



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 2018

Aos meus pais

*ANTONIO MARCONDES LOPES E
ANA ROSA GOMES PONTES LOPES,
que sem eles não teria conseguido obter sucesso em quase nada na vida.*

Ao meu Professor e Amigo

Dr. TURIBIO GOMES NETOS SOARES

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.

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.....	5
3.1.1. Síntese do suporte.....	5
3.1.2. Solução precursora usada na impregnação.....	6
3.1.3. Determinação da concentração da solução impregnante.....	6
3.1.4. Volume da solução de impregnação.....	7
3.1.5. Diluição	8
3.1.6. Impregnação	9
Vácuo pré-contato	9
Contato suporte-solução.....	10
Vácuo pós-contato.....	10
Redução após a impregnação	11
Secagem estufa.....	11
3.2. Técnicas de caracterização	12
3.2.1. Resistência mecânica do suporte.....	12
3.2.2. Análise de área superficial específica	13
3.2.3. Volume e distribuição de poros.....	14
3.2.4. Quimissorção por adsorção de H ₂	15
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	16
3.2.6. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma – ICP	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
4.2. Catalisador Ir-Ru/Al ₂ O ₃	22
4.2.1. Preparação das soluções precursoras.....	23
4.2.2. Preparação da solução impregnante	23
4.2.3. Concentração e densidade da solução impregnante	25
4.2.4. Acompanhamento das impregnações por gravimetria	25
4.2.5. Evolução das propriedades texturais	26

4.3. Catalisador Ir/Al ₂ O ₃	31
4.3.1. Preparo da solução impregnante.....	31
4.3.2. Concentração e densidade da solução impregnante	32
4.3.3. Acompanhamento das impregnações por gravimetria do catalisador Ir-Ru/Al ₂ O ₃	32
4.3.4. Evolução das propriedades texturais	33
5. CONCLUSÃO	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Componentes de um sistema micro propulsivo.	1
Figura 2 – Estufa para secagem e ativação do catalisador.	9
Figura 3 – Dimer usado para homogeneizar a alumina em impregnação.	10
Figura 4 – Forno para tratamento térmico.	11
Figura 5 – Barquinha contendo o catalisador recém-impregnado dentro do forno para redução sob H ₂	11
Figura 6 – Dinamômetro.	13
Figura 7 – Aparelho Quantachrome compreendendo duas estações: a de tratamento à esquerda; análise à direita.	13
Figura 8 – Porosímetro de mercúrio.	14
Figura 9 - CHEMBET 3000 → análise de Adsorção Química.	16
Figura 10 - Demonstração da medição do diâmetro de Feret em comparação com outros métodos.	17
Figura 11 - Microscópio de Emissão Eletrônica.	17
Figura 12 - Esquema do sistema de Digestão (da esquerda para direita: painel de controle, placa de aquecimento e reatores sob pressão mecânica).	19
Figura 13 - Condições de operação da digestão ácida.	19
Figura 14 - Espectrômetro de Emissão Atômica ICP - Thermo Fisher Scientific 20	20
Figura 15 - À esquerda Ir/ Al ₂ O ₃ ; à direita Ir-Ru/Al ₂ O ₃	20
Figura 16 – Distribuição da porosidade do suporte alumina 21	21
Figura 17 – Distribuição das cargas máximas (resistência) suportadas em Newtons por cada partícula de suporte 22	22
Figura 18 – Evolução da área específica em função do número de impregnações. 27	27
Figura 19 – Evolução do volume de mesoporos em função do número de impregnações. 28	28
Figura 20 - Distribuição de poros médios do catalisador bimetálico Ir-Ru/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações. 28	28
Figura 21 - Foto de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrando as partículas de metal dispersas pelo suporte, feita para o bimetálico Ir-Ru/Al ₂ O ₃ (ampliação de 450.000 vezes). 29	29
Figura 22 - Distribuição de tamanho de partícula do catalisador Ir-Ru/Al ₂ O ₃ (271 partículas mensuradas). 30	30

Figura 23 - Evolução da área específica em função do número de impregnações do monometálico Ir/Al ₂ O ₃	34
Figura 24 – Evolução do volume de mesoporos em função do número de impregnações do monometálico Ir/Al ₂ O ₃	35
Figura 25 - Distribuição de poros médios do catalisador monometálico Ir/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações.	35
Figura 26 - Foto de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrando as partículas de metal dispersas pelo suporte, feita para o monometálico Ir/Al ₂ O ₃ (ampliação de 450.000 vezes).	36
Figura 27 - Distribuição de tamanho de partícula do catalisador Ir/Al ₂ O ₃ (745 partículas mensuradas).....	37
Figura 28 - Curva de calibração padrões de Rutênio (0 a 18 ppm) para análise no ICP-OES (emissão atômica).	38
Figura 29 - Curva de calibração padrões de Irídio (0 a 9 ppm) para análise no ICP-OES (emissão atômica).	38
Figura 30 - relatório de análise do CHEMBET 3000, com dados médios da triplicata .	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massas para o preparo da solução impregnante do catalisador bimetálico...	24
Tabela 2 - Análise Gravimétrica Ir-Ru/Al ₂ O ₃ .	26
Tabela 3 - Acompanhamento das propriedades texturais do catalisador bimetálico.....	27
Tabela 4 - Diâmetros médios de partículas para o catalisador Ir-Ru/Alumina.	30
Tabela 5 - Massas para o preparo da solução impregnante do catalisador Ir/Al ₂ O ₃	32
Tabela 6 – Acompanhamento gravimétrico Ir/Al ₂ O ₃ durante as impregnações.....	33
Tabela 7 - Evolução das propriedades texturais durante a impregnação do Ir.	34
Tabela 8 - Diâmetros das partículas metálicas após sete impregnações.....	37
Tabela 9 - Desenvolvimento das massas e alíquotas na metodologia de análise ICP para o lote de catalisador bimetálico Ir-Ru/Al ₂ O ₃ , obtendo-se os resultados em termos de Rutênio.	39
Tabela 10 - Desenvolvimento das massas e alíquotas na metodologia de análise ICP para o lote de catalisador monometálico Ir/Al ₂ O ₃	40
Tabela 11 - Desenvolvimento das massas e alíquotas na metodologia de análise ICP para o lote de catalisador bimetálico Ir-Ru/Al ₂ O ₃ , obtendo-se os resultados em termos de Irídio.	41
Tabela 12 – Resultados de teor metálico para o catalisador Ir-Ru/Al ₂ O ₃ , a partir das metodologias utilizadas.	42

RESUMO

Este trabalho, iniciado em agosto 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 espaciais à hidrazina. Sistemas micropropulsivos de satélites utilizam a decomposição catalítica da hidrazina, com o emprego de catalisadores contendo entre 30 e 36% de metal, gerando gases quentes como H₂, N₂ e NH₃. 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, fez-se por completo a caracterização físico-química do catalisador bimetálico Ir-Ru/Al₂O₃ (produzido no trabalho anterior a este) e, logo após, fez-se a impregnação, também em sete etapas, de mais um lote de suporte Alumina, obtendo-se o catalisador Ir/Al₂O₃ a partir de precursores metálicos clorados, conseguindo-se também o caracterizá-lo por completo. Com ambos os catalisadores foram feitas caracterização de Área Específica e Porosidade em cada etapa de impregnação concluída, utilizando-se o método BET através da adsorção de N₂; os dados obtidos estão próximos ao valor teórico esperado: os referidos Ir-Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃, com áreas específicas de 99 m²/g e 98 m²/g e volumes de poros de 0.151 cm³/g e 0.161 cm³/g, respectivamente (Soares Neto, Emprego de Catalisador de Irídio e Rutênio Suportados em Al₂O₃ em Sistema Propulsivo, 2016).

Após a produção de ambos os catalisadores Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃, estes foram caracterizados quanto à área metálica e dispersão metálica por quimissorção de H₂, tamanho médio de partículas metálicas por diâmetro médio de Feret a partir de imagens obtidas por MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) e teor metálico dos catalisadores por determinação quantitativa via Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES), tendo sido possível desenvolver uma metodologia eficiente de análise química para eles.

Ressalta-se que 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. 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 August 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 spatial hydrazine propellants. Micro propulsive systems of satellites use catalytic decomposition of hydrazine, deploying catalysts containing between 30 and 36% of metal, generating the H₂, N₂ e NH₃ hot gases. The catalyst developed in LABCP is heterogeneous, containing an alumina support with approximated features to the North American one, the S405. To proceed this work, the physico-chemical characterization of the bimetallic catalyst Ir-Ru/Al₂O₃ (produced in the previous work) was carried out completely and, afterwards, the impregnation of a new batch of support Alumina was also carried out in seven stages, obtaining the catalyst Ir/Al₂O₃ from chlorinated metal precursors, being also successful in characterizing it completely. With both catalysts, the characterization of Specific Area and Porosity was done at each step of impregnation, using the BET method through adsorption of N₂; the obtained data are close to the expected theoretical value: the foresaid Ir-Ru/Al₂O₃ and Ir/Al₂O₃, with specific areas of 99 m²/g and 98 m²/g and pore volumes of 0.151 cc/g and 0.161 cc/g, respectively (Soares Neto, Emprego de Catalisador de Iridio e Rutênio Suportados em Al₂O₃ em Sistema Propulsivo , 2016).

After the production of both Ir/Al₂O₃ and Ir-Ru/Al₂O₃ catalysts, these were characterized regarding the metallic area and metallic dispersion by H₂ chemisorption, mean metal particle size by Feret's average diameter from images obtained by TEM (Transmission Electron Microscopy) and metal content of the catalysts by quantitative determination using Optical Emission Spectrometry with Plasma (ICP-OES), having been possible to develop an efficient chemical analysis methodology for them.

It should be noted that the Ir/Al₂O₃ and Ir-Ru/Al₂O₃ batches obtained in this work, together with those of Ru/Al₂O₃ gathered in the works of previous scholarship holders, shall be used to load propellers of 5N and 400N. Subsequently, the performance tests of this propellant shall also be performed at the Simulation and Altitude Test Bank (BTSA) at the Associated Laboratory of Combustion and Propulsion (LABCP) of INPE in Cachoeira Paulista.

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

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 emergência 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:

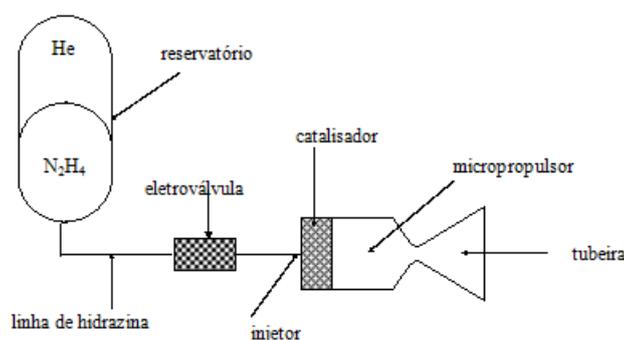


Figura 1 – Componentes de um sistema micro propulsivo.

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:

- Caracterizar completamente o catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ e preparar, também caracterizando completamente o catalisador Ir/Al₂O₃ a partir de precursores metálicos clorados. Tais catalisadores são suportados por uma alumina (Al₂O₃) esferoidizada, 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 através da metodologia de impregnação.

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

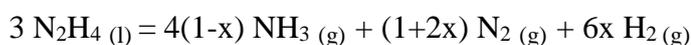
Existem diversas referências na literatura que apresentam uma atualizada visão geral da catálise aplicada a sistemas propulsivos e a respeito da preparação e caracterização dos catalisadores tratados nesse trabalho. Serão citadas então, algumas referências julgadas fundamentais.

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 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 Gibsita; 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 de trabalhos prévios a esse foi 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; o que foi realmente atingido, visto a produção completa dos catalisadores desse trabalho.

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).

- Soares Neto et. al prepararam o catalisador bimetálico Ir-Ru/Al₂O₃ 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 H₂IrCl₆ (0.6 eq.L⁻¹ HCl) e RuCl₃ (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 H₂ 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 no período em que este trabalho foi desenvolvido.

3.1. Preparação do catalisador

A preparação de um catalisador envolve uma série de operações unitárias e procedimentos. Nesse trabalho em si, por dar continuidade ao último desenvolvido pelos autores, o processo abordado inclui as etapas de impregnação do suporte em diante, visando realmente explorar as caracterizações dos catalisadores e a importância dessas determinações.

3.1.1. Síntese do suporte

Dada a importância do suporte, foi feita aqui a contextualização de sua preparação, uma vez que a metodologia completa de síntese também consta no relatório anterior a esse.

Assim, para a síntese do suporte Alumina, fez-se uso de 45 lotes de Gibsita (uma das formas do precursor hidróxido de alumínio), já sintetizados pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LABCP do INPE Cachoeira Paulista em 2016, além de Bohemita (“Catapal A”), precursor secundário, o qual foi adquirido pelo LABCP em compras também durante o exercício de 2016 através da empresa Pural®.

Então, já preparado e caracterizado, o lote final de suporte, passou por uma lavagem residual com água deionizada (previamente destilada), para enfim se remover todos os finos (pó) presentes. Secou em estufa a 120 °C e obteve-se o suporte pronto para a impregnação.

3.1.2. Solução precursora usada na impregnação

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 do catalisador monometálico Ir/Al₂O₃, também se utilizou uma solução precursora com uma acidez livre de 0,3 N de HCl, empregando-se apenas ácido hexaclorídrico hidratado como precursor metálico.

3.1.3. 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 relação 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 (mL/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) e para garantir a proporção equimolar entre os metais, a CSI em termos de irídio e rutênio, respectivamente, é:

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

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

3.1.4. 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 (mL);

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

N = número de impregnações; M_s = massa seca de suporte 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 (este valor foi adotado por experiência na prática adquirida pelos autores).

Essa correção é necessária já que experimentalmente é impossível se realizar o procedimento de impregnação sem perda nenhuma de massa de solução, que se dá

principalmente por contato com a parede do recipiente (béquer no caso) em que se realiza a impregnação, além de outras perdas que mesmo mínimas são inerentes.

3.1.5. 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 ambas soluções impregnantes (a do Ir-Ru/Al₂O₃ e do Ir/Al₂O₃).

Para se impregnar o suporte foram misturados gravimetricamente, no caso do catalisador bimetálico, a solução-mãe de cloreto de rutênio hidratado com outro volume de solução-mãe de ácido hexacloroirídi q.s.p 120 mL com a quantidade necessária de HCl para obter-se uma acidez livre de 0,3 N. Já para o Ir/Alumina, o procedimento foi o mesmo, usando-se apenas a solução precursora de Irídio q.s.p. 11 mL.

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

$$d = \frac{m}{V} \quad (6)$$

Onde:

d = densidade da solução (g/cm³);

m = massa da solução (g);

V = volume da solução (mL).

$$C_1 \times V_1 = k \times C_2 \times V_2 \quad (7)$$

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).

3.1.6. 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. O objetivo foi mensurar o impacto da dispersão final metálica nos catalisadores por esse método de impregnação, gradativo e moderado quanto ao volume de solução usado por etapa.

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 2 – Estufa para secagem e ativação do catalisador.

Vácuo pré-contato

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/Al₂O₃ 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 3), 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/Al₂O₃ foi colocada uma massa de 4,0000 g de alumina (esferoides) em um béquer de 250 mL. Aqui também foi utilizada uma pipeta de 1000 µL em cada etapa e uma balança semi-analítica de precisão 0,001 g, na qual se pesou cerca de 2,044 g da solução impregnante em cada etapa ($d = 1,3125 \text{ g/cm}^3$), que posteriormente foi gotejada gota a gota no suporte.



Figura 3 – 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. Tal redução intermitente é um processo importante nas etapas de impregnação para se acompanhar a evolução mássica etapa pós etapa precisamente. As Figuras 4 e 5 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 4 – Forno para tratamento térmico.

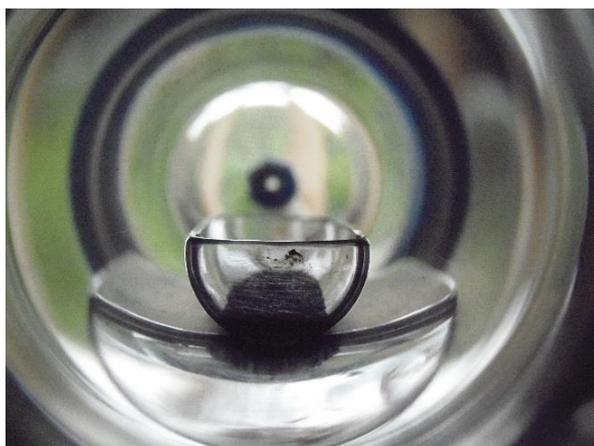


Figura 5 – Barquinha contendo o catalisador recém-impregnado dentro do forno para redução sob H_2 .

3.2. Técnicas de caracterização

Fez-se caracterizações durante o processo de impregnação e um conjunto de determinações com os lotes finais prontos:

- ✓ com o objetivo de acompanhar a evolução das propriedades texturais de ambos os catalisadores, quanto à área superficial específica, volume de mesoporos e sua distribuição (porosidade) para cada uma das sete etapas de impregnação, utilizou-se o método BET, através da adsorção de N₂;
- ✓ para se obter as propriedades finais dos catalisadores a fim de se estudar como suas características finais influenciam sua atividade e eficiência catalítica, realizou-se determinações quanto à dispersão metálica na superfície do suporte, capacidade de adsorção de substrato pelo catalisador em µmol/g, tamanho médio de partículas metálicas impregnadas e teor metálico real para o Ir e Ru.
- ✓ Destaca-se também as caracterizações apresentadas aqui para o suporte alumina, que também influenciam diretamente e permanecem praticamente constantes para os lotes finais dos catalisadores: distribuição de tamanho de macroporos e resistência mecânica.

3.2.1. Resistência mecânica do suporte

A resistência mecânica do suporte foi analisada. O dinamômetro de tração-compressão usado é do modelo AMETEK Chatillon, mostrado na Figura 6.

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 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 6 – Dinamômetro.

3.2.2. Análise de área superficial específica

As áreas superficiais específicas do suporte e do catalisador foram determinadas. Além disso, os precursores do suporte, Gibsita e Boehmita, também tiveram a área específica apurada, porém esses dois resultados encontram no relatório prévio a este. Para tais análises, utilizou-se um aparelho modelo NOVA 1000 da Quantachrome, conforme Figura 7. Antecedendo a cada medida de adsorção, uma limpeza na superfície do material era efetuada; para tal ativação, aquecia-se ele 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 (77K e a 1 atm), segundo o método desenvolvido por Brunauer et al. (1938).



Figura 7 – Aparelho Quantachrome compreendendo duas estações: a de tratamento à esquerda; análise à direita.

3.2.3. 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 também foi o modelo NOVA 1000 da Quantachrome (Figura 7), 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, apenas o suporte foi caracterizado, uma vez que a macroporosidade não se altera após as etapas de impregnação. O aparelho usado foi o PoreMaster da Quantachrome (Figura 8), 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 8 – Porosímetro de mercúrio.

A distribuição de poros pelo método BJH - Barrett, Joyner e Halenda (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.

3.2.4. Quimissorção por adsorção de H₂

O objetivo dessa análise é determinar, via equipamento, propriedades extremamente importantes para o desempenho catalítico e vida útil dos catalisadores, uma vez que são características que envolvem diretamente o tempo de contato entre substrato (hidrazina) e sítio ativo do catalisador. Tais propriedades são: o diâmetro médio das partículas metálicas, a dispersão metálica em porcentagem (comparação entre a área metálica aferida e área total de metal impregnado) e volume de adsorvido por massa de catalisador ($\mu\text{mol/g}$).

A técnica envolve a interação do gás H₂ (adsorvido) com a superfície do adsorvente – metal Ir na superfície do suporte, a qual se estabelece por ligações químicas covalentes tratando-se de um processo exotérmico e irreversível. A estequiometria de ligação Ir – H₂ é conhecida e pode ser 1:1 e 2:1, pelo metal se adsorver em “torre” e em “ponte”, respectivamente.

Antes da determinação química, trata-se termicamente a massa de analito à 400 °C por 2h (1h com rampa de aquecimento à taxa de 5°C/min até 400 °C, mais 1h de patamar na mesma temperatura) sob corrente solução gasosa de hidrogênio (5% H₂/N₂). Após esse tempo, retira-se todo o H₂ adsorvido na superfície passando corrente de gás He por mais 1h a 400 °C, resfriando-se posteriormente à mesma taxa de temperatura até temperatura ambiente ainda sob He.

Completando-se a ativação da amostra, passa-se para a análise: por meio da injeção sucessiva de volumes conhecidos de H₂ até se saturar quantitativamente a superfície ativa do catalisador, é possível titular volumetricamente a quantidade real de metal existente na amostra de catalisador inserido na celinha de análise.

A titulação conhecida como Pulse Titration, ocorre em sistema dinâmico por também se passar na amostra durante toda a amostragem uma corrente de gás He, responsável por carregar o H₂ até a massa de catalisador. Assim, o equipamento converte a diferença de difusividade térmica entre gás de arraste (He) e gás de titulação (H₂) em pulsos elétricos, computados em forma de picos pelo software do CHEMBET. Por fim, a integral do comportamento dos picos elétricos fornece a área total sob eles, obtendo assim a quantidade total de gás absorvido ($\mu\text{mol/g}$).

- ✓ Observação: as caracterizações aqui foram feitas apenas para o metal Ir, visto que para se determinar Ru, o gás para adsorção é o CO, o qual não se encontra disponível nos estoques do LABCP.

A Figura 9 ilustra o equipamento utilizado para a análise.



Figura 9 - CHEMBET 3000 → análise de Adsorção Química.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

Essa análise foi a única caracterização não operada no LABCP durante esse trabalho. Foi realizada no laboratório de Análises Químicas da Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, no polo de São Carlos mesmo e para apenas efeito de ilustração, a Figura 11 mostra o equipamento.

As fotos obtidas dessa análise foram enviadas aos autores e a partir daí fez-se um tratamento estatístico com as impressões das imagens: mediu-se com auxílio de uma régua milimétrica de 10 cm o diâmetro de Feret para todas as partículas que se apresentavam não-sobrepostas e de boa resolução.

O Diâmetro de Feret, também chamado de "caliper diameter" (diâmetro de paquímetro), consiste em uma medida de dimensão linear efetuada paralelamente a uma direção fixada. Existem vários tipos de métodos para obtenção de diâmetro médio de

partículas como demonstra a Figura 10, no entanto, o método de Feret se melhor encaixa para mensurar as partículas metálicas dos catalisadores pesquisados nesse trabalho, por melhor embasar as condições geométricas deles, cujas partículas são consideradas esféricas e de diâmetro médio conhecido pela literatura (Soares Neto, Emprego de Catalisador de Irídio e Rutênio Suportados em Al_2O_3 em Sistema Propulsivo, 2016).

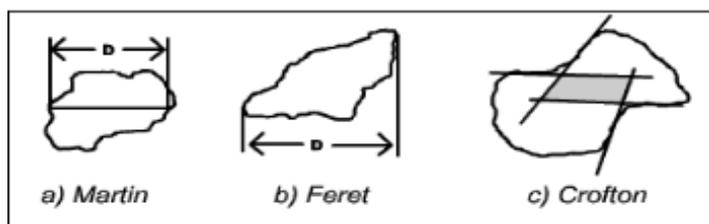


Figura 10 - Demonstração da medição do diâmetro de Feret em comparação com outros métodos.

Por fim, as medições efetuadas para cada partícula foram computadas em planilha e convertidas para os valores reais (em \AA) de acordo com a ampliação fornecida pelo MET.

Ao todo, foram mensuradas 775 partículas metálicas para o catalisador Ir/Alumina e 271 partículas metálicas para o catalisador Ir-Ru/Alumina.



Figura 11 - Microscópio de Emissão Eletrônica.

3.2.6. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma – ICP

Nessa seção é apresentada a metodologia completa da análise química dos catalisadores Ir/Alumina e Ir-Ru/Alumina em forma de fluxograma operacional, cujas etapas incluem digestão em meio ácido, preparo das soluções amostrais e amostragem em equipamento.

A digestão ocorreu em batelada para ambos os catalisadores, fazendo-se em triplicada para cada um. O processo de dissolução dos esferoides de catalisador se deu sob pressão em reatores cilíndricos, promovendo-se o ataque durante 14h e à temperatura de 240 °C. A Figura 12 e 13 mostram, respectivamente, a aparelhagem utilizada para esse processo digestivo e o painel que consta as condições de processo (exceto temperatura).

A Figura 14, por sua vez, traz a imagem do ICP-OES utilizado nas análises e pertencente ao LABCP/Cachoeira Paulista.

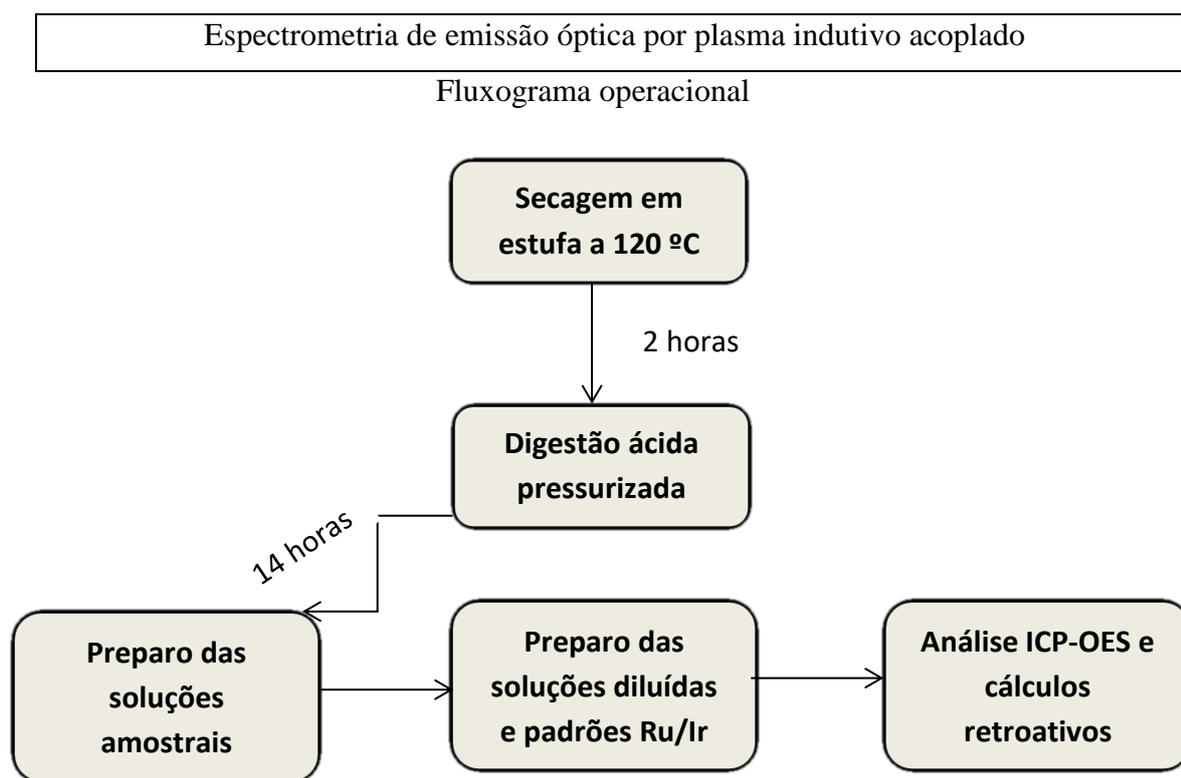




Figura 12 - Esquema do sistema de Digestão (da esquerda para direita: painel de controle, placa de aquecimento e reatores sob pressão mecânica).



Figura 13 - Condições de operação da digestão ácida.



Figura 14 - Espectrômetro de Emissão Atômica ICP - Thermo Fisher Scientific

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados os devidos resultados e discussões de todas as atividades e caracterizações realizadas de maneira completa para os catalisadores Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃, mostrados na Figura 15.

Figura 15 - À esquerda Ir/ Al₂O₃; à direita Ir-Ru/Al₂O₃.



4.1. Suporte Alumina

As propriedades da alumina utilizada como suporte para estes catalisadores foram caracterizadas completamente no trabalho prévio a esse e se encontram no último relatório elaborado. Aqui, a fim de enriquecimento dos dados para ambos catalisadores preparados, é mostrado na Figura 9 a distribuição de macroporos para o suporte, propriedade que não se altera para os catalisadores finais ao longo da impregnação, uma vez que a dispersão metálica deve ocorrer a nível micro e mesoporoso. Além disso, analisando a Figura 16, 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 100 a 200 angstroms engloba a mesoporosidade (distribuição de mesoporos). Graficamente pela diferença dos valores da ordenada, a macroporosidade representa um volume aproximadamente de $0,064 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Já na Figura 17 é disponibilizada a distribuição de resistência mecânica, a qual é satisfatória, por se obter resistência média de $5,58 \pm 2,03 \text{ N}$. É imprescindível ressaltar que esse resultado médio de resistência, também apresentado em vermelho na Figura 17, é válido, pois se percebe que a maior população de partículas se encontra justamente na faixa de 3 a 7N. Além disso, a influência dessa propriedade nos lotes de catalisador preparados 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.

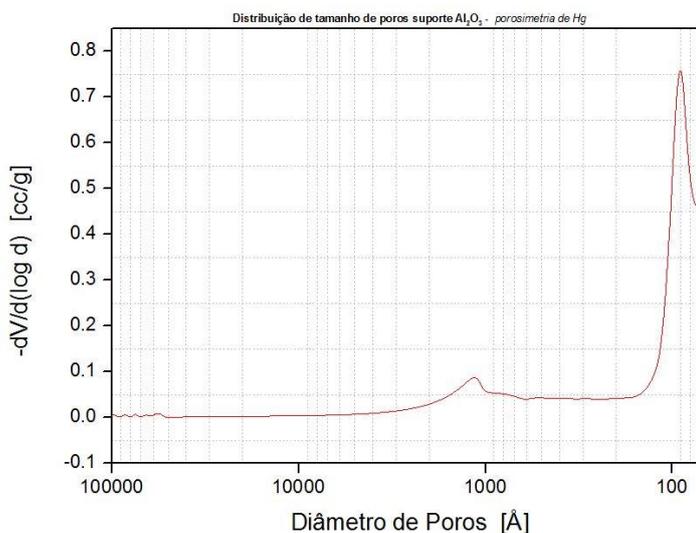


Figura 16 – Distribuição da porosidade do suporte alumina

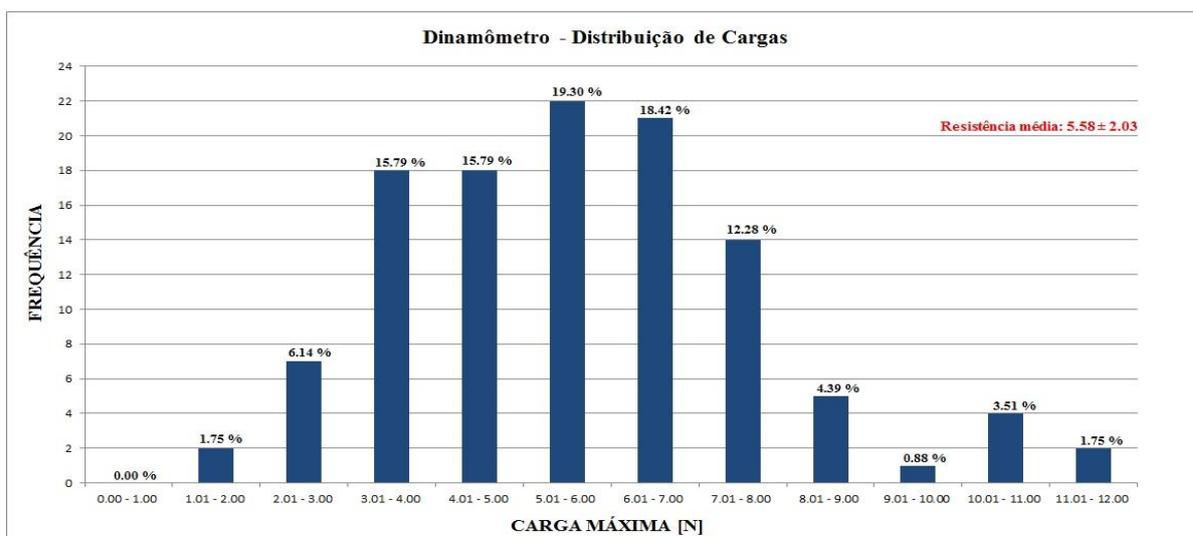


Figura 17 – Distribuição das cargas máximas (resistência) suportadas em Newtons por cada partícula de suporte

4.2. Catalisador Ir-Ru/Al₂O₃

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 (1,0000 g + M_{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 3.1.2. do Capítulo anterior, o catalisador bimetálico respeita uma proporção mássica entre seus metais constituintes, a partir da qual escreve-se:

$$M_{\text{Iridio}} = 0,6554 \times 22,1643 = 14,5226 \text{ g} ; \quad M_{\text{Rutênio}} = 0,3446 \times 22,1643 = 7,6378 \text{ g}$$

4.2.1. 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 $C_{\text{Ir}} = 0,21822$ 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 $C_{\text{Ru}} = 0,20476$ 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 e para uma melhor dispersão do metal no suporte. Para tal, foi utilizado HCl PA (pureza alta) a $12,063$ eq.L⁻¹ com densidade de 1,19 kg/L, procedendo-se a diluição do HCl diretamente nos balões volumétricos:

- $12,063 \times V = 0,3 \times 50,0 \implies V = 1,24$ mL (para a solução de Rutênio)
- $12,063 \times V = 0,3 \times 100,0 \implies V = 2,49$ mL (para a solução de Irídio)

4.2.2. Preparação da solução impregnante

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

Impregnou-se 45,000 g de Al_2O_3 à $0,355$ cm³/g de volume poroso. Portanto, pela equação (5) e aplicando-se a correção de 10% no volume final de solução, tem-se:

$$\text{VSI} = 45,000 \times 7 \times 0,355 = 111,825 \text{ mL} \implies \text{VSI}_{\text{real}} = 1,10 \times 111,825 \cong 120 \text{ mL}$$

$$\text{VSI para cada impregnação} = \text{VSI} / 7 = 15,975 \text{ mL}$$

A solução impregnante foi preparada misturando as soluções precursoras do item 4.2.1. Desse modo, seguem abaixo os cálculos para tal preparação:

Diluição: equação (7)

- $0,21822 \times V_{Ir} = 0,6554 \times 0,1982 \times 120 \quad \longrightarrow V_{Ir} \cong 71,43 \text{ mL}$
- $0,21822 \times V_{Ru} = 0,3446 \times 0,1982 \times 120 \quad \longrightarrow V_{Ru} \cong 40,03 \text{ mL}$

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 (6), tem-se:

$$m_{\text{solução de Ir}} = 95,1390 \text{ g}$$

$$m_{\text{solução de Ru}} = 53,7723 \text{ g}$$

Portanto, para completar os 120 mL, adicionou-se: $120 - (40,03 + 71,43) = 8,54 \text{ mL}$ 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 (6) e usando $d_{\text{HCl}} = 1,19 \text{ g/cm}^3 \quad \longrightarrow \quad m_{\text{HCl}} = 0,1250 \text{ g}$

$$\text{Vágua} = 8,54 \text{ mL} - 0,105 \text{ mL} = 8,435 \text{ mL} \quad \longrightarrow \quad m_{\text{água}} \cong 8,435 \text{ g}$$

Tabela 1 - 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>
--

4.2.3. Concentração e densidade da solução impregnante

Pela equação (6), 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

$$d = \frac{8,3147+0,2618+95,1549+ 54,1117}{120,26} = 1,3125 \text{ g/cm}^3$$

Concentração:

$$\frac{95,1549}{1,33192} \times 0,21822 = C \times 120,26$$

$C_{Ir} = 0,12964 \text{ g/mL}$

$$\frac{54,1117}{1,3433} \times 0,20476 = C \times 120,26$$

$C_{Ir} = 0,0686 \text{ g/mL}$

Ter o conhecimento e controle preciso dessas grandezas (Densidade e Concentração da solução impregnante) permite acompanhar o processo todo desde seu início de uma maneira muito mais produtiva (processo Gravimétrico), por conseguir-se gerenciar de maneira mais efetiva os riscos inerentes a ele tendo um maior detalhamento da metodologia de preparação, uma vez que atingir a porcentagem mássica final de metal no catalisador, de maneira que o Ir e/ou Ru se dispersem bem, aumentando sua vida útil e capacidade catalítica é o grande objetivo dessa pesquisa e algo não trivial de ser atingido.

4.2.4. Acompanhamento das impregnações por gravimetria

Como já discutido, as etapas de impregnação foram realizadas por meio de gravimetria com o intuito de se obter resultados mais precisos. Como pode-se ver na Tabela 2 abaixo, este catalisador apresentou um teor metálico muito próximo do esperado ao longo das etapas de impregnação. Ademais, ao se apresentar os resultados de análise química por ICP no fim desse Capítulo, nota-se que as determinações de teor metálico final comprovam a eficiência do processo gravimétrico, atribuindo-lhe confiabilidade.

Tabela 2 - 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.

4.2.5. Evolução das propriedades texturais

A seguir são apresentados tabelas e gráficos que permitem analisar a evolução das propriedades superficiais do catalisador bimetálico durante o processo de impregnação.

A Tabela 3 mostra em detalhes para cada etapa de impregnação a área específica superficial, volume poroso e diâmetro médio de poros evoluindo com o teor teórico de metal (Ir + Ru) impregnado. É importante notar que os dois primeiros parâmetros (área e volume) evoluem de maneira linear e inversamente proporcional ao teor metálico do catalisador, fato que enriquece muito o processo para se minimizar erros.

As Figuras 18 e 19 mostram graficamente a evolução dos parâmetros área superficial específica e volume de poros (microporos + mesoporos), respectivamente.

Por fim, a Figura 20 demonstra o acompanhamento gráfico das sete impregnações em relação à distribuição de tamanho de poros. Evidencia-se aqui, a não variação do diâmetro médio de poros, obtendo-se em todas as etapas e na sétima impregnação um valor médio de 62 Å, o que é um forte indicativo de que a dispersão dos metais ocorreu muito bem para os poros, de maneira homogênea.

Tabela 3 - Acompanhamento das propriedades texturais do catalisador bimetálico.

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

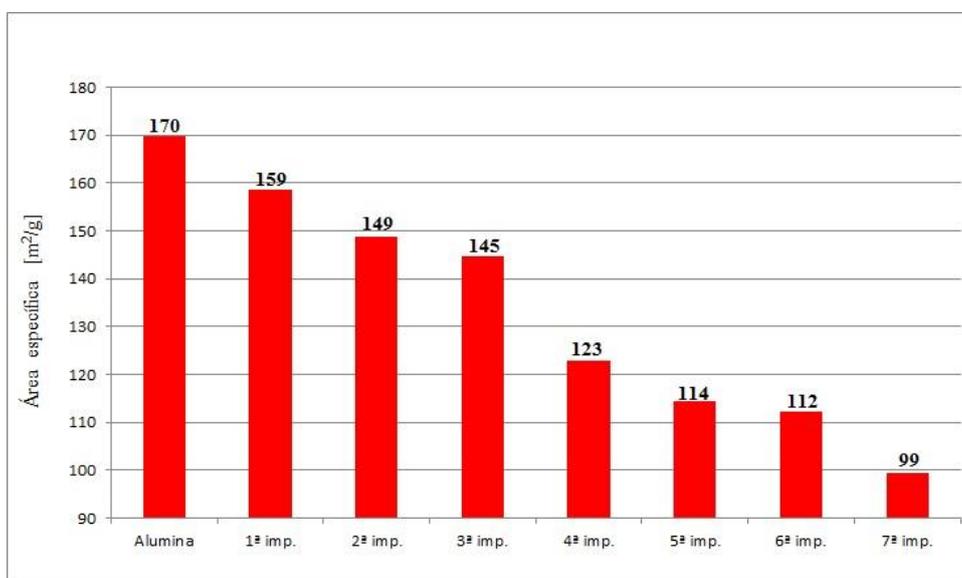


Figura 18 – Evolução da área específica em função do número de impregnações.

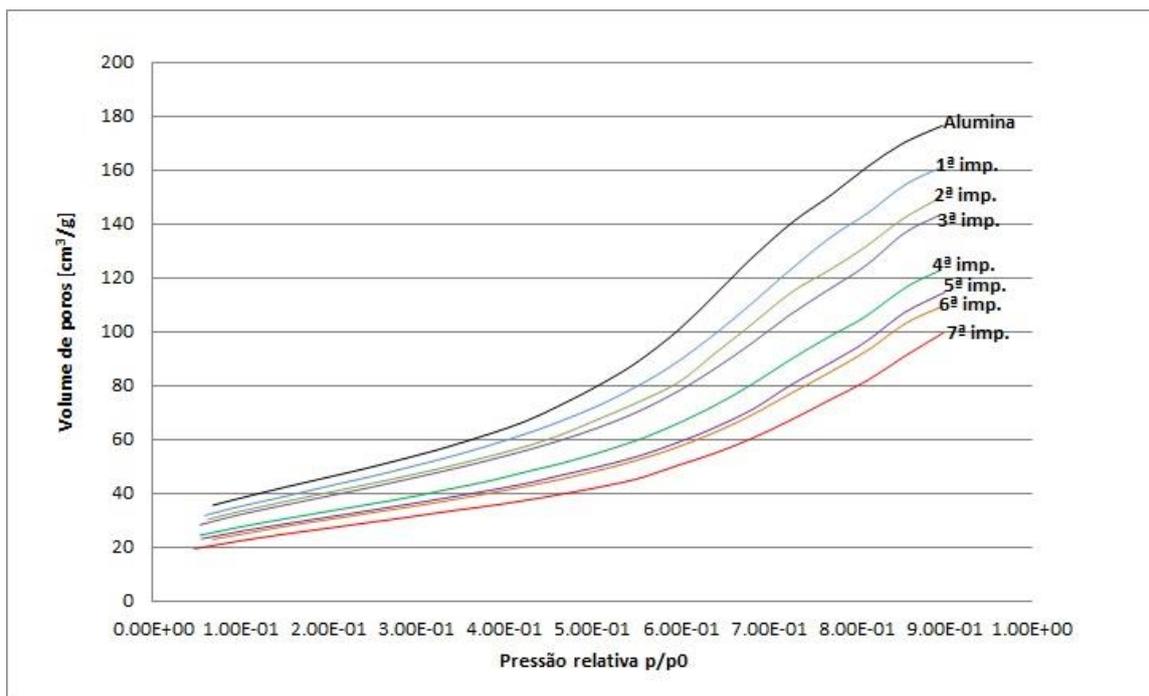


Figura 19 – Evolução do volume de mesoporos em função do número de impregnações.

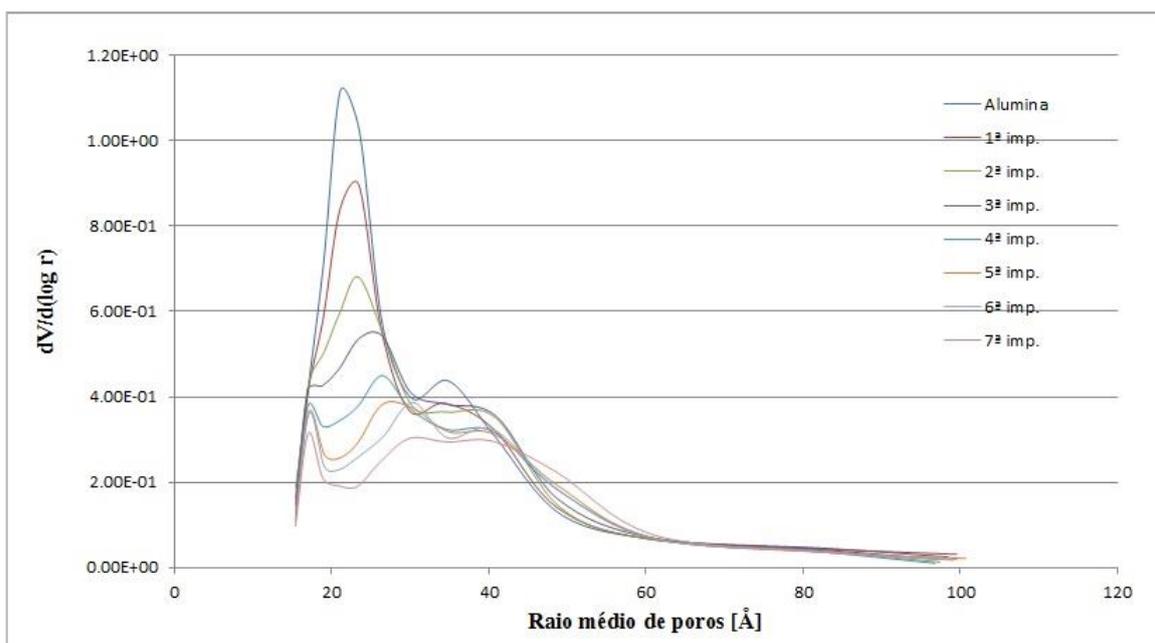


Figura 20 - Distribuição de poros médios do catalisador bimetálico Ir-Ru/Al₂O₃ em função do número de impregnações.

Adiante são mostrados os resultados das análises para a Microscopia Eletrônica de Transmissão e as discussões pertinentes.

A Figura 21 é uma imagem feita em MET, para o catalisador bimetálico. Nela é possível notar partículas escuras, algumas ainda pretas. Tais pontos são os sítios ativos do catalisador, isto é, as partículas metálicas. Além disso, é importante notar que o gradiente de cor entre as partículas acontece pelo fato de algumas serem sobrepostas; isso acontece em regiões de maior concentração metálica, evidenciando a dificuldade da dispersão dos átomos, principalmente de Ru ali. Outra peculiaridade, é o gradiente de tamanho das partículas; salvo as sobrepostas, isto ocorre por ser uma imagem de um catalisador que possui dois metais como sítios ativos. Assim, como é conhecido da literatura, as menores partículas constituem Ir e as maiores Ru.

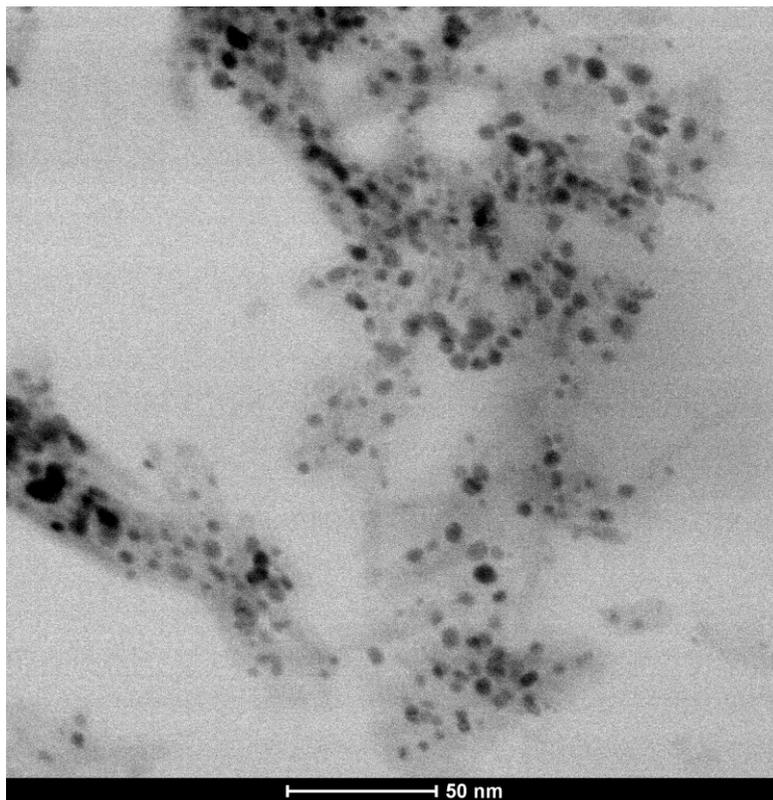


Figura 21 - Foto de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrando as partículas de metal dispersas pelo suporte, feita para o bimetálico Ir-Ru/Al₂O₃ (ampliação de 450.000 vezes).

A Figura 22, por sua vez, mostra a distribuição dos diâmetros médio medidos conforme metodologia detalhada no capítulo anterior. Foram contabilizadas 271 partículas (de boa visualização) presentes, ao todo, em 6 imagens analisadas. Nota-se, por fim, que a maior população de partículas se encontra na faixa de 13 a 30 Å, pelo fato de o Ir estar em maior proporção mássica.

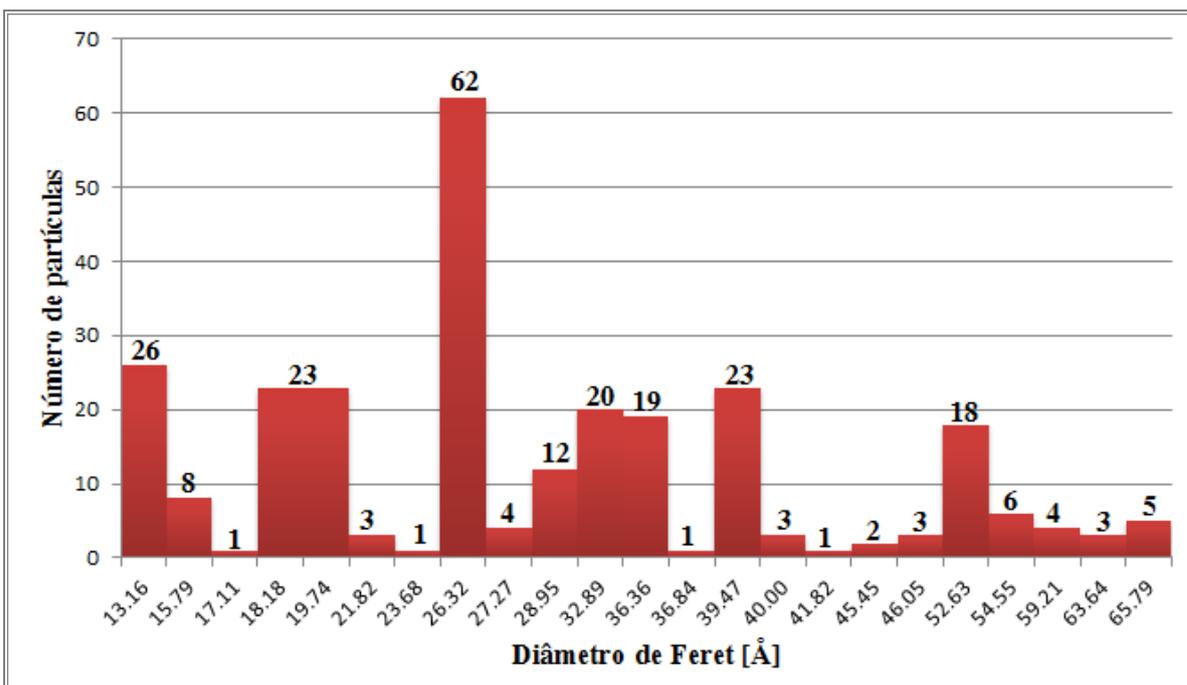


Figura 22 - Distribuição de tamanho de partícula do catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ (271 partículas mensuradas).

Finalmente, a Tabela 4 mostra os diâmetros médios – linear e por superficial por área de catalisador, calculados pelas relações (8) e (9), demonstradas abaixo da tabela.

Tabela 4 - Diâmetros médios de partículas para o catalisador Ir-Ru/Alumina.

Catalisador	$dp_{(L)}^*$ [Å]	$dp_{(A)}^{**}$ [Å]
Ir-Ru/Al ₂ O ₃	30,44	41,70

$$* dp_{(L)} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (8) \quad ** dp_{(A)} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (9)$$

Ao final da apresentação dos resultados para o catalisador monometálico Ir/Alumina, será possível comparar os resultados obtidos.

Já os dados de análise química para o catalisador bimetálico se encontram no final próximo item, já podendo os comparar para com os resultados do Ir/Alumina também.

Como mencionado no capítulo três - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS, não foi possível realizar a Adsorção Química para esse catalisador, em vista da falta do gás de adsorção monóxido de carbono CO, necessário para titular o Ru. Porém, em vista dos resultados apresentados para diâmetro médio de partícula e dispersão metálica via MET,

a confiabilidade dos dados não foi comprometida, por já estarem em concordância com a literatura base dessa pesquisa (Soares Neto, Emprego de Catalisador de Irídio e Rutênio Suportados em Al₂O₃ em Sistema Propulsivo , 2016).

4.3. Catalisador Ir/Al₂O₃

Serão apresentados os cálculos referentes ao preparo da solução impregnante de Irídio para seu catalisador metálico e todas as técnicas de caracterização realizadas, as quais incluem as do capítulo anterior, além dos resultados químicos do ICP e da Quimissorção.

Vale ressaltar que as discussões aqui serão também direcionadas a comparar os resultados obtidos com os do catalisador Ir-Ru/Al₂O₃, para um maior enriquecimento técnico.

4.3.1. 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 aplicando-se a correção de 10% para o volume final, 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 preparada diluindo-se a solução precursora de sal de Irídio do item 4.3.1. Desse modo, seguem abaixo os cálculos para tal preparação:

Diluição: equação (7)

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

Considerando a solução precursora de Irídio, $d = 1.33192 \text{ g/cm}^3$ 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

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

Pela equação (6) e usando $d_{\text{HCl}} = 1,19 \text{ g/cm}^3 \longrightarrow m_{\text{HCl}} = 0,0298 \text{ g}$

V_{água} = 1 mL – 0,025 mL = 0,975 mL $\longrightarrow m_{\text{água}} \cong 0,975 \text{ g}$

Tabela 5 - Massas para o preparo da solução impregnante do catalisador Ir/Al₂O₃.

VALORES PESADOS: $m_{\text{solução-mãe}} = 13,3081 \text{ g}$ $m_{\text{HCl}} = 0,0404 \text{ g}$ $m_{\text{água}} = 0,9583 \text{ g}$
--

4.3.2. Concentração e densidade da solução impregnante

Pela equação (6), 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:

$$\frac{13,3081}{1,33192} \times 0,21822 = C \times 10,9842$$

$C_{\text{Ir}} = 0,19851 \text{ g/mL}$
--

Os resultados da evolução dos parâmetros texturais de acordo com as etapas de impregnação também são mostrados abaixo.

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

Por ser mostrar um processo estritamente eficiente e preciso, também se completou a impregnação do monometálico por gravimetria.

Tabela 6 – Acompanhamento gravimétrico Ir/Al₂O₃ durante as impregnações.

	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a
Massa Al₂O₃	4.000 g	3.8647 g	3.7520 g	3.6298 g	3.3882 g	3.3882 g	* <u>3.2983</u> g
Massa metal	0.2979 g	0.5801 g	0.8444 g	1.1038 g	1.4013 g	1.5212 g	<u>1.7174</u> g
Massa catalisador	4.2979 g	4.4448 g	4.5964 g	4.7336 g	4.7895 g	4.9094 g	<u>5.0157</u> g
% metal_{APARENTE}	6.88 %	13.05 %	18.40 %	23.30 %	27.00 %	31.00 %	<u>34.24</u> %
% metal_{TEÓRICA}	6.57 %	12.35 %	17.40 %	22.00 %	26.00 %	29.70 %	33.00 %

*A massa final de alumina é menor que 4g porque durante cada etapa foi retirada uma massa de catalisador para análise de área (BET).

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

4.3.4. Evolução das propriedades texturais

Aqui também são apresentados tabelas e gráficos que permitem analisar a evolução das propriedades superficiais do catalisador durante o processo de impregnação.

A Tabela 7 mostra em detalhes a evolução dos mesmos parâmetros texturais evoluindo com o teor teórico de Ir impregnado. É importante notar que os dois primeiros parâmetros (área e volume) também evoluem de maneira linear e inversamente proporcional ao teor metálico do catalisador, fundamentando a afirmação.

As Figuras 23 e 24 também mostram graficamente a evolução dos parâmetros área superficial específica e volume de poros (microporos + mesoporos), respectivamente.

Enfim, a Figura 25 demonstra o acompanhamento gráfico das sete impregnações em relação à distribuição de tamanho de poros. Evidencia-se aqui também a não variação do diâmetro médio de poros, obtendo-se em todas as etapas e na sétima impregnação um valor médio de 62 Å, o que reforça mais uma vez a boa dispersão do Ir e de maneira homogênea (para esse catalisador, tal indicativo pode ser confirmado mais a frente com os resultados de quimissorção a H₂).

Tabela 7 - Evolução das propriedades texturais durante a impregnação do Ir.

<u>Impregnações</u>	<u>Volume de Poros</u> ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	<u>Diâmetro médio de poros</u> (Å)	<u>Porcentagem aparente de metal</u> (%)
Alumina	0.291	64	-
1ª imp.	0.266	63	6.88 %
2ª imp.	0.240	62	13.05 %
3ª imp.	0.217	61	18.40 %
4ª imp.	0.193	61	23.30 %
5ª imp.	0.182	62	27.00 %
6ª imp.	0.167	62	31.00 %
7ª imp.	0.161	60	34.24 %

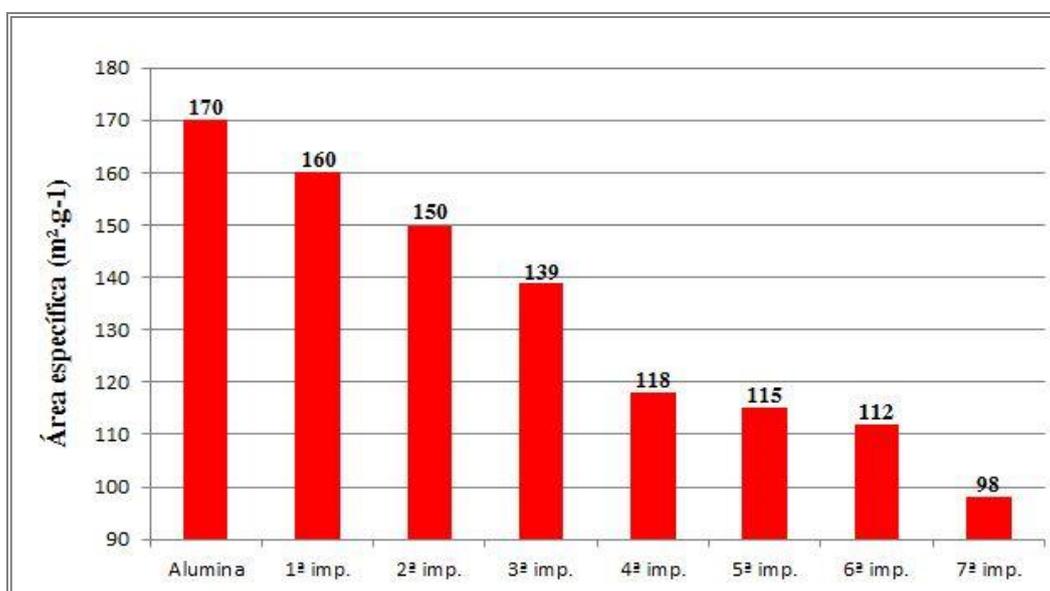


Figura 23 - Evolução da área específica em função do número de impregnações do monometálico Ir/ Al_2O_3 .

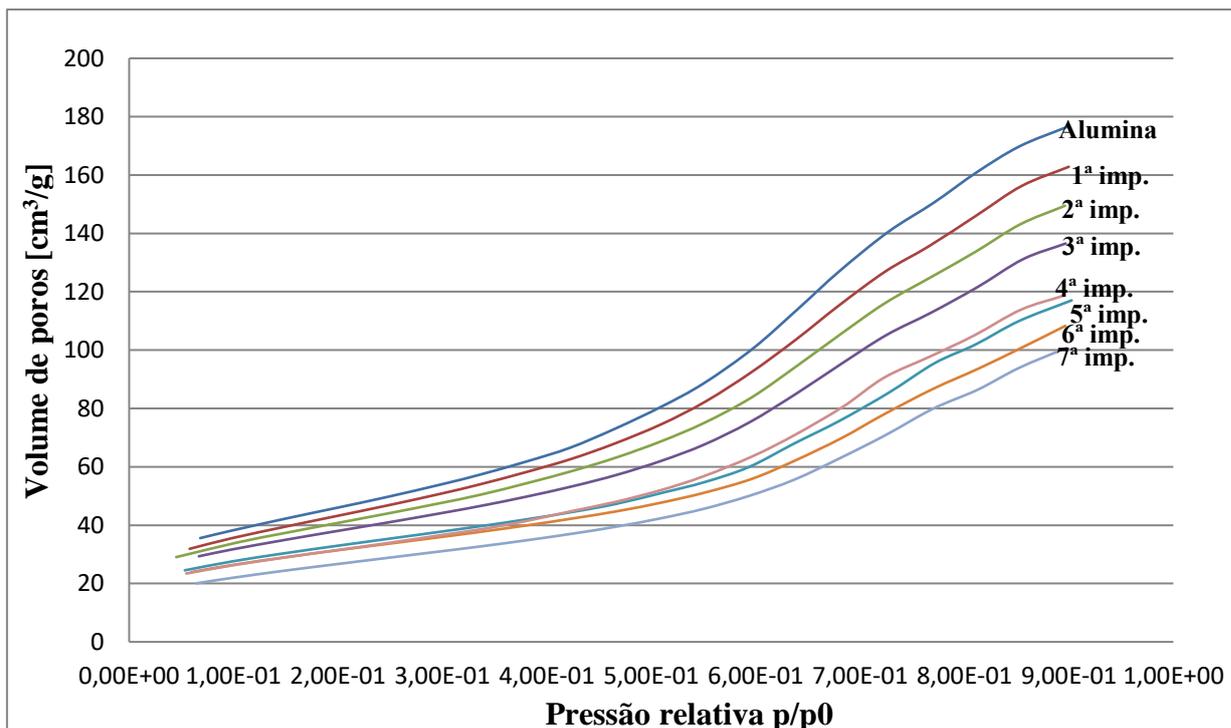


Figura 24 – Evolução do volume de mesoporos em função do número de impregnações do monometálico Ir/Al₂O₃.

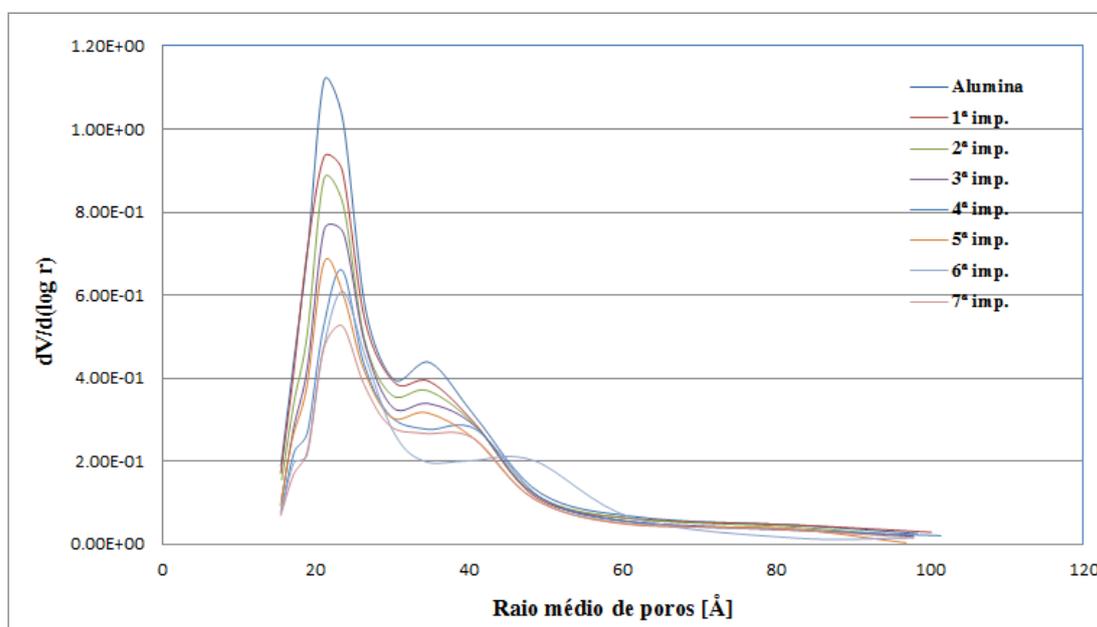


Figura 25 - Distribuição de poros médios do catalisador monometálico Ir/Al₂O₃ em função do número de impregnações.

A Figura 26 é uma imagem feita em MET, para o catalisador monometálico. Notamos os mesmos pontos referentes às partículas com o gradiente de cor característico, evidenciando também partículas sobrepostas; aqui, o interessante é perceber que isso acontece com menor frequência e que de modo geral, as partículas, mesmo as sobrepostas (preto forte, podendo estar sinterizadas), são menores que a do catalisador Ir-Ru/Al₂O₃; o que é óbvio – temos apenas a presença de Irídio, que segundo Soares Neto, consegue uma boa dispersão com diâmetro médio da ordem de 26 Å. Por fim, a dispersão já é percebida melhor que a do catalisador bimetálico, muito pela maior e melhor difusão do Irídio sobre o suporte.

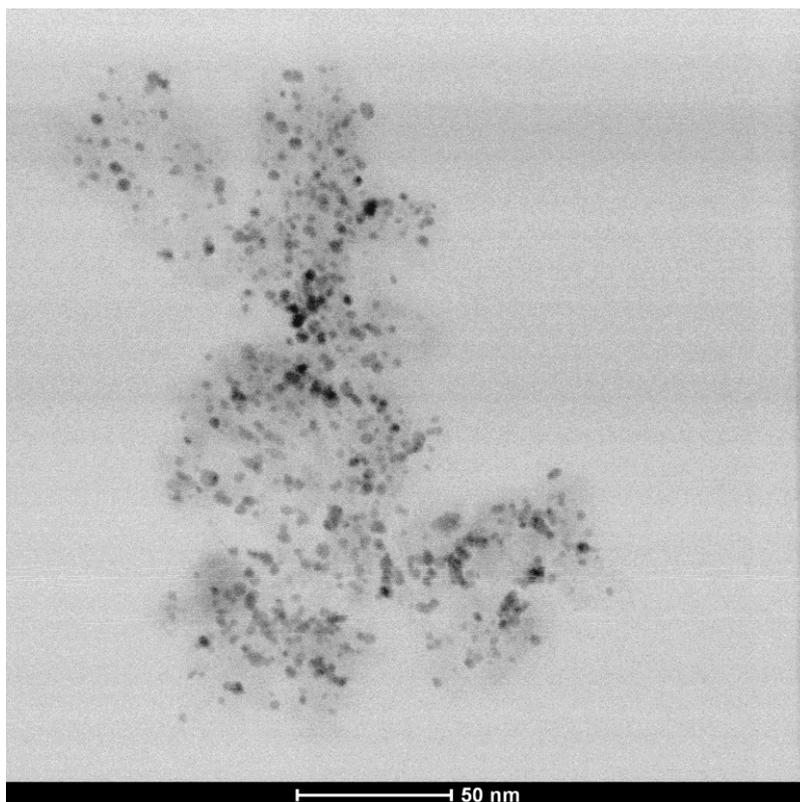


Figura 26 - Foto de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrando as partículas de metal dispersas pelo suporte, feita para o monometálico Ir/Al₂O₃ (ampliação de 450.000 vezes).

A Figura 27, por sua vez, mostra a distribuição dos diâmetros médio medidos. Para o Ir/Alumina foram contabilizadas 745 partículas (de boa visualização) presentes, ao todo, em 10 imagens analisadas. Nota-se, por fim, que a maior população de partículas se encontra na faixa de 25 a 30 Å, reiterando mais uma vez a boa dispersão e tamanho médio de partícula de Ir ideal.

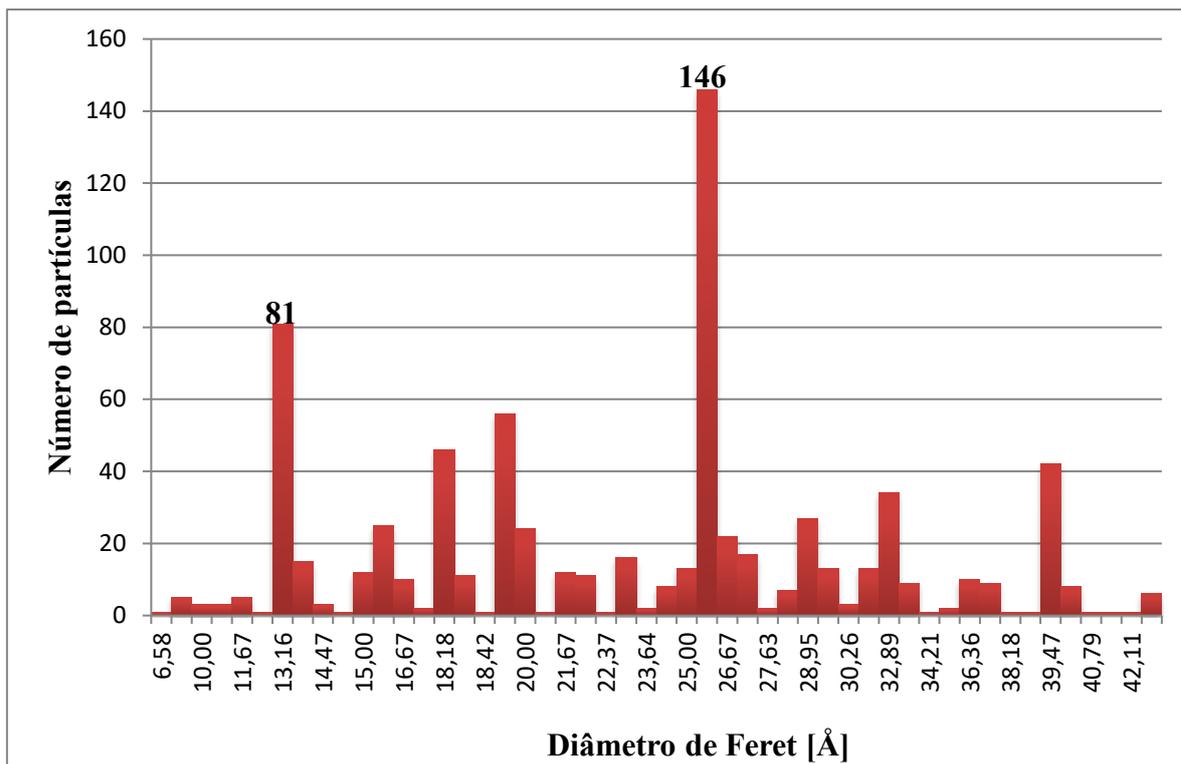


Figura 27 - Distribuição de tamanho de partícula do catalisador Ir/Al₂O₃ (745 partículas mensuradas).

Por fim, apresentam-se abaixo os resultados para os diâmetros lineares e superficiais de ambos, após compilar a Tabela 5 para fins de comparação.

Nota-se que realmente os diâmetros se diferem para o Ir e Ru e que possivelmente, o catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ tenha desempenho catalítico um pouco melhor. O fato do Ir conseguir se dispersar bem com $dp_{(L)} = 24,00$, mostra a sua boa interação com o suporte alumina.

Tabela 8 - Diâmetros das partículas metálicas após sete impregnações.

Catalisador	$dp_{(L)}$ * [Å]	$dp_{(A)}$ ** [Å]
Ir-Ru/Al ₂ O ₃	30,44	41,70
Ir/Al ₂ O ₃	24,00	29,05

$$* dp_{(L)} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad ** dp_{(A)} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

Agora, serão apresentados separadamente os resultados do teor metálico de Ru e Irídio para ambos os catalisadores. Tal separação é necessária, pois foram utilizadas metodologias de análise diferentes para cada metal: para o Rutênio, o melhor

comprimento de onda para a análise já era conhecido (267,876 nm – vide Figura 27), sendo utilizada uma faixa de concentração para os padrões de calibração de 0 a 18 ppm; já para o Irídio, fez-se necessário primeiramente determinar o melhor comprimento de onda para análise (chegando-se a 263,971 nm – vide Figura 28), sendo feitas as amostragens para todos os valores disponíveis no equipamento. Além disso, precisou-se trabalhar com uma faixa mais baixa de concentração (entre 0 e 9 ppm), uma vez que maiores concentrações de Ir geram interferência na chama de plasma de argônio, dificultando a determinação precisa do ICP.

As figuras 28 e 29 também mostram a curva de calibração das soluções padrões de Ru e Ir utilizadas para se desenvolver a curva base para as determinações; nelas, também são apresentados alguns parâmetros matemáticos da curva.

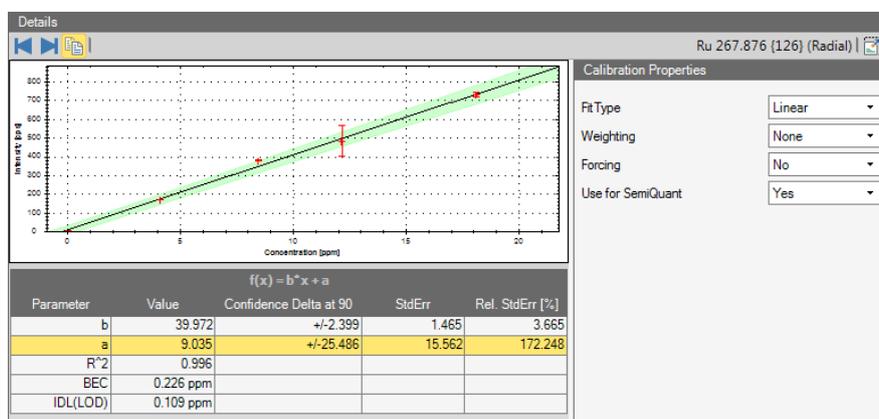


Figura 28 - Curva de calibração padrões de Rutênio (0 a 18 ppm) para análise no ICP-OES (emissão atômica).

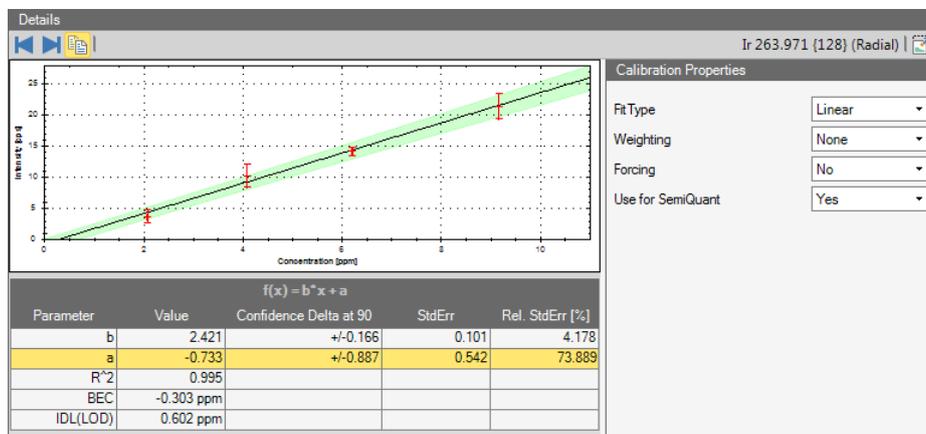


Figura 29 - Curva de calibração padrões de Irídio (0 a 9 ppm) para análise no ICP-OES (emissão atômica).

As tabelas 9, 10 e 11 apresentam todos os passos da metodologia. São mostradas as massas de catalisador pesadas para cada amostra na primeira linha, passando por todas as diluições até se iniciar a análise em si; após, são apresentados os resultados de concentração em termos de metal (ppm) encontrados pelo equipamento e por último, fez-se os cálculos retroativos, determinando o teor mássico de metal.

Tabela 9 - Desenvolvimento das massas e alíquotas na metodologia de análise ICP para o lote de catalisador bimetálico Ir-Ru/Al₂O₃, obtendo-se os resultados em termos de Rutênio.

CATALISADOR		Ir-Ru/Alumina		
LOTE	<u>UM</u>	<u>DOIS</u>	<u>TRÊS</u>	
Massa catalisador (mg)	49,59	48,95	50,77	
Proporção molar metálica	Ir:Ru = 1:1	Ir:Ru = 1:1	Ir:Ru = 1:1	
%Metal	Ru = 11,51	Ru = 11,51	Ru = 11,51	
Massa metálica (mg)	Ru = 5.7058	Ru = 5.6322	Ru = 5.81895	
Solução concentrada (mL)	100,0	100,0	100,0	
Concentração (ppm)	Ru = 57.058	Ru = 56.322	Ru = 58.1895	
Densidade (g/mL)	1,02564	1,02774	1,03244	
Massas pesadas (g)	11,3617	11,5800	11,3653	
Alíquotas diluições (mL)	11,08	11,27	11,01	
Solução diluída (mL)	100,0	100,0	100,0	
Concentração de análise (ppm)	Ru = 6.3245	Ru = 6.3475	Ru = 6.4067	
Resultados "diluídas" (ppm)	6.531	6.816	6.856	
Resultados concentradas (ppm)	58.944	60.479	62.271	
Massa metálica (mg)	5.8944	6.0479	6.2271	
%Metal real total	11,88	12,36	12,26	
%Metal real média	<u>Ru = 12,17</u>			
Precisão de análise (erro percentual)	1,5612			

Tabela 10 - Desenvolvimento das massas e alíquotas na metodologia de análise ICP para o lote de catalisador monometálico Ir/Al₂O₃.

CATALISADOR	Ir/Alumina		
	LOTE	UM	DOIS
Massa catalisador [mg]	51,29	46,97	49,58
Proporção molar metálica	-----	-----	-----
%Metal	34,24	34,24	34,24
Massa metálica [mg]	17,56170	16,08253	16,97619
Solução concentrada [mL]	100,0	100,0	100,0
Concentração [ppm]	175,61696	160,82528	169,76192
Densidade [g/mL]	1,02744	1,02320	1,02890
Massas pesadas [g]	5,8841	6,4424	6,0693
Alíquotas diluições (1) [mL]	5,73	6,30	5,90
Volume sol. diluída (1) [mL]	100,0	100,0	100,0
Concentração diluída (1) [ppm]*	10,0575	10,1261	10,0140
Massas pesadas (1) [g]	25,8338	25,754	26,0237
Alíquotas diluições finais [mL]	25,14385	25,17005	25,29274
Volume sol. diluída final [mL]	50,0	50,0	50,0
Concentração diluída final [ppm]	5,05769	5,09748	5,06561
Resultados "diluídas final" [ppm]	5,367	4,994	5,292
Resultados "diluídas (1)" [ppm]	10,67258878	9,920518754	10,46150009
Resultados concentradas [ppm]	186,3572104	157,5604556	177,3489109
Massa metálica [mg]	18,63572104	15,75604556	17,73489109
%Metal real total	36,3340	33,5449	35,7703
%Metal média real	<u>35,22</u>	**OBS: 34,34% é o teor teórico gravimétrico.	
Precisão de análise (erro percentual)	3,1642		

Tabela 11 - Desenvolvimento das massas e alíquotas na metodologia de análise ICP para o lote de catalisador bimetálico Ir-Ru/Al₂O₃, obtendo-se os resultados em termos de Irídio.

CATALISADOR	Ir-Ru/Alumina		
	LOTE	<u>UM</u>	<u>DOIS</u>
Massa catalisador [mg]	49,59	48,95	50,77
Proporção molar metálica	Ir:Ru = 1:1	Ir:Ru = 1:1	Ir:Ru = 1:1
%Metal	Ir = 21,88	Ir = 21,88	Ir = 21,88
Massa metálica [mg]	Ir = 10.8523	Ir = 10.7122	Ir = 11.11041
Solução concentrada [mL]	100,0	100,0	100,0
Concentração [ppm]	Ir = 108.523	Ir = 107.122	Ir = 111.1041
Densidade [g/mL]	1,02564	1,02774	1,03244
Massas pesadas [g]	11,3617	11,5800	11,3653
Alíquotas diluições (1) [mL]	11,08	11,27	11,01
Volume sol. diluída (1) [mL]	100,0	100,0	100,0
Concentração diluída (1) [ppm]*	12,0243	12,0726	12,2326
Massas pesadas (1) [g]	25,9388	25,82	26,275
Alíquotas diluições finais [mL]	25,29036	25,12309	25,44942
Volume sol. diluída final [mL]	50,0	50,0	50,0
Concentração diluída final [ppm]	6,08198	6,06602	6,22625
Resultados "diluídas final" [ppm]	6,68	6,379	6,182
Resultados "diluídas (1)" [ppm]	13,20661	12,69549	12,14565
Resultados concentradas [ppm]	119,2184	112,6742	110,3328
Massa metálica [mg]	11,921	11,2674	11,0332
%Metal real total	24,0408	23,0182	21,7319
%Metal média real	<u>Ir = 22,93</u>		
Precisão de análise (erro percentual)	3,4842		

A partir das Tabelas 9 e 11, podemos compilar os resultados na tabela 12 abaixo e apresentar o teor mássico para o bimetálico, uma vez que as análises foram feitas separadamente para o Ir quanto para o Ru.

Tabela 12 – Resultados de teor metálico para o catalisador Ir-Ru/Al₂O₃, a partir das metodologias utilizadas.

%Metal real	Ir = 24,04 // Ru = 11,88	Ir = 23,02 // Ru = 12,36	Ir = 21,73 // Ru = 12,26
%Metal real total	35,92	35,38	33,99
%Metal média real	<u>35,10</u>	**OBS: 33,36% é o teor teórico gravimétrico.	

Para finalizar a batelada de caracterizações, fez-se a análise de Adsorção Química de H₂ conforme metodologia já detalhada aqui, em triplicata, reunindo os valores médios dessa triplicata na Figura 30 abaixo. Nota-se que os resultados estão em concordância com os da MET realizada para o Ir/Alumina para o parâmetro tamanho médio de partícula (diâmetro linear). Já os valores de dispersão, área superficial de metal e volume de adsorção da monocamada estão muito próximos ao do catalisador americano S405 (Armstrong, 1978).

Pulse Titration Analysis Report
Generated by Quantachrome TPRWin v2.0

Created by: Vinicius	Analysis Date: 02/15/2018
Sample Weight: 0.138 g	Detector current: 150.0 mA
Flow rate: 140	Ignore values below baseline
Attenuation: 8	Ambient Pressure: 760.00 mmHg
Baseline: 0.000	Stoichiometry: 2.000
Ambient Temp.: 295.00 K (21.85 °C)	Density: 22.420
Titration Gas: Hydrogen	Molecular Weight: 192.220
Adsorbent: Iridium	Cross Section Area: 8.621 Å ²
g/cc	Metal loading: 35.22 %

Total Volume Adsorbed:	911.62 µL
Total Volume (stp):	844.09 µL
Specific Volume Adsorbed:	6125.50 µL/g
Monolayer Uptake Volume:	273.29 µmole/g

Metal Surface Area:	28.38 m ² /g
Surface Area/gr of metal:	80.58 m ² /g
Avg crystallite size:	33.21 Å
Dispersion:	29.83 %

Figura 30 - relatório de análise do CHEMBET 3000, com dados médios da triplicata realizada.

5. CONCLUSÃO

Com os dados apresentados e com tudo o que foi abordado nos retrabalhos recentes que desencadeou nesse, pode-se concluir duas coisas: a precisão do processo gravimétrico é realmente alta e confiável para se impregnar os catalisadores, não só via método incipiente mas também outros, com mais ou menos etapas de impregnação; e que os catalisadores apresentam ótimos indícios que os testes de desempenho serão um sucesso.

O ataque ácido aos catalisadores devido ao ácido clorídrico, estudado em trabalhos de Iniciação anteriores, não ocorreu mais uma vez, reiterando 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, finalmente.

6. TRABALHOS FUTUROS

- i. Realização de testes de desempenho catalítico;
- ii. Elaboração de publicação interna de uma Garantia de Produto relativa às metodologias de caracterizações físico-químicas;
- iii. Estudo da produção dos catalisadores Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ via patente americana Shell 405.

7. 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.