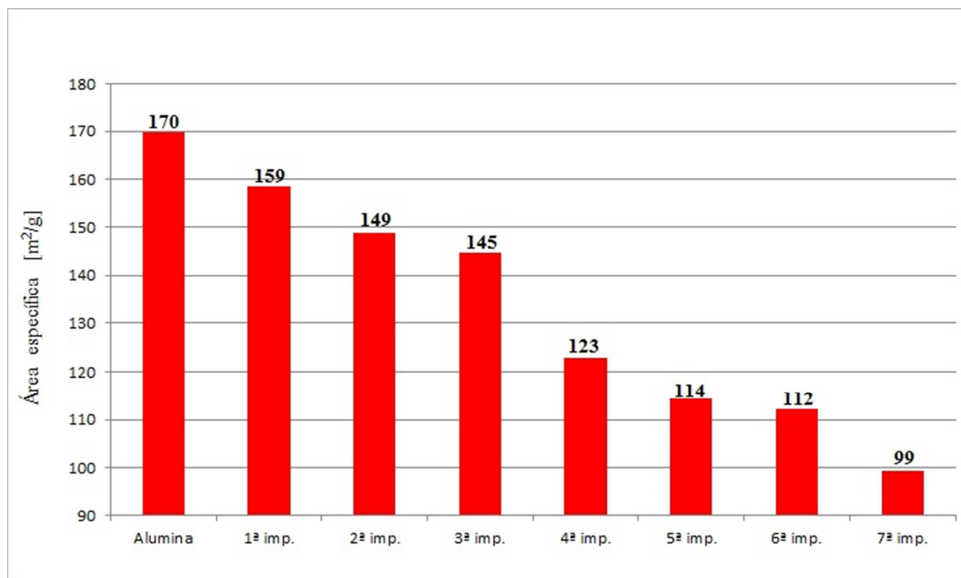
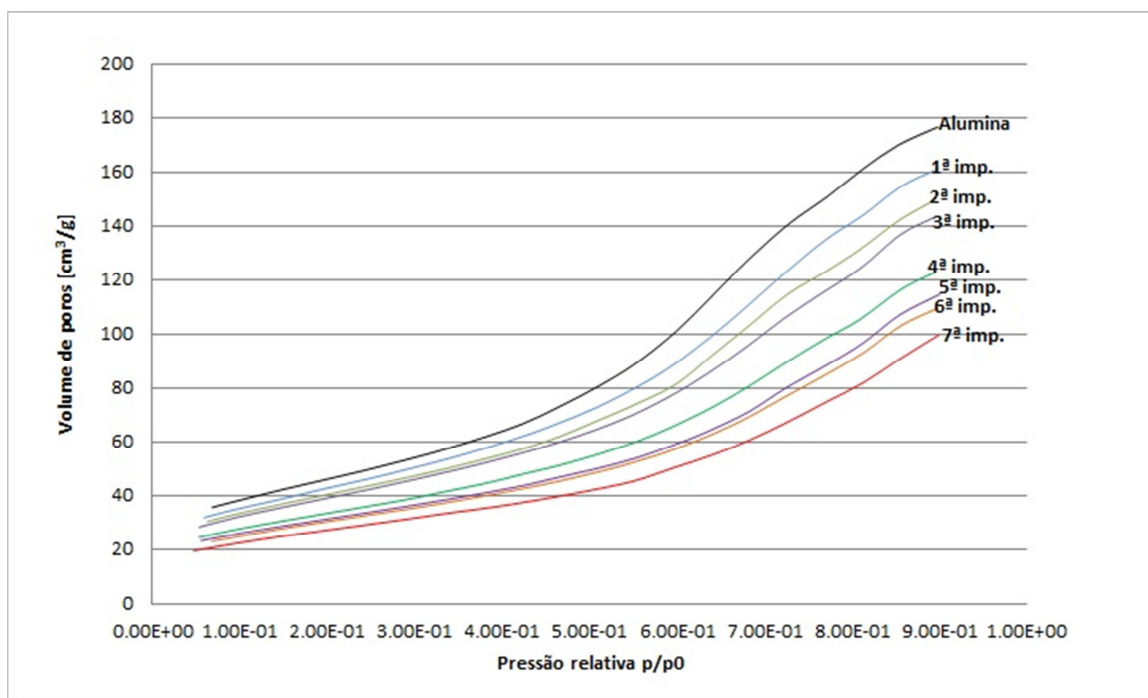


Figura 27 – Evolução do volume de mesoporos em função do número de impregnações.



4.4. Catalisador Ir/Al₂O₃

Serão apresentados os cálculos referentes ao preparo da solução impregnante de Iridio para seu catalisador metálico, visto que as etapas de impregnação e todas as caracterizações referentes a elas estão em andamento.

Vale ressaltar novamente que toda a preparação foi realizada por gravimetria a fim de se aumentar a exatidão.

4.4.1. Preparo da solução impregnante

O intuito é impregnar 4,000 g de Al₂O₃ à 0,355 cm³/g de volume poroso. Portanto, pela equação (5) e (7), tem-se:

$$VSI = 4.000 \times 7 \times 0.355 = 9.94 \text{ mL} \quad \longrightarrow \quad VSI_{\text{real}} = 1.10 \times 9.94 \cong 11 \text{ mL}$$

$$VSI \text{ para cada impregnação} = VSI / 7 = 1.42 \text{ mL}$$

A solução impregnante foi prepara diluindo-se a solução precursora de sal de Iridio do item 4.3.1. Desse modo, seguem abaixo os cálculos para tal preparação:

Diluição: equação (9)

$$0.21822 \times V_{\text{Ir}} = 11 \times 0.1982 \quad \longrightarrow \quad V_{\text{Ir}} \cong 10.0 \text{ mL}$$

Considerando a solução precursora de Iridio, $d = 1.33192 \text{ g/cm}^3$ e a equação (8), tem-se:

$$m_{\text{solução-mãe}} = 13.3060 \text{ g}$$

Portanto, para se completar 11 mL deve ser adicionado 1 mL de H₂O e HCl.

Acidez livre de 0.3 N

$$\begin{array}{l} 50.0 \text{ mL} \text{ ----- } 1.25 \text{ mL de HCl concentrado} \\ 1.0 \text{ mL} \text{ ----- } x \quad \longrightarrow \quad x = 0.025 \text{ mL} \end{array}$$

$$\text{Pela equação (8) e usando } d_{\text{HCl}} = 1.19 \text{ g/cm}^3 \quad \longrightarrow \quad m_{\text{HCl}} = 0.0298 \text{ g}$$

$$\text{Vágua} = 1 \text{ mL} - 0.025 \text{ mL} = 0.975 \text{ mL} \quad \longrightarrow \quad m_{\text{água}} \cong 0.975 \text{ g}$$

Tabela 8 - Massas para o preparo da solução impregnante do catalisador Ir/Al₂O₃.

| |
|---|
| <p>VALORES PESADOS:</p> <p>$m_{\text{solução-mãe}} = 13.3081 \text{ g}$</p> <p>$m_{\text{HCl}} = 0.0404 \text{ g}$</p> <p>$m_{\text{água}} = 0.9583 \text{ g}$</p> |
|---|

4.4.2. Concentração e densidade da solução impregnante

Pela equação (8), calcula-se o volume total de mistura (solução impregnante final):

$$V = 0.9563 + \frac{0.0404}{1.19} + \frac{13.3081}{1.33192} = 10.9834 \text{ mL}$$

Densidade

$$d = \frac{0.9583+0.0404+13.3081}{10.9842} = \mathbf{1.3025 \text{ g/cm}^3}$$

Concentração:

$$\frac{13.3081}{1.33192} \times 0.21822 = C \times 10.9842$$

| |
|---------------------------------|
| $C_{Ir} = 0.19851 \text{ g/mL}$ |
|---------------------------------|

Os resultados da evolução da área específica com as impregnações que se sucedem estão sendo colhidos e serão apresentados em trabalhos futuros.

5. CONCLUSÃO

A preparação dos catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ serão úteis para o desenvolvimento das atividades futuras previstas no plano de trabalho deste projeto de Iniciação Científica: realização de testes catalíticos; avaliação e comparação dos resultados de outros catalisadores obtidos.

O método de impregnação por gravimetria utilizando sete impregnações se mostrou muito eficiente, gerando um teor metálico próximo ao esperado.

O ataque ácido aos catalisadores devido ao ácido clorídrico, estudado em trabalhos de Iniciação anteriores, não ocorreu, já que a acidez livre 0.3 eq/L nas soluções impregnantes é considerada ótima.

Com o término da produção destes catalisadores e dos lotes do catalisador monometálico de Rutênio produzidos anteriormente, é possível realizar o carregamento dos propulsores de 5N e 400N.

Trabalhos futuros

- i. Caracterizações químicas do catalisador Ir-Ru/Al₂O₃;
- ii. Término da preparação e caracterização completa do monometálico Ir/Al₂O₃;
- iii. Realização de testes de desempenho catalítico;
- iv. Elaboração de publicações relativas a resultados obtidos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Armstrong, W. et. al. *Patente N° 64-371879*. USA, 1978.
- FIGUEIREDO, J., RIBEIRO, F. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste, 1989.
- JOFRE, J. Dissertação de Mestrado. *Catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ Aplicados em Sistemas Propulsivos*. Lorena: EEL/USP, 2008.
- Kappenstein, C. et. al. *Propulsion and catalysis—historical survey, up-to-date overview, and current challenges*. International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion, 2010. Págs: 413 - 416.
- Maria de Oliveira, F., Azevedo Soares, L., Jofre, J., Soares Neto, T. G. *Desenvolvimento de metodologia para determinação do teor de Ru em catalisadores Ru/Al₂O₃*. Cachoeira Paulista, 2015.
- Maurel, R., Menezo, J., Barrault, J. *Decomposition of hydrazine by group VIII and group Ib metals* (Vol. 70). Phys.-Chim. Biol, 1973.
- OBERLANDER, R. *Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties*. New York: Academic Press, 1984.
- QI, L. et. al. *Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom, 2004.
- Soares Neto, T. G. Tese de Doutorado. *Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para Decomposição de Hidrazina*. Campinas: Unicamp, 1998.
- Soares Neto, T. G. *Emprego de Catalisador de Irídio e Rutênio Suportados em Al₂O₃ em Sistema Propulsivo*. Cachoeira Paulista: LABCP - Laboratório de Combustão e Propulsão/INPE, 2016.
- Soares Neto, T. G. et. al. *Applied Catalysis A. Textural properties evolution of Ir and Ru supported on alumina*. Noruega: ELSEVIER, 2003.
- Tanaka, L. et. al. *Síntese e Caracterização de Aluminas para Aplicação como Suporte de Catalisador*. Cachoeira Paulista: LABCP/INPE; Lorena: EEL/USP, 2004.