



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ru/Al₂O₃ - INFLUÊNCIA DO CLORO

RELATÓRIO PARCIAL DO PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Larissa Azevedo Soares (FAENQUIL, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: larissa.so@hotmail.com

Dr. Turíbio Gomes Soares Neto (LCP/CTE/INPE, Orientador)
E-mail: turibio@lcp.inpe.br

COLABORADORES

Eng. Jorge Benedito Freire Jofre

Julho de 2006

FOLHA DE APROVAÇÃO

A meus pais,
LEOPOLDO A. C. SOARES FILHO e
VALÉRIA H. DA SILVA A. SOARES,
e as minhas irmãs
LOUISE e LISANDRA

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa da vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro de dois anos de bolsa de iniciação científica.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

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

Aos professores do INPE pelo conhecimento compartilhado.

Ao orientador Prof. Dr. Turíbio Gomes Soares Neto pelo conhecimento passado, e pela orientação e apoio na realização deste trabalho e principalmente pela pessoa especial que demonstrou ser.

Ao Eng. Jorge Benedito Freire Jofre pela orientação, apoio na realização deste trabalho.

À minha família por sempre acreditarem na importância do estudo e pela força que sempre me deram nas horas difíceis.

RESUMO

O presente trabalho foi iniciado no final de abril do corrente ano e tem como objetivo um conjunto de estudos: determinar as condições ideais de temperatura e tempo de redução na preparação de catalisadores Ru/Al₂O₃; otimizar a quantificação dos sítios metálicos desses catalisadores; caracterizar os catalisadores através de técnicas de RTP (Redução à Temperatura Programada), Análise Química, Volumetria de Gases (medidas de área específica total, área metálica, volume de micro e mesoporos), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) e Porosimetria de mercúrio; e verificar a atividade de tais materiais na reação de hidrogenação do benzeno. Num primeiro momento buscaram-se na literatura livros e artigos para melhor interação com o assunto de catálise e desenvolveram-se algumas atividades experimentais como a determinação da concentração de rutênio da solução precursora clorada e a peneiração do suporte de alumina em várias granulometrias.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF RU/AL₂O₃ CATALYSTS - INFLUENCE OF CHLORINE

ABSTRACT

The present work was initiated in the end of April in the current year and it has as objective a set of studies: to determine the ideal conditions of reduction temperature and time in the preparation of Ru/Al₂O₃ catalysts; to optimize the quantification of the metallic sites of these catalysts; to characterize the catalysts through TPR techniques (Temperature Programmed Reduction), Chemical Analysis, Gas Volumetry (measured of total specific surface area, metallic surface area, volume of micron and mesopores), Scanning Electronic Microscopy, Transmission Electronic Microscopy and Porosimetry of mercury and to verify the activity of such materials in the benzene hydrogenation reaction. At this moment books and articles for better interaction with the catalysis subject had searched in literature and had been developed some experimental activities as the determination of the ruthenium concentration of the chlorinated precursory solution and the winnowing of the alumina support in some sizes.

SUMÁRIO

	PÁG.
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE SÍMBOLOS	9
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	10
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	11
1.1 - Considerações Iniciais.....	11
1.2 - Estudos e Objetivos.....	12
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS	14
2.1 - Revisão Bibliográfica.....	14
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	18
3.1 - Preparação dos Catalisadores	18
3.1.1 - O Suporte	18
3.1.2 - As soluções Precursoras	19
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO.....	25
CAPÍTULO 5 - ATIVIDADES COMPLEMENTARES	26
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Componentes de um Sistema Micropropulsivo.....	12
FIGURA 1.2 - Representação esquemática do propulsor de 5N fabricado pela empresa Fibraforte.....	13
FIGURA 3.1 - Dispositivo experimental para a determinação do teor de cloro da solução de $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{HCl}$	21
FIGURA 3.2 - Gráfico da variação da temperatura em relação ao tempo.....	24
FIGURA 5.1 - Software do Absorção Atômica na análise de sódio.....	28

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Granulometria e massa do suporte.....	20
TABELA 5.1 - Resultado das análises de sódio.....	28

LISTA DE SÍMBOLOS

g - Gramas

L - Litro

N - Normal(medida de concentração)

E - 10(exponencial)

d - Densidade

M - Massa

v - Volume

min - Minuto

φ - Diâmetro de partículas

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- LCP - Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
- RTP - Redução à Temperatura Programada
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Iniciais

Catalisadores Ru/Al₂O₃

Catalisadores Ru/Al₂O₃ podem ser utilizados em sistemas micropropulsivos de satélites para ajuste e circularização da órbita e em boosters. Estes catalisadores decompõem a hidrazina gerando gases quentes como H₂, N₂ e NH₃. Tais catalisadores também são empregados em outros sistemas geradores de gases e, tem-se como exemplo, o sistema de emergência de submarinos em emergência, em substituição ao sistema convencional a ar comprimido, com um grande ganho de eficiência e rapidez de resposta. Nestes sistemas, onde é requerido o emprego de uma maior quantidade de catalisador, o Ru apresenta vantagens em relação ao Ir tradicionalmente utilizado. Ele é bem mais barato e possui também uma excelente atividade na reação de decomposição da hidrazina (Soares Neto, 1998, Soares et al. 2003A,B e 2005).

Um sistema micropropulsivo é composto por um reservatório, onde é armazenados um gás pressurizante (He) e o monopropelente hidrazina, tubulações, eletroválvula, e o corpo do micropropulsor. Este dispositivo é mostrado esquematicamente a seguir nas FIGURAS 1.1 e 1.2.

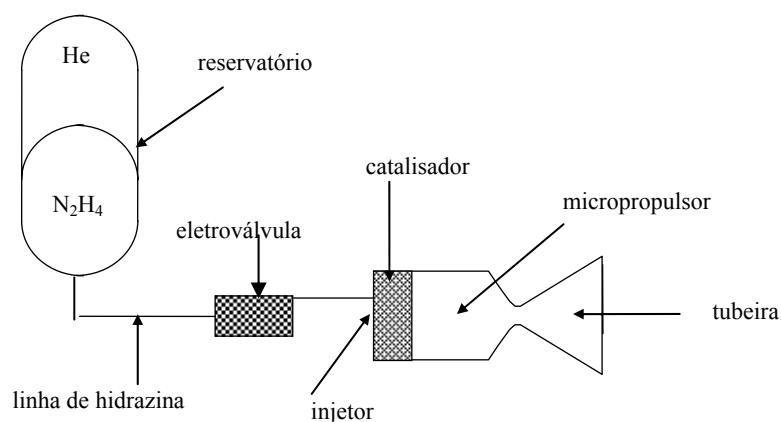


FIGURA 1.1 - Componentes de um Sistema Micropropulsivo.

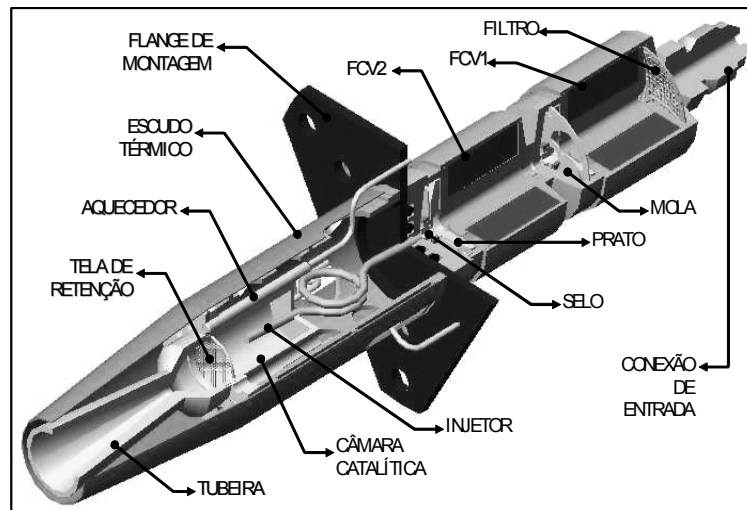


FIGURA 1.2 - Representação esquemática do propulsor de 5N fabricado pela empresa Fibraforte.

Problema da descloração:

Foi observado em vários estudos na literatura que quando se preparam catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de precursores metálicos clorados, o cloro residual pode estar associado ao rutênio e bloquear a quimissorção de CO e H_2 quando se utilizam tais gases para quantificar os sítios metálicos superficiais. Por este motivo, torna-se necessário a descloração dos catalisadores através de tratamento térmico de redução com H_2 . Tal processo de retirada do cloro pode ser realizado com tempos de redução variáveis e temperaturas de até 900K . Ainda assim, se necessário, uma lavagem do catalisador com uma solução diluída da amônia pode remover totalmente o cloro residual. CO e H_2 são os gases normalmente utilizados para quantificar os sítios metálicos na superfície do catalisador.

1.2 – Estudos e Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo um conjunto de estudos que são relacionados a seguir:

- Preparar e caracterizar catalisadores Ru/Al₂O₃ com baixos teores metálicos a partir de precursores metálicos clorados e não clorados. Tais catalisadores serão preparados empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada no LCP/INPE;
- Determinar as condições ideais de temperatura e tempo para a redução dos catalisadores;
- Otimizar as condições ideais para quantificar os sítios metálicos;
- Determinar a atividade dos catalisadores através da medida de frequência de rotação na reação de hidrogenação do benzeno.

A interpretação e a discussão dos resultados, comparadas com aqueles já divulgados na literatura, permitirão formular as conclusões para este trabalho, notadamente quanto à determinação das condições ideais de temperatura e tempo para a redução dos catalisadores e otimização na quantificação dos sítios metálicos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Inicialmente foi realizado um estudo a fim de se familiarizar com o assunto de catálise já 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 referência pode-se citar **(IBP, 1984; Figueiredo e Ribeiro, 1987)**.

2.1 - Revisão Bibliográfica

Existem várias referências na literatura sobre a preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃. Neste primeiro relatório parcial citaremos algumas delas que julgamos importante nesta primeira fase do trabalho de Iniciação Científica. A seguir são destacados alguns trabalhos onde se procurou citar as informações mais importantes.

Narita *et al.* (1987) prepararam catalisadores de Ru/Al₂O₃ contendo 10,8% em massa de Ru pelo método de impregnação úmida usando uma solução ácida de RuCl₃ (RuCl₃ · 3H₂O) como precursor metálico. A caracterização dos catalisadores foi efetuada através das técnicas de quimissorção de CO e H₂ pelo método de pulso dinâmico, quimissorção de O₂, RTP (redução à temperatura programada) e Fluorescência de Raios-X. Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio entre 600 à 900K por diferentes períodos, com a finalidade de investigar a influência do tempo de redução nas propriedades catalíticas. O estudo da interferência do cloro no catalisador suportado com alumina (60-200 mesh) foi comparado com estudos realizados anteriormente com os suportados em SiO₂. Foi verificado em catalisadores Ru/Al₂O₃ que quando a temperatura de redução é aumentada à 900K, o cloro associado às partículas de Ru da superfície é removido fazendo com que a adsorção de CO (CO/Ru) e hidrogênio (H/Ru) sejam quase iguais, porém é importante ressaltar que a adsorção de CO aumenta por um fator de dois, e que, a diminuição na concentração do íon cloro foi muito maior do que este fator de dois, mostrando que uma quantidade de cloro ainda permanece no suporte. Isto está em contraste aos estudos similares em Ru/SiO₂ em que a maioria do cloro é eliminada depois da redução em H₂ à 900K. Quando o catalisador foi lavado com uma solução diluída da amônia observa-se, por medidas de fluorescência de Raios-X, que

todo o cloro é removido. Pode-se então notar que as seguintes conclusões emergem deste estudo. Os íons residuais do cloreto envenenam a quimissorção do CO e do H₂ em Ru/Al₂O₃; uma fração significativa do cloreto é ligada ao suporte; e as temperaturas da redução de 900K são requeridas eliminar completamente o cloro do suporte.

Lu e Tatarchuk (1987) prepararam catalisadores de Ru/Al₂O₃, por impregnação incipiente do suporte com RuCl₃ e por decomposição de Ru(CO)₁₂ em fase vapor. Os autores estudaram os efeitos de átomos de cloro, pré-adsorvidos sobre os catalisadores de Ru/Al₂O₃, nas propriedades de quimissorção de H₂. Segundo os autores, a eletronegatividade dos átomos de cloro parece diminuir a densidade eletrônica local na superfície dos átomos de rutênio, criando uma alta energia de adsorção para o hidrogênio (aproximadamente 16kcal/mol), o que diminui a quantidade de hidrogênio quimissorvido, à temperatura ambiente. O comportamento de uma quimissorção ativada de H₂ foi observado apenas para catalisadores preparados a partir de RuCl₃, indicando que uma quantidade significativa de cloro é retida na superfície das amostras secadas, calcinadas e reduzidas sob fluxo de hidrogenação a 673K. A adição de cloro ao catalisador preparado com Ru(CO)₁₂ também produziu um aumento na energia de ativação para a adsorção de H₂ (bem como o envenenamento de sítios), minimizada quando a adsorção é ativada a 100°C. A partir dessas observações, os autores concluíram que as medidas de quimissorção de H₂ realizadas à temperatura ambiente podem conduzir a valores de áreas metálicas específicas significativamente subestimadas, recomendando que as medidas sejam realizadas na temperatura de 100°C.

Miethe Schwarz (1989) empregaram métodos de impregnação úmida e seca na preparação de catalisadores Ru/Al₂O₃. Os precursores metálicos utilizados foram nitrosilnitrato de Ru, RuCl₃, espécies cloradas de Ru(III)/Ru(IV) ou mistura de complexos Hidrazina-Ru(II). Os autores estavam interessados em determinar os efeitos do cloro residual sobre o comportamento catalítico desses materiais, na reação de hidrogenação do CO. Anteriormente, **Narita et al. (1987)** já haviam constatado que os íons cloro migravam sobre a superfície do catalisador durante a redução (para um catalisador 10,8% Ru/Al₂O₃ e, cerca de 50% de cloro é incorporado à alumina). Tal constatação foi totalmente contrária ao caso de Ru/SiO₂, onde todo o cloro pôde ser removido pelo aumento de temperatura de redução, tem sido proposto pelos autores que o cloro associado ao rutênio bloqueia a quimissorção de CO, tornando os sítios

potenciais para a hidrogenação inacessíveis. Anteriormente, os resultados obtidos por **Blanchard e Charcosset (1982)** já haviam sugerido que a presença de cloro é uma indicação da redução incompleta de Ru^{+3} a Ru^0 , enquanto que **Chen e While (1984)** demonstram que a presença de íons Cl^- afeta a força de ligação C-O e, conseqüentemente, a reatividade da molécula de CO.

Mazzieri et al. (2002) prepararam catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pelo método de impregnação úmida usando uma solução ácida de RuCl_3 como precursor metálico na concentração adequada para obter os catalisadores com 5% de Ru. A caracterização foi feita através das técnicas de quimissorção de H_2 , RTP (redução à temperatura programada) e XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X). Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio a 400°C por diferentes períodos, com a finalidade de investigar a influência do tempo de redução nas propriedades catalíticas. Foi verificado que a dispersão metálica medida por quimissorção do hidrogênio não muda quando o tempo da redução é aumentado de 3 a 6 horas, sendo aproximadamente de 10%. Por XPS, foi visto que a maioria das espécies eletro-deficientes requer mais de 3 horas para serem eliminados completamente. As amostras reduzidas por 6 horas não apresentaram picos correspondentes aos maiores estados de oxidação do Ru, indicando que esta última espécie é mais facilmente reduzida que as espécies menos eletro-deficientes. A relação atômica superficial de $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{\delta+}$ para o catalisador reduzido durante 3 horas é 0.8 e, para o catalisador reduzido durante 6 horas é 4.2, mostrando que a razão atômica $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{\delta+}$ aumenta com o tempo de redução, entretanto, nem todo rutênio é reduzido, porque uma porcentagem pequena de $\text{Ru}^{\delta+}$ permanece. Assim, pode-se concluir que o aumento do tempo de redução de 3 para 6 horas é importante tanto para a redução do rutênio como para a eliminação do cloro de catalisadores preparados com cloreto de rutênio como o precursor metálico. Isto pode também influenciar na atividade e na seletividade dos catalisadores resultantes.

Mazzieri et al. (2003) Prepararam catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 4% em massa de Ru. O precursor metálico utilizado foi o RuCl_3 e, o método empregado foi o da impregnação incipiente. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de quimissorção de H_2 , redução a temperatura programada, FTIR e XPS. Após a impregnação os catalisadores foram divididos em cinco lotes e cada um foi submetido a um tratamento térmico diferente, como calcinação a $500^\circ\text{C}/3$ h, calcinação a $500^\circ\text{C}/3$ h

seguido de lavagem com solução NH_4OH , redução a $400^\circ\text{C}/6$ h, calcinação a $500^\circ\text{C}/3$ h seguido de redução a $400^\circ\text{C}/6$ h e calcinação a $500^\circ\text{C}/6$ h seguido de lavagem com solução de NH_4OH e posterior redução a $400^\circ\text{C}/6$ h. Observou-se um decréscimo na razão atômica Cl/Al após calcinação seguida ou não de redução, e este decréscimo foi maior ainda após lavagem com solução de amônia. A etapa de redução foi mais efetiva na eliminação do cloro quando comparada com a calcinação, mas apesar disto, o cloro não foi completamente eliminado em nenhum dos lotes. Os catalisadores calcinados apresentam dispersões cerca de 4 vezes menores que os catalisadores reduzidos. Como conseqüências dos diferentes tratamentos térmicos após a impregnação, várias espécies de Ru com diferentes estados de oxidação aparecem nos catalisadores: Ru^0 , RuCl_3 , óxidos e oxicloretos de Ru. O tratamento que consistiu de calcinação, lavagem com amônia seguida de redução foi mais eficaz na obtenção da espécie Ru^0 quando comparado com os outros tratamentos térmicos apresentados neste trabalho, mas mesmo assim ainda foi encontrada uma grande quantidade de oxicloretos de Ru.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo será apresentado o trabalho experimental já realizado que tem como finalidade alcançar os objetivos propostos no Capítulo 1.

3.1 – Preparação dos Catalisadores

A preparação de catalisadores foi durante muitos anos considerada uma arte restrita aos alquimistas. Contudo, a partir do século passado, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje um ramo da ciência (**Figueiredo e Ribeiro, 1987**).

A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias que vai desde a seleção e peneiramento do suporte à escolha dos precursores metálicos e métodos de impregnação.

3.1.1 – O Suporte

O suporte utilizado foi uma alumina em pó originário do lote Al01E preparado pela equipe do LCP. Alumina em pó, apresenta uma granulometria: com $\phi < 0,50$ mm.

Utilizou-se 6 peneiras a fim de separar o lote inicial de alumina em várias granulometrias. As peneiras utilizadas foram:

Peneira1 - $\phi = 0,42$ mm

Peneira2 - $\phi = 0,35$ mm

Peneira3 - $\phi = 0,297$ mm

Peneira4 - $\phi = 0,250$ mm

Peneira5 - $\phi = 0,177$ mm

Peneira6 - $\phi = 0,149$ mm

Previamente, deixaram-se as peneiras no ultra-som por cerca de 30 min imersas em meio de água e detergente neutro e, posteriormente esta água foi trocada por outra também com detergente neutro e deixada por mais 30 min. Após este procedimento as peneiras foram enxaguadas e colocadas novamente no ultra-som com apenas água e esta trocada por mais três vezes num período de vinte minutos por vez. Em seguida, as

peneiras foram enxaguadas com água destilada e deixadas secar em ambiente levemente aquecido no laboratório (em cima da estufa).

Para peneirar a alumina foi utilizado o Vibrador de Peneiras, marca PRODUTEST, montado com as peneiras anteriormente citadas. O tempo de peneiramento foi de aproximadamente 1h. As massas do suporte obtidas nas diferentes granulometrias são apresentadas na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 – Granulometria e massa do suporte.

<i>Granulometria(mm)</i>	<i>Massa(g)</i>
$0,42 < \varphi < 0,50$	15,00
$0,35 < \varphi < 0,42$	4,13
$0,297 < \varphi < 0,35$	6,21
$0,250 < \varphi < 0,297$	5,23
$0,177 < \varphi < 0,250$	7,13
$0,149 < \varphi < 0,177$	2,90
$\varphi < 0,149$	20,61

Onde φ é o diâmetro das partículas do suporte

3.1.2 – As soluções Precursoras

A solução precursora de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot 0.5\text{N HCl}$) foi preparada por diluição de uma solução aquosa inicial de $\text{RuCl}_3(\text{LCP/INPE})$, contendo $172,3\text{g}_{\text{Ru}}/\text{l}$, em água destilada. Para a confirmação do teor de Ru e de HCl na solução precursora inicial foi utilizado o dispositivo experimental mostrado na FIGURA 3.1.

O processo consiste em colocar-se um volume conhecido da solução precursora em uma célula de quartzo, a qual será introduzida no interior de um forno tubular. Após purga sob fluxo de hélio, a solução será submetida a um tratamento sob corrente de hidrogênio, aquecendo-se lentamente o sistema até 300°C e mantendo-se então esta temperatura por 3 horas. O gás efluente do forno é borbulhado em um volume conhecido de água destilada contida em um recipiente. Desta forma, o cloro carregado pelo hidrogênio fica retido pela água. Ao final de tal tratamento, o teor de cloro é medido por condutimetria, através de um condutímetro equipado com uma célula

condutivimétrica de platina e, o resultado sendo comparado com uma curva de calibração. O cloro recolhido e retido corresponderá tanto àquele oriundo do RuCl_3 quanto àquele proveniente da acidez livre da solução ($x \text{ HCl}$). O rutênio metálico será pesado, obtendo-se assim a concentração da solução precursora (C_{Ru}), em grama de Ru por litro de solução (g_{Ru}/l). Com o valor do teor de rutênio e de cloro na solução, será possível então se determinar a acidez livre ($x \text{ HCl}$) da mesma. Seguindo então este processo tem-se uma nova solução com Cl^- .

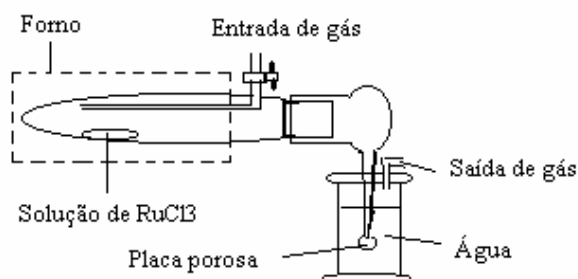


FIGURA 3.1 - Dispositivo experimental para a determinação do teor de cloro da solução de $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{ HCl}$

Cálculos baseados na concentração teórica:

A partir de uma solução de $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{ HCl}$ com 172g Ru/L e x igual a 0,5N HCl e, tomando-se uma alíquota de 1ml tem-se:

$$0,172\text{gRu} \times 0,5\text{N HCl}$$



Logo, pode-se estimar, através dos seguintes cálculos, a massa de Cl proveniente do RuCl_3 contida na amostra:

$$\text{Ru}^0 = 101,07\text{g/mol}$$

$$0,172\text{g Ru} \leftrightarrow x \text{ mol}$$

$$101,07\text{g Ru} \leftrightarrow 1\text{mol}$$

Obtem-se:

$$x = 1,702\text{E-}3 \text{ mol de Ru}$$

Sabendo-se que a quantidade molar do Cl é três vezes maior do que a do Ru, e realizando-se mais alguns cálculos, obtêm-se a massa de cloro correspondente que é 0,1813g.

$$35,5 \text{ g} \leftrightarrow 1 \text{ mol}$$

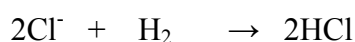
$$y \text{ g} \leftrightarrow 3 \times 1,702\text{E-}3$$

logo,

$$y = 0,1813 \text{ g de Cl}$$

Como o cloro recolhido e retido corresponde tanto àquele oriundo do RuCl_3 quanto àquele proveniente da acidez livre da solução ($x \text{ HCl}$) e, tendo a normalidade de $0,0005\text{N}$ proveniente do HCl na amostra diluída em $1\text{L}(N_1)$ de água destilada e uma normalidade z de cloro proveniente da solução do sal RuCl_3 (N_2), pode-se calcular a normalidade final ($N_f = N_1 + N_2$).

Calculando z :



$$0,1813\text{g}$$

$$36,5\text{g HCl} \leftrightarrow 1 \text{ mol HCl}$$

$$0,1813\text{g HCl} \leftrightarrow z \text{ HCl}$$

calculando,

$$z = 4,97\text{E-}3 \text{ mol}$$

Logo, a normalidade final (N_f) da solução será:

$$N_f = N_1 + N_2$$

$$N_f = 0,0005 + 0,00497$$

Ou seja,

$$N_f \sim 0,00547$$

Cálculos baseados nos valores obtidos experimentalmente

A coleta de 1ml de RuCl_3 torna-se inviável com a pipeta devido à baixa exatidão do instrumento nas condições de alta viscosidade da solução. Devido a esse fato, utilizou-se a densidade da solução para se conseguir um volume exato de 1ml medido a partir de sua massa.

Para se fazer uma estimativa da densidade (d) da solução de RuCl_3 , foi aferido um balão volumétrico de 10ml .

$$10\text{ml} \rightarrow 9,93145\text{g de H}_2\text{O}$$

a partir disso tem-se,

$$d_{\text{H}_2\text{O}} = m/v$$

onde,

$$v = 9,93145 \text{ ml}$$

Com o mesmo volume de solução de RuCl_3 , foi pesada a massa de RuCl_3 e calculado sua densidade,

$$m_{\text{RuCl}_3} = 11,79438 \text{ g}$$

$$d_{\text{RuCl}_3} = 11,79438/9,93145$$

logo,

$$d = 1,1876 \text{ g/ml}$$

Como é necessário um volume de 1ml, tem-se que a massa a ser aferida é de 1,1876g da substância de RuCl_3 e assim, obteve-se uma maior precisão.

Foi pesada uma célula de quartzo vazia (M_b) e depois com a substância (M_s) obtendo-se uma massa M de 1,42139g de RuCl_3 .

Onde

$$M = M_s - M_b$$

A célula de quartzo com a amostra de RuCl_3 foi colocada no forno, mostrado anteriormente na FIGURA 3.1, e purgada com He por 20 min a fim de retirar o oxigênio contido no equipamento. Após a purga, a solução foi submetida a um tratamento sob corrente de hidrogênio com uma vazão de 100ml/min e, aqueceu-se lentamente o sistema na razão de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 300°C e manteve-se nesta temperatura por 3 horas. Com tais dados foi construído gráfico mostrado na FIGURA 3.2. Posteriormente o forno foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. Após esse tratamento a célula de quartzo foi retirada do forno e colocada no dessecador para posterior pesagem. A massa assim obtida foi de 4,2846g.

Como:

$$M = M_b + M_{\text{Ru}}$$

e considerando $M_b = 4,175\text{g}$ tem-se:

$$M_{\text{Ru}} = 0,111\text{g}$$

O esperado era uma massa de 0,172g de Ru. Portanto foi realizado um segundo experimento a fim de confirmar esta massa de 0,111g Ru. Este segundo experimento

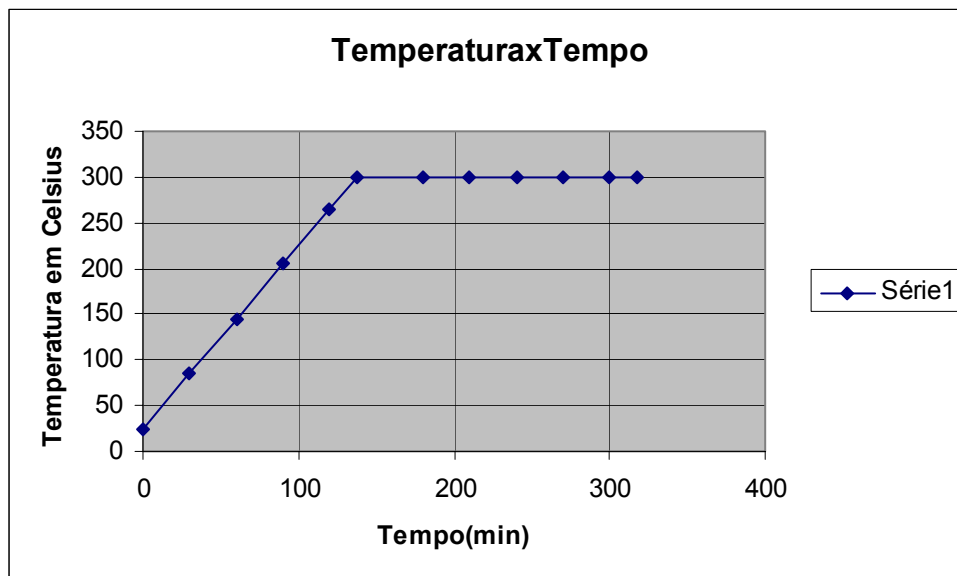
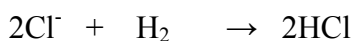
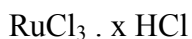


FIGURA 3.2 - Gráfico da variação da temperatura em relação ao tempo.

consistiu-se em medir o pH e a quantidade de Cl^- contido na solução para assim estimar a massa do Ru.

Tem-se:



Medindo o pH:

$$\text{pH} = 2,80$$

Logo,

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$\text{então, } [\text{H}^+] = 1,585 \times 10^{-3} = [\text{Cl}^-_{\text{HCl}}]$$

Medindo a quantidade do íon Cl^- (Medidor de íon específico):

$$[\text{Cl}^-] = 3,296 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-_{\text{RuCl}_3}] = [\text{Cl}^-] - [\text{Cl}^-_{\text{HCl}}]$$

$$[\text{Cl}^-_{\text{RuCl}_3}] = 3,925 \text{ mol/L}$$

Então,

$$[\text{Ru}^{+3}] = [\text{Cl}^-_{\text{RuCl}_3}]/3 = 1,098 \text{ mol/L}$$

Achando a massa do Ru:

$$\text{Ru}^0 = 101,07\text{g/mol}$$

$$X \text{ Ru} \leftrightarrow 1,098 \text{ mol,}$$

$$101,07\text{g Ru} \leftrightarrow 1\text{mol}$$

Tem-se:

$$X = 110,97\text{g em 1L de solução.}$$

Calculando a Normalidade:

$$N_{\text{HCl}} = (n/\text{numero de H}^+ \text{ ionizado})/v$$

Logo,

$$N = 1,58$$

Então se tem uma solução:

$$111\text{gRu/L} \times 1,58\text{N HCl}$$

Como a concentração obtida não corresponde ao valor esperado, o experimento será realizado novamente, pois é essencial se conhecer o valor correto do teor de Ru a fim de se preparar o catalisador com o teor metálico esperado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

Foi de fundamental importância o aprofundamento do estudo sobre o tema catálise bem como o levantamento bibliográfico para se ter uma maior visão sobre o assunto em estudo.

Já se dispõe de quantidade suficiente de suporte para preparação dos catalisadores Ru/Al₂O₃ e o mesmo já está separado em lotes de granulometrias diferentes.

A análise da solução escolhida como precursora metálica para a impregnação do catalisador foi de grande importância, pois se conhecendo a real concentração da solução podem-se preparar catalisadores com teores metálicos mais precisos.

A experiência inicial adquirida nos trabalhos de laboratório será útil para o desenvolvimento das atividades futuras previstas no plano de trabalho da Bolsa de Iniciação Científica: preparação e caracterização dos catalisadores; realização dos testes catalíticos; e avaliação dos resultados.

CAPÍTULO 5

ATIVIDADES COMPLEMENTARES

Como atividades complementares foram realizadas análises de absorção atômica de chama, método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais em uma solução qualquer. O método tem como princípio a absorção de radiação por parte dos elétrons que, ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma chama de gás acetileno e ar chegando a 2400 graus celsius ou por uma chama de gás acetileno e óxido nitroso podendo atingir até 2900 graus celcius, faz com que devolvam a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem. A energia devolvida na forma de um fóton de luz, por sua vez, absorve a radiação ultravioleta emitida pela fonte específica (Cátodo oco) do elemento químico em questão. Dessa forma, elétrons que estão contidos na solução, e que sofrem também um salto quântico e que não pertencem ao mesmo elemento que constitui o cátodo oco que está sendo usado no momento, não serão capazes de causar uma interferência, isso porque eles absorverão apenas radiação com comprimento de onda referente ao elemento químico do qual fazem parte.

Como treinamento de uso deste método foi realizada a análise de sódio em águas de chuva percloradas em solo segundo os seguintes procedimentos:

- 1- Preparação dos padrões, respeitando o limite de linearidade, que nesse caso é de 0,50 ppm para o comprimento de onda escolhido.
- 2- Ativação do método existente no software AA Winlab, que nesse caso é o NaAltaF.
- 3- Construção da curva de calibração.
- 4- Leitura das amostras.
- 5- Impressão dos resultados.

Os padrões foram preparados a partir de solução padrão de 1000 ppm, rastreada ao NIST (USA), usando água tipo II para diluição em balão volumétrico de 100ml.

Alguns resultados obtidos nas análises são apresentados na Tabela 5.

Pode-se concluir que o uso do aparelho de absorção atômica possibilita a determinação da composição elementar de uma amostra com poucas interferências significativas e de

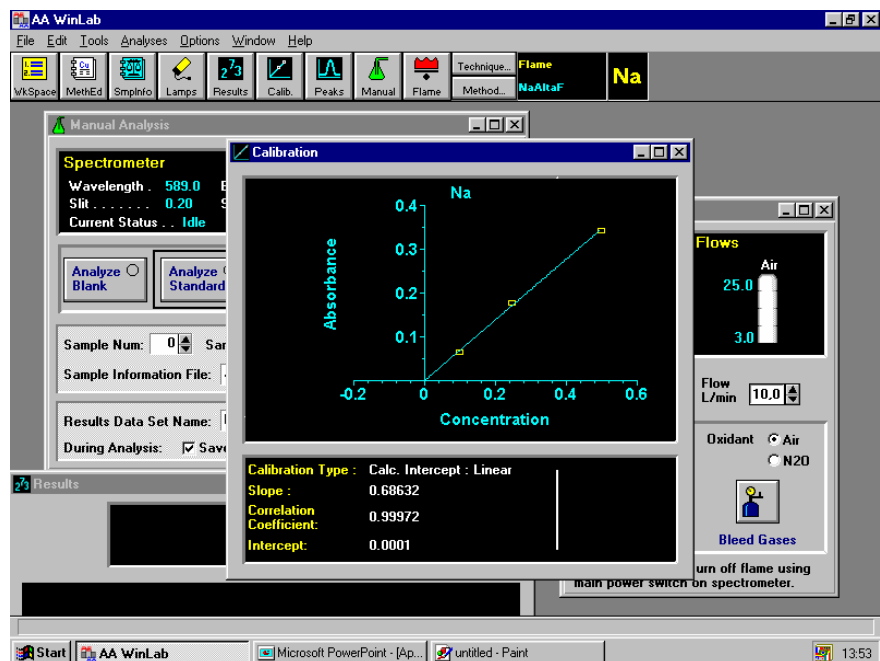


FIGURA 5.1 - Software do absorção atômica na análise de sódio.

maneira muito rápida e eficiente, proporcionando um melhor estudo sobre a concentração de uma solução. Posteriormente esse procedimento também será usado para determinar o teor de rutênio nos catalisadores.

TABELA 5.1 – Resultados das análises de sódio.

Amostra	Na	ppm
Calib Blank	Na	0,000
P1	Na	0,100
P2	Na	0,250
P3	Na	0,500
Branco	Na	0,020
F1/24	Na	0,454
F2/24	Na	0,265
F3/24	Na	0,279

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLANCHARD, G.; CHARCOSSET, H., Characterization of (Bi) metallic (Platinum, Ruthenium) Supported Catalysts by Means of an Automated Chromatographic Apparatus. **J. Chem Phys.**, v. 79, p.189,1982.

CHEN, H. W.; WHILE, J. M., Carbon Monoxide Chemisorption on Ruthenium/Silicon Dioxide: The influence of Coadsorbates. **Journal of Catalysis**, v. 90, pg. 119, 1984.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

IBP/Comissão de Catálise, *Manual de Catálise*. Rio de Janeiro, 1984.

LU, K.; TATARCHUK, B.J., Activated Chemisorption of Hydrogen on Supported Ruthenium - I. Influence of Adsorbed Chlorine on Accurate Surface Area Measurements. **Journal of Catalysis**, v.106, p.166-175, 1987a.

MIETH, J.A.; SCHWARZ, J.A., The Effect of Catalysts Preparation on the Performance of Alumina-supported Ruthenium Catalysts. I. The Impact of Catalytic Precursor on Particle size and Catalytic Activity. **Journal of Catalysis**, v.118, p.203-217, 1989a.

NARITA, T.; MIURA, H.; OHIRA, M.; HONDU, H.; SUGIYAMA, K. MATSUDA, T.; GONZALEZ, R.D., The Effect of Reduction Temperature on the Chemisorptive Properties of Ru/Al₂O₃: Effect of Chlorine. **Applied Catalysis**, v.32, p.185-190, 1987.

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; GONZÁLEZ, M.; L'ARGENTIÈRE, P.; FÍGOLI, N.; **React. Kinet. Catal. Lett.** , 76, 53-59, 2002.

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; ARCOYA, A.; L'ARGENTIÈRE, P. C. e FÍGOLI, N. S., **Appl. Surf. Sci.**, 9884, 1, 2003.

SOARES NETO, T. G., *Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para Decomposição de Hidrazina*, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1998.

SOARES NETO, T.G; COBO,A. J. G.; CRUZ, G. M., Textural properties evolution of Ir and Ru supported on alumina catalysts during hydrazine decomposition in satellite thruster. **Applied Catalysis A – General**, Noruega, v. 250, p. 331-340, 2003.

SOARES NETO, T.G; COBO, A. J. G.; CRUZ, G. M., Ir-Ru/Al₂O₃, Catalysts Used in Satellite Propulsion. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Brasil, v. 20, n. 03, p. 273 – 282, 2003.

SOARES NETO, T.G; COBO,A. J. G.; CRUZ, G. M., Evolution of morphologic properties on the preparation of Ir/Al₂O₃ catalysts with high metallic contents. **Applied Surface Science**, Noruega, v. 240, p. 355 – 365, 2005.