



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
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/CNPq/INPE)**

**Bruna Claro Pajaki (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: brunaclaro@alunos.eel.usp.br**

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

COLABORADORES

Dr^a. Fabiana Ferrari Dias (LCP/INPE)

Julho de 2013

FOLHA DE APROVAÇÃO

A minha mãe e meu pai,

VILMA HELENA CLARO E EDUARDO PAJAKI.

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 - 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.

Ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues pelo fornecimento da alumina sintetizada no LCP/INPE.

Ao orientador Dr. Turibio Gomes Soares Neto pelo conhecimento passado, e pela orientação e dedicação na realização deste trabalho.

A Dr^a. Fabiana Ferrari Dias pelo apoio na realização deste trabalho.

RESUMO

Iniciou-se o desenvolvimento da análise química de dois lotes de catalisador Ru/Al₂O₃, e de um lote de Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos próximos a 33% em peso, que foram preparados e caracterizados pelo bolsista anterior a partir de soluções contendo precursores metálicos pelo método de impregnação por excesso. Foram empregadas 6 etapas de impregnação, utilizando-se como suporte alumina sintetizada no LCP/INPE. Os três lotes foram analisados quimicamente através da solubilização dos catalisadores pelo método da fusão alcalina com peróxido de sódio em cadinhos de corundum, sendo o método adaptado para se determinar Ir e Ru suportados em alumina. O teor de metal foi determinado pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica e para tanto foi utilizado um Espectrômetro de Absorção Atômica de chama da PerkinElmer, modelo AA300. Também houve a preparação e caracterização de um lote de catalisador Ir/Al₂O₃ com teor metálico próximo a 33% em peso, a partir de solução contendo precursor metálico clorado pelo método de impregnação por excesso. Foram empregadas 6 etapas de impregnação, utilizando-se alumina sintetizada no LCP/INPE como suporte. O catalisador obtido foi caracterizado utilizando-se o método BET, através da adsorção de N₂ ao final de cada uma das 6 etapas de impregnação, para a obtenção dos valores de área específica e volume e distribuição de mesoporos. Os dois lotes de catalisador Ru/Al₂O₃, o único lote de Ir-Ru/Al₂O₃ e o catalisador Ir/Al₂O₃ preparado foram analisados quimicamente pelo método de fusão alcalina com peróxido de sódio em cadinhos de corundum. O teor de metal dos 4 catalisadores foi determinado pela técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com plasma, e o equipamento utilizado foi um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da Massa Spectro, modelo Arcos.

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

ABSTRACT

Two lots of catalyst Ru/Al₂O₃, and a lot of Ir-Ru/Al₂O₃ with 33% metallic content in weight were analyzed. These catalysts were prepared and characterized by the previous scholarship from chlorinated metallic precursor solutions (ruthenium chloride hydrate - RuCl₃.xH₂O and hexachloroiridic acid hydrate – H₂IrCl₆.xH₂O) by the excess impregnation method. Six impregnation steps were employed, using alumina synthesized at LCP/INPE as a support. The three lots were analyzed by the chemical analysis method, consisted in dissolving the catalyst through alkaline fusion with sodium peroxide in corundum crucibles. This method was adapted to measure Ir e Ru supported on alumina. Metal content was evaluated by the technique of Atomic Absorption Spectrometry flame employing Perkin Elmer equipment, Model AA 300. A catalyst of Ir/Al₂O₃ also was prepared with 33% metallic content in weight, based on chlorinated metallic precursor solution (hexachloroiridic acid hydrate – H₂IrCl₆.xH₂O) by the excess impregnation method. Six impregnation steps were employed, using alumina synthesized at LCP/INPE as a support. This catalyst was characterized using BET method, through N₂ adsorption at the end of each of the six impregnation steps, in order to obtain values of specific area, and volume and mesopore distribution. The two lots of catalyst Ru/Al₂O₃, the single lot of catalyst Ir-Ru/Al₂O₃ and the catalyst Ir/Al₂O₃ prepared were analyzed by the chemical analysis method, consisted in dissolving the catalyst through alkaline fusion with sodium peroxide in corundum crucibles. Metal content of the four catalysts was evaluated by the technique of Atomic Emission Spectrometry plasma employing a Massa Spectro equipment, Model Arcos.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 - Componentes de um sistema micropropulsivo	1
Figura 2 - Forno para tratamento térmico	13
Figura 3 - Barquinha contendo o catalisador recém-impregnado dentro do forno para tratamento térmico	13
Figura 4 - Material solubilizado contendo o elemento de interesse	17
Figura 5 - Detalhe da mistura em refluxo	17
Figura 6 - Soluções das amostras dos catalisadores: (1) Ru/Al ₂ O ₃ (lote 1), (2) Ru/Al ₂ O ₃ (lote 2), (3) Ir- Ru/Al ₂ O ₃ e (4) Ir/Al ₂ O ₃	20
Figura 7 - Esquema simplificado do método ICP-AES.	27
Figura 8 - Evolução da porosidade	37

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 1 - Alterações realizadas no processo de abertura das amostras na 1º tentativa ..	18
Tabela 2 - Alterações realizadas no processo de abertura das amostras na 2º tentativa ..	18
Tabela 3 - Alterações realizadas no processo de abertura das amostras na 3º tentativa ..	19
Tabela 4 - Abertura da amostra do catalisador Ir/ Al ₂ O ₃ preparado	19
Tabela 5 - Processo de abertura do Shell 405	24
Tabela 6 – Preparação do catalisador Ir/Al ₂ O ₃	35
Tabela 7 - Evolução da área específica em função do número de impregnações	35
Tabela 8 - Evolução do volume de poros do catalisador Ir/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações.....	36
Tabela 9 – Preparação dos padrões.....	38
Tabela 10 – Leituras de absorbância obtidas pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica de chama, utilizando um equipamento Perkin Elmer, modelo AA 300.....	39
Tabela 11 – Cálculo da porcentagem de metal presente na amostra	40
Tabela 12 – Porcentagens de metal nas amostras.	40
Tabela 13 – Análise química do Shell 405 por ICP-AES	41
Tabela 14 – Teores metálicos obtidos por ICP-AES	42

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Considerações iniciais.....	1
1.2 – Estudos e objetivos	2
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS	4
2.1 – Revisão bibliográfica	4
CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	7
3.1. Preparação do catalisador Ir/Al ₂ O ₃	7
3.1.1 – O Suporte	7
3.1.1.1 – Determinação do volume poroso	7
3.1.2 – Solução precursora	8
3.1.2.1 – Determinação da concentração da solução impregnante	9
3.1.2.2 – Volume da solução de impregnação	10
3.1.2.3 – Diluição.....	10
3.1.3 – Impregnação	11
3.1.3.1 – Secagem.....	11
3.1.3.2 – Vácuo	12
3.1.3.3 – Contato suporte-solução	12
3.1.3.4 – Vácuo	12
3.1.3.5 – Redução após a impregnação.....	12
3.2. Técnicas de caracterização.....	14
3.2.1 – Análise da área específica	14
3.2.2 – Volume e distribuição de poros.....	14

3.2.3 – Análise química.....	15
3.2.3.1 – Solubilização da amostra	15
3.2.3.2 – Preparação dos padrões.....	20
3.2.3.3 – Determinação do teor de metal na amostra pelo Método de Adição Padrão..	22
3.2.3.4 – Preparação dos check's.....	23
3.2.3.5 – Abertura do catalisador comercial Shell 405.....	24
3.2.3.6 – Espectrometria de Absorção Atômica de chama	25
3.2.3.7 – Espectrometria de Emissão Atômica com plasma (ICP-AES)	25
CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	28
4.1. Preparação do catalisador Ir/Al ₂ O ₃	28
4.1.1 – O suporte	28
4.1.1.1 – Determinação do volume poroso	28
4.1.2 – Preparação da solução precursora	28
4.1.2.1 – Cálculo da massa de metal.....	29
4.1.2.2 – Volume da solução de impregnação	29
4.1.2.3 – Concentração da solução de impregnação.....	30
4.1.2.4 – Solução-mãe	31
4.2. Caracterização do catalisador	34
4.2.1 –Evolução da área específica durante as impregnações	35
4.2.2 – Evolução da distribuição do volume de poros	36
4.2.3 – Determinação do teor real de metal por análise química	38
4.2.3.1 – Espectrometria de Absorção Atômica de chama	38
4.2.3.2 – Espectrometria de Emissão Atômica com plasma.....	41
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações iniciais

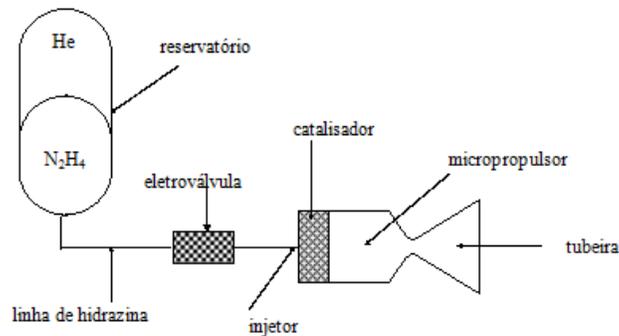


Figura 1 - Componentes de um sistema micropropulsivo

Catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-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. Catalisadores Ru/Al₂O₃ também podem ser empregados em outros sistemas geradores de gases como o sistema de emersão de submarinos em emergência, em substituição ao sistema convencional a ar comprimido, com um grande ganho de eficiência e rapidez de resposta. Nestes sistemas, onde é necessário o emprego de uma maior quantidade de catalisador, o Ru apresenta vantagens em relação ao Ir 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. 2003A,B e 2005). Um sistema micropropulsivo é composto por um

reservatório, onde é armazenado um gás pressurizante (He) e o monopropelente hidrazina, tubulações, eletroválvula, e o corpo do micropropulsor. Este dispositivo é mostrado esquematicamente na Figura 1.

1.2 - Estudos e objetivos

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

- Determinar as condições ideais para a análise química do teor real de metal em catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ preparados a partir de precursores metálicos clorados;
- Realização da análise química do catalisador Shell para verificação do teor metálico pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica de chama, e posteriores testes para verificação da boa leitura ou não do AA300;
- Preparação e caracterização de um catalisador Ir/Al₂O₃ com cerca de 33% de teor de metal, a partir de um precursor metálico clorado utilizando o método de impregnação por excesso. Tal catalisador foi preparado empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada no LCP/INPE.
- Realização da análise química dos catalisadores Ru/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ para verificação do teor metálico.

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 para a análise química e otimização da preparação e caracterização dos catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Primeiramente foi realizado um estudo para se familiarizar com os conceitos e temas principais relativos à catálise, 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 referência pode-se citar (IBP, 1984; Figueiredo e Ribeiro, 1987).

2.1 - Revisão bibliográfica

Há diversas referências na literatura a respeito da preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃. Neste relatório, citaremos algumas referências que julgamos serem fundamentais. A seguir são destacados alguns trabalhos em que se procurou citar as informações mais importantes.

Lin et al. (2007) prepararam catalisadores de rutênio isento de cloro residual através da redução do RuCl₃ por hidrazina para uso em síntese da amônia. O suporte alumina foi impregnado com RuCl₃ em solução aquosa na temperatura ambiente. Após secagem, a 393 K por 3 horas, o catalisador foi colocado sob agitação em uma solução de 0,1M de KOH com diferentes concentrações de hidrazina. Os catalisadores foram caracterizados por MET, difração de raios-X e quimissorção de CO. Foi observada maior atividade nos catalisadores preparados por redução com hidrazina do que nos catalisadores reduzidos com hidrogênio. O tamanho de partícula e a dispersão do catalisador, reduzido com hidrazina, foram dependentes da razão molar hidrazina/rutênio, influenciando assim a

atividade do catalisador Ru/Al₂O₃. O catalisador mais promissor foi obtido quando a razão hidrazina/rutênio (mol/mol) ficou na faixa de 1 a 3. Observações desse estudo sugerem que a redução com hidrazina é mais interessante que o método de redução com hidrogênio e poderia ser usada para a preparação de catalisador de rutênio suportado sobre óxidos livre de cloro.

Soares Neto (1998) preparou catalisadores Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos totais compreendidos entre 2 e 30% em peso, utilizando como precursores soluções de H₂IrCl₆ e RuCl₃. Os catalisadores contendo 30% de metal foram caracterizados antes e após os testes em micropropulsor, através de medidas de área específica total, medidas de diâmetro de partículas metálicas, a partir de dados de MET, quimissorção de H₂, entre outras. Os resultados de frequência de rotação (FR), obtidos na reação de hidrogenação do benzeno a 60°C, sobre catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ antes de seu emprego em micropropulsores, e calculados com base nos números de sítios ativos fornecidos pelas medidas de quimissorção de H₂, foram muito elevados. Tal fato pode ser atribuído à interferência do cloro residual na quantificação dos sítios ativos de Ru (Lu, K.;Tatarchuk, B.J., 1987; Narita,T.; Miura, H.; Ohira, M.; Hondu, H.; Sugiyama, K. Matsuda, T.; Gonzalez, R.D., 1987 ; Mazzieri, V.; Coloma-Pascual, F.; Arcoya, A.; L'Argentièrre, P. C. e Figoli, N. S., 2003), e conseqüentemente, nas medidas cinéticas de frequência de rotação. Após uso no micropropulsor de 2N, onde as condições de temperatura, pressão e ação redutora são extremas, as medidas de quimissorção de H₂ indicaram ter ocorrido um aumento aparente da dispersão de Ru, quer no catalisador monometálico, quer nos bimetálicos, contrariamente ao que ocorreu com o catalisador de Ir, o qual apresentou um aparente crescimento das partículas. Apesar de, para todos os catalisadores, ter havido perda de massa metálica e uma ligeira sinterização, o aumento aparente da dispersão de Ru deve ser imputado à maior remoção do cloro, já que as medidas de MET mostraram claramente não haver variação significativa dos diâmetros médios de partícula provocada pelos testes em micropropulsor.

Qi et al. (2004) desenvolveram um método para a determinação exata e precisa de elementos do grupo da platina (PGEs) em concentrações a nível de ppb em amostras geológicas. Os autores relatam um método analítico melhorado para a determinação de Pt, Pd, Ru, Ir e Rh a níveis sub-ppb por “Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICP-MS)”, através da fusão das amostras com peróxido do sódio em cadinhos de corundum. São combinadas a digestão ácida e a fusão com peróxido, e a solução contendo os elementos do grupo da platina é pré-concentrada usando a técnica da co-precipitação com Telúrio. A determinação limite para os elementos do grupo de platina está na faixa de 0.01–0.19 ng.g-1.

Jofre (2008) preparou catalisadores de Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos próximos a 30% em peso, empregando vinte etapas de impregnação e utilizando uma alumina sintetizada no LCP/INPE como suporte. Os catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores de Ru/Al₂O₃ 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.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo serão apresentados os métodos experimentais utilizados durante o projeto de pesquisa deste trabalho de iniciação científica com o objetivo de alcançar as propostas apresentadas no CAPÍTULO 1.

3.1 – Preparação do catalisador Ir/Al₂O₃

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

3.1.1 – O suporte

O suporte utilizado foi uma alumina originária do lote M08CGE preparado pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP do INPE. Utilizou-se uma alumina esferoidizada e com área específica média de 172,884 m²/g. Uma amostra de 1 grama da alumina foi separada para ser utilizada no experimento de determinação do volume poroso deste suporte.

3.1.1.1 - Determinação do volume poroso

A determinação do volume poroso é essencial para se definir a concentração da solução a ser utilizada para impregnar o suporte e, assim, preparar o catalisador com o teor metálico de Ir desejado. O método utilizado para a determinação do volume poroso da alumina é descrito a seguir:

Foi colocada em um bequer uma massa de 1g de alumina. Com o auxílio de uma pipeta de 500 μ L, adicionou-se água ao suporte previamente seco em estufa a 110 °C, gota a gota, até que a aparência externa da alumina se mostrasse úmida e os grãos de alumina ficassem aglomerados. Determinou-se a massa de água utilizada, a qual foi convertida para volume utilizando-se o valor tabelado de densidade na temperatura do experimento. Este procedimento foi realizado em triplicata, tendo sido tomado o valor médio dos três valores obtidos de volume específico de poros do suporte. A fórmula seguinte foi utilizada para determinar o volume poroso da alumina, em mL/g:

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

Onde:

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

V_{wp} = volume de água no wet point (mL);

M_s = massa seca da alumina (g).

3.1.2 – Solução precursora

A solução precursora utilizada na preparação do catalisador Ir/Al₂O₃ tem uma acidez livre de 0,3 N de HCl para melhor dispersar o metal na superfície. O precursor metálico usado

para o preparo da solução para impregnação foi o ácido hexacloroirídico (IV) hidratado ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Inicialmente, foi pesado um balão volumétrico de 100 mL vazio e o frasco fechado contendo o sal. Por meio de um funil, o ácido foi transferido para o balão volumétrico e completado o volume com água destilada. Foi pesada a massa do frasco vazio que continha o ácido e então a massa do $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi calculada a partir da diferença de massas. O balão volumétrico também foi pesado cheio a fim de calcularmos a densidade da solução. A partir desta solução preparou-se a solução de impregnação com concentração necessária para se preparar um catalisador Ir/ Al_2O_3 contendo aproximadamente 33% em peso de metal.

3.1.2.1 - Determinação da concentração da solução impregnante

A concentração da solução de impregnação para impregnar o suporte pode ser calculada a partir da fórmula mostrada a seguir, sendo este impregnado 6 vezes e para se obter o teor metálico de 33% em peso:

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

Onde:

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

%M = porcentagem em peso final de metal;

N = número de impregnações;

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

3.1.2.2 - Volume da solução de impregnação

$$VSI = V_p \times N \times M_s \quad (3)$$

Onde:

VSI = volume da solução de impregnação (mL);

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

N = número de impregnações;

M_s = massa seca da alumina (g).

3.1.2.3 – Diluição

Para se preparar a solução impregnante para o catalisador Ir/Al₂O₃ foram necessárias correções a partir da solução precursora descrita no tópico 3.1.2. Foram utilizados 3 frascos de H₂IrCl₆.xH₂O contendo 7,137704 g de Ir no total. Como a preparação foi realizada em um balão de 25 mL, obtivemos primeiramente uma solução com concentração de 0,28551 gIr/ mL. Já a concentração da solução de impregnação que desejamos obter é de aproximadamente 0,21 gIr/mL.

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

$$d = \frac{m}{V} \quad (4)$$

Onde:

d = densidade da solução (g/mL);

m = massa da solução (g);

V = volume da solução (mL).

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (5)$$

Onde:

C_1 = concentração da solução 1;

V_1 = volume da solução 1;

C_2 = concentração da solução 2;

V_2 = volume da solução 2.

3.1.3 – Impregnação

O método empregado na preparação do catalisador Ir/Al₂O₃ foi o da impregnação úmida, também chamado de impregnação por excesso. A impregnação seguiu uma série de etapas descritas a seguir:

3.1.3.1 – Secagem

A alumina foi colocada na estufa por no mínimo 4 horas, a fim de se retirar qualquer umidade presente e facilitar a entrada da solução nos poros do suporte.

3.1.3.2 – Vácuo

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

3.1.3.3 - Contato suporte-solução

Para o catalisador Ir/Al₂O₃ foi colocada uma massa de 4,95989g de alumina em um béquer. Logo em seguida, utilizando-se uma pipeta de 1000 µL, foram adicionados dois volumes, em torno de 1,94429 mL com densidade de 1,31097 g/mL, totalizando em média 2,54892g para cada impregnação, para que o catalisador atinja 33% em peso durante as 6 impregnações.

3.1.3.4 – Vácuo

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

3.1.3.5 - Redução após a impregnação

Ao final de cada impregnação o material foi reduzido sob H₂ a uma temperatura de 400°C por 4 horas. As Figuras 2 e 3 ilustram essa última etapa.



Figura 2 – Forno para tratamento térmico

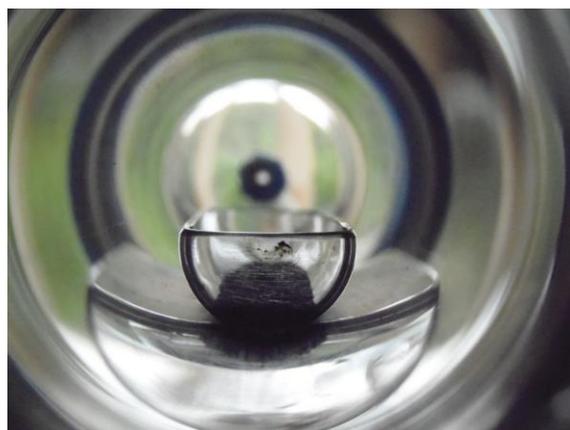


Figura 3 – Barquinha contendo o catalisador recém-impregnado dentro do forno para tratamento térmico

É importante ressaltar que após cada etapa de impregnação, tomou-se uma alíquota como amostra para estudos da evolução das propriedades texturais do suporte.

3.2 – Técnicas de caracterização

O catalisador foi caracterizado após cada etapa de impregnação com o objetivo de acompanhar a evolução da área específica e do volume de mesoporos e sua distribuição. Para as medidas destas propriedades texturais utilizou-se o método BET, através da adsorção de N₂, para a obtenção dos valores.

3.2.1 - Análise da área específica

As áreas específicas do suporte e do catalisador foram determinadas empregando-se um aparelho modelo Nova 1000 da Quantachrome. Antecedendo as medidas de adsorção, uma limpeza na superfície do catalisador foi efetuada. Para tanto, o mesmo foi aquecido a 573 K por 2 h, sob vácuo primário (10^{-3} bar).

Os valores das áreas superficiais específicas foram obtidos através da adsorção de N₂, realizada à temperatura do nitrogênio líquido, segundo o método desenvolvido por Brunauer et al. (1938).

3.2.2 - Volume e distribuição de poros

Medidas de volume e de distribuição do tamanho de poros foram efetuadas para o catalisador, a fim de se acompanhar a evolução destas propriedades em função do número de impregnações e do teor metálico total. O aparelho usado foi o modelo Nova 1000 da

Quantachrome, pertencente ao LCP/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 compreendidos entre 1 e 20 nm, dois métodos de cálculos foram utilizados:

- 1- Distribuição (em forma de gráficos) pelo método BJH;
- 2- Distribuição (em forma de tabelas) usando o programa computacional apresentado por PALAZZO (1976), adaptado ao sistema computacional do INPE (SOARES NETO e CUNHA (1993)).

3.2.3 – Análise química

3.2.3.1 - Solubilização da amostra

A alumina empregada como suporte nesses catalisadores apresenta elevada resistências mecânica e térmica, o que conduz a catalisadores de difícil solubilização pelos métodos tradicionais utilizando-se ataques ácidos, inclusive por ataque com água régia. Portanto, foi necessário desenvolver outra técnica para solubilizar as amostras de catalisadores, sendo nesse caso empregado o método de solubilização da amostra por fusão alcalina com peróxido de sódio, conforme descrito por QI et. al. (2004), cujo método foi usado por este pesquisador para determinar elementos do grupo da platina em amostras geológicas. Este método foi adaptado no presente trabalho para se determinar Ir e Ru suportados em alumina, usando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

Cerca de 120 mg de catalisador foram moídos finamente e colocados na estufa a 110°C por até 24h para completa secagem. Após a secagem, a amostra foi retirada da estufa e colocada no dessecador para resfriar o catalisador e o béquer. Enquanto isso,

aproximadamente 800 mg de peróxido de sódio foi moído finamente e colocado em uma cápsula, pois o peróxido é altamente higroscópico. Por fim pesou-se em um cadinho de corundum, o qual é confeccionado com alumina não porosa de alta pureza, aproximadamente 100 mg de catalisador que estava em repouso no dessecador. A razão entre a massa de catalisador e de peróxido utilizada foi de 1/8. O peróxido contido na cápsula foi misturado com a amostra contida no cadinho, a mistura foi levada à mufla a 700 °C por 5 min. Após a fusão, o cadinho foi resfriado colocando-o em cima de um tijolo evitando assim um choque térmico. Em seguida, o material fundido foi retomado com ácido clorídrico concentrado (37%) até sua total solubilização, ou seja, até que o material fundido se soltasse do fundo do cadinho.

O material solubilizado contendo o elemento de interesse foi transferido para um béquer de 250 ml e diluído quantas vezes fossem necessárias levando à secura, até que não se observasse mais sólido escuro em suspensão. Em seguida, diluiu-se numa mistura de 50 ml de HCl + H₂O (1/1); a solução foi levada à fervura em placa de aquecimento e deixada refluxando até quase a secura.

Após o resfriamento, transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 200 ml e adicionou-se:

- 20 ml de HCl P.A.;
- 4 ml de solução de lantânio a 5%;

e completou-se com água destilada até o menisco.

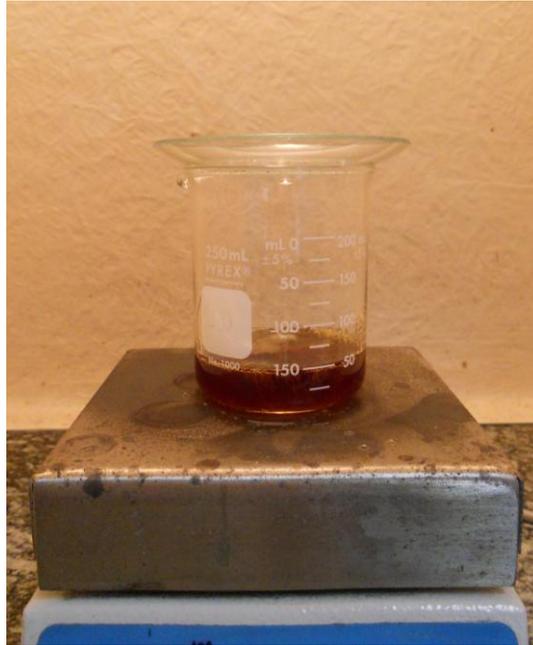


Figura 4 – Material solubilizado contendo o elemento de interesse



Figura 5 – Detalhe da mistura em refluxo

Tal procedimento experimental descrito anteriormente e ilustrado pelas Figuras 4 e 5 acima, foi realizado em todas as tentativas de aberturas sofrendo algumas alterações, apresentadas nas Tabelas 1 e 2:

Tabela 1 – Alterações realizadas no processo de abertura das amostras na 1° tentativa

1° TENTATIVA DE ABERTURA DAS AMOSTRAS			
	Ru/Al₂O₃ (lote 1)	Ru/Al₂O₃ (lote 2)	Ir-Ru/Al₂O₃
<i>Razão catalisador e peróxido</i>	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
<i>Temperatura da mufla</i>	700 °C	700 °C	700 °C
<i>Tempo de fusão</i>	10 min	5 min	5 min
<i>Retomado com HCl P.A.</i>	nenhuma vez	3 a 4 vezes	3 a 4 vezes
<i>Mistura 50 mL de HCl + H₂O (1/1)</i>	não foi levada à secura	foi levada à secura	foi levada à secura
<i>Balão volumétrico</i>	250 mL	200 mL	200 ml
<i>Itens adicionados ao balão</i>	I	II	II

I – água destilada e deionizada até o menisco.

II – 20 mL de HCl P.A., 4 mL de solução de lantânio a 5% e água destilada e deionizada até o menisco.

Tabela 2 – Alterações realizadas no processo de abertura das amostras na 2° tentativa

2° TENTATIVA DE ABERTURA DAS AMOSTRAS		
	Ru/Al₂O₃ (lote 2)	Ir-Ru/Al₂O₃
<i>Razão catalisador e peróxido</i>	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$
<i>Temperatura da mufla</i>	700 °C	700 °C
<i>Tempo de fusão</i>	10 min	10 min
<i>Retomado com HCl P.A.</i>	nenhuma vez	3 vezes
<i>Mistura 50 mL de HCl + H₂O (1/1)</i>	não foi levada à secura	não foi levada à secura
<i>Balão volumétrico</i>	250 mL	250 mL
<i>Itens adicionados ao balão*</i>	I	I

I – água destilada e deionizada até o menisco.

Nas duas tentativas de abertura das amostras descritas anteriormente, o método de análise química utilizado foi o de Espectrometria de Absorção Atômica de chama, que será detalhado no tópico 3.2.3.6.

Já nas tentativas de abertura descritas nas Tabelas 3 e 4 abaixo, o método de análise química utilizado foi o ICP-AES, que será detalhado no tópico 3.2.3.7.

Tabela 3 – Alterações realizadas no processo de abertura das amostras na 3º tentativa

3º TENTATIVA DE ABERTURA DAS AMOSTRAS			
	Ru/Al₂O₃ (lote 1)	Ru/Al₂O₃ (lote 2)	Ir-Ru/Al₂O₃
<i>Razão catalisador e peróxido</i>	1/8	1/8	1/8
<i>Temperatura da mufla</i>	700 °C	700 °C	700 °C
<i>Tempo de fusão</i>	5min	5 min	5 min
<i>Retomado com HCl P.A.</i>	2 vezes	2 vezes	1 vez
<i>Mistura 50 mL de HCl + H₂O (1/1)</i>	não foi levada à secura	não foi levada à secura	não foi levada à secura
<i>Balão volumétrico</i>	200 mL	200 mL	200 mL
<i>Itens adicionados ao balão</i>	I	I	I

I – água destilada e deionizada até o menisco

Tabela 4 – Abertura da amostra do catalisador Ir/Al₂O₃ preparado

TENTATIVA DE ABERTURA DA AMOSTRA	
	Ir/Al₂O₃
<i>Razão catalisador e peróxido</i>	1/8
<i>Temperatura da mufla</i>	700 °C
<i>Tempo de fusão</i>	5min
<i>Retomado com HCl P.A.</i>	1 vez
<i>Mistura 50mL de HCl + H₂O (1/1)</i>	não foi levada à secura
<i>Balão volumétrico</i>	200 mL
<i>Itens adicionados ao balão</i>	I

I – água destilada e deionizada até o menisco

A Figura 6 abaixo mostra as 4 amostras solubilizadas de acordo com os processos descritos nas Tabelas 3 e 4:



Figura 6 - Soluções das amostras dos catalisadores: (1) Ru/Al₂O₃ (lote 1), (2) Ru/Al₂O₃ (lote 2), (3) Ir- Ru/Al₂O₃ e (4) Ir/Al₂O₃

3.2.3.2 - Preparação dos padrões

O método analítico usado foi o da adição padrão descrito por BARROS NETO et. al. (2002).

A partir das soluções preparadas, foram separadas três alíquotas de 50 mL e em cada uma adicionou-se o padrão de cloreto de rutênio de concentração 10.046 ou 10.200 PPM, e no caso do bimetálico adicionou-se também padrão de cloreto de irídio de concentração 1000 PPM de tal forma que fosse obtida concentrações de 40, 80 e 120 PPM, para cada alíquota respectivamente.

Cálculos para a preparação dos padrões de Ir e Ru

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (6)$$

Onde:

C_1 = concentração do padrão de cloreto de rutênio (10.046 ou 10.200 PPM) ou concentração do padrão de cloreto de irídio (1000 PPM);

V_1 = volume a ser calculado do padrão de cloreto de rutênio ou irídio para preparar o padrão (mL);

C_2 = concentração do padrão que se deseja preparar (40, 80 ou 120 PPM);

V_2 = volume do balão volumétrico que se utilizará para preparar o padrão (50 mL).

$$m_{padr\tilde{a}o} = d_{padr\tilde{a}o} \times V_1 \quad (7)$$

Onde:

$m_{padr\tilde{a}o}$ = massa a ser pesada do padrão de cloreto de rutênio ou irídio (g);

$d_{padr\tilde{a}o}$ = densidade do padrão de cloreto de rutênio (1,03 g/mL) ou do padrão de cloreto de irídio (1,034 g/mL);

V_1 = volume do padrão de cloreto de rutênio ou irídio para preparar o padrão, calculado em (6) (mL).

$$V_{real} = \frac{m_{real}}{d_{padr\tilde{a}o}} \quad (8)$$

Onde:

V_{real} = volume real do padrão de cloreto de rutênio ou irídio para preparar o padrão (mL);

m_{real} = massa pesada do padrão de cloreto de rutênio ou irídio (g);

$d_{padr\tilde{a}o}$ = densidade do padr~ao de cloreto de rut~enio (1,03 g/mL) ou do padr~ao de cloreto de ir~idio (1,034 g/mL).

$$C_1 \times V_{real} = C_{real} \times V_2 \quad (9)$$

Onde:

C_1 = concentra~ao do padr~ao de cloreto de rut~enio (10.046 ou 10.200 PPM) ou concentra~ao do padr~ao de cloreto de ir~idio (1000 PPM);

V_{real} = volume real do padr~ao de cloreto de rut~enio ou ir~idio para preparar o padr~ao (mL);

C_{real} = concentra~ao real do padr~ao a ser calculada (PPM);

V_2 = volume do bal~ao volum~etrico que se utilizar~a para preparar o padr~ao (50 mL).

3.2.3.3 - Determina~ao do teor de metal na amostra pelo M~etodo da Adi~ao Padr~ao

$$x_0 = \frac{\bar{x}_p \times \bar{y}_0}{\bar{y}_p - \bar{y}_0} \quad (10)$$

Onde:

x_0 = concentra~ao real do analito na amostra;

$x_p = C_{real}$ = concentra~ao real do padr~ao calculada em (9);

\bar{y}_0 = absorv~ancia da amostra (valor medido para a amostra sem adi~ao padr~ao);

\bar{y}_p = absorv~ancia do padr~ao (valor medido para a amostra com adi~ao padr~ao).

$$X_{real\ amostra} = \frac{x_{0_{40PPM}} + x_{0_{80PPM}} + x_{0_{120PPM}}}{3} \quad (11)$$

Onde:

$X_{real\ amostra}$ = concentração média real do analito na amostra;

$x_{0_{40PPM}}$ = concentração real do analito para o padrão de 40 PPM;

$x_{0_{80PPM}}$ = concentração real do analito para o padrão de 80 PPM;

$x_{0_{120PPM}}$ = concentração real do analito para o padrão de 120 PPM.

$$X_{real\ amostra} \text{ (PPM)} \text{ ----- } 1000 \text{ mL} \quad (12)$$

$$z \text{ (mg)} \text{ ----- } 200 \text{ mL} / 250 \text{ mL}$$

z = quantidade de metal na amostra em mg

$$m_{catalisador} \text{ (g)} \text{ ----- } 100\% \quad (13)$$

$$z \text{ (g)} \text{ ----- } p \text{ (\%)}$$

p = porcentagem de metal na amostra

3.2.3.4 - Preparação dos check's

Check's são soluções preparadas em balões volumétricos de 100 mL com :

- volumes pré-calculados dos padrões de cloreto de rutênio ou irídio, dependendo do tipo de concentração do check que se deseja;
 - 2 ml de solução de lantânio a 5%;
- e completa-se com água destilada até o menisco.

Os check's de Ru preparados foram de 350 PPM, e os de Ir foram de 250 PPM. Eles foram preparados de acordo com as fórmulas (6), (7), (8) e (9).

Adicionou-se lantânio a 5% apenas no check de Ru preparado para a análise do Ru/Al₂O₃ (lote 1).

3.2.3.5 - Abertura do catalisador comercial Shell 405

Após as tentativas de abertura dos catalisadores preparados em laboratório através do método de Espectrometria de Absorção Atômica de chama, sem resultados satisfatórios, tentamos a abertura de um catalisador com teor de metal conhecido, o Shell 405. A abertura ocorreu como mostrado na tabela abaixo.

Tabela 5 - Processo de abertura do Shell 405

TENTATIVA DE ABERTURA DO SHELL 405	
	Shell 405
<i>Razão catalisador e peróxido</i>	1/8
<i>Temperatura da mufla</i>	700 °C
<i>Tempo de fusão</i>	5 min
<i>Retomado com HCl P.A.</i>	nenhuma vez
<i>Mistura 50 mL de HCl + H₂O (1/1)</i>	não foi levada à secura
<i>Balão volumétrico</i>	200 mL
<i>Itens adicionados ao balão</i>	I

I – 4 mL de solução de lantânio a 5% e água destilada e deionizada até o menisco.

A análise química do catalisador comercial Shell 405 foi realizada pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica de chama e pela técnica ICP-AES.

3.2.3.6 - Espectrometria de Absorção Atômica de chama

Uma das técnicas de análise utilizadas para se determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais em uma solução qualquer é o método de Espectrometria de Absorção Atômica de chama. Esta técnica se baseia na absorção de radiação por parte dos elétrons excitados. Tais elétrons ao sofrerem um salto quântico, depois de devidamente excitados por uma chama de gás acetileno e ar, chegando a 2400°C, ou por uma chama de gás acetileno e óxido nítrico podendo atingir até 2900°C, devolvem 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 (lâmpada de cátodo oco) do elemento químico em questão. Dessa maneira, 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. Os resultados são obtidos a partir do gráfico da variação de absorbância em função da análise de várias soluções – padrão. Portanto, utilizou-se um espectrômetro de Absorção Atômica de chama da Perkin Elmer, modelo AA 300, para se determinar os teores metálicos dos dois lotes do catalisador Ru/Al₂O₃, do único lote de catalisador bimetálico de Ir-Ru/Al₂O₃ e do catalisador comercial Shell 405.

3.2.3.7 – Espectrometria de Emissão Atômica com plasma (ICP-AES)

Essa técnica consiste no mesmo fundamento do método de Espectrometria de Absorção Atômica de chama, onde átomos podem absorver energia de forma a promover uma certa população de elétrons a um estado excitado. Esses átomos voltam ao seu estado original

emitindo radiação eletromagnética. A promoção de elétrons a um estado excitado e sua volta ao estado fundamental são as bases de uma infinidade de métodos espectroscópicos.

O princípio fundamental da Espectrometria de Absorção Atômica com plasma consiste na ionização dos elementos pelo plasma indutivo de argônio (ICP). No plasma as amostras são transportadas em forma de aerosol e sofrem uma sequência de processos físico-químicos: dessolvatação, vaporização, dissociação e ionização.

Em seguida, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro (difratada pela rede de difração). Cada região do espectro está associada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas são medidas, pois são proporcionais à concentração.

O conjunto de raios ou o conjunto das radiações eletromagnéticas monocromáticas emitidas e suas correspondentes intensidades são características do tipo do átomo.

É possível gerar um plasma por indução ao dirigir a energia de um gerador de frequência de rádio a um gás apropriado, comumente argônio. Outros gases de plasma utilizados são hélio e nitrogênio. É importante que o gás de plasma seja puro, pois os contaminantes no gás podem apagar a tocha. A Figura 7 ilustra o formato da tocha de plasma.

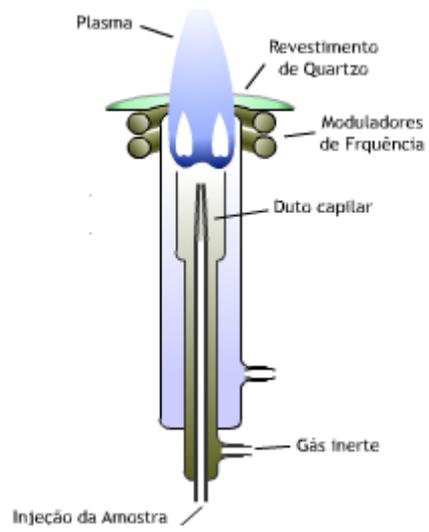


Figura 7 – Esquema simplificado do método ICP-AES

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Preparação do catalisador Ir/Al₂O₃

4.1.1 – O suporte

4.1.1.1 - Determinação do volume poroso

Os volumes de poros obtidos utilizando-se a fórmula (1) foram os seguintes:

$$V_{p1} = 0,39811 \text{ mL/g} \quad V_{p2} = 0,39152 \text{ mL/g} \quad V_{p3} = 0,38638 \text{ mL/g}$$

Calculando a média do volume poroso temos,

$$V_p = \frac{(V_{p1} + V_{p2} + V_{p3})}{3}$$

$$V_p = 0,39200 \text{ mL/g}$$

O volume poroso médio obtido foi de 0,392 mL/g. Esse valor já era esperado devido a resultados obtidos por outros pesquisadores com alumina semelhante.

4.1.2 – Preparação da solução precursora

4.1.2.1 - Cálculo da massa de metal

$$M = \frac{\%M \times M_s}{100 - \%M} \quad (14)$$

Onde:

M = massa de metal;

M_s = massa de alumina seca;

%M = porcentagem de metal no catalisador.

Portanto,

$$M = \frac{33 \times 4,95989}{100 - 33}$$

$$M = 2,44293g$$

4.1.2.2 - Volume da solução de impregnação

Utilizando a fórmula (3) temos:

$$VSI = V_p \times N \times M_s$$

Onde:

VSI = volume da solução de impregnação (mL);

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

N = número de impregnações;

M_s = massa seca da alumina (g).

Portanto,

$$VSI = 0,392 \times 6 \times 4,95989$$

$$VSI = 11,66566 \text{ mL}$$

Porém, para compensar possíveis perdas durante as impregnações, foram preparados 25 mL de solução de impregnação.

4.1.2.3 - Concentração da solução de impregnação

Utilizando a fórmula (2) temos:

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

Onde:

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

%M = porcentagem em peso final de metal;

N = número de impregnações;

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

Portanto,

$$CSI = \frac{33/100}{\left(1 - 33/100\right) \times 6 \times 0,392}$$

$$CSI = 0,20941 \text{ gIr/mL} = 209,412 \text{ gIr/L}$$

4.1.2.4 - Solução – mãe

Foram utilizados 3 frascos de $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ contendo 7,137704 g de Ir no total. Como a preparação foi realizada em um balão de 25 mL, obtivemos primeiramente uma solução com concentração de 0,28551 gIr/ mL e densidade de 1,42076 g/mL.

Utilizando as fórmulas (4) e (5):

$$C = \frac{m}{V}$$

Onde:

C = concentração da solução (gIr/mL);

m = massa de metal (g);

V = volume do balaão volumétrico utilizado (mL).

$$C = \frac{7,137704}{25} = 0,28551 \text{ gIr/mL} = 285,51 \text{ gIr/mL}$$

$$d = \frac{m}{V}$$

Onde:

d = densidade da solução (g/mL);

m = massa da solução (g);

V = volume da solução (mL).

$$d = \frac{m_{\text{balãocheio}} - m_{\text{balãovazio}}}{V}$$

$$d = \frac{62,2797 - 26,7607}{25}$$

$$d = 1,42076 \text{ g / mL}$$

Como precisamos de uma solução com concentração igual a 0,20941 gIr/mL, foi realizada uma diluição por meio de gravimetria com o intuito de se obter resultados mais precisos:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Onde:

C_1 = concentração da solução 1;

V_1 = volume da solução 1;

C_2 = concentração da solução 2;

V_2 = volume da solução 2.

$$0,28551 \times V_1 = 0,20941 \times 25$$

$$V_1 = 18,33648 \text{ mL}$$

Portanto, o volume de solução do balão a ser retirado seria de: $25 - 18,33648 = 6,66351 \text{ mL}$, e adicionaríamos os mesmos $6,66351 \text{ mL}$ de água destilada. Sendo assim:

$$d = \frac{m}{V}$$

$$1,42076 = \frac{m}{6,66351}$$

$$m = 9,46725 \text{ g}$$

A massa a se retirar do balão volumétrico seria de $9,46725 \text{ g}$, porém a massa real retirada foi de $9,01119 \text{ g}$. Sendo assim, a concentração real final e a densidade da nossa solução foi de:

$$d = \frac{m}{V}$$

$$1,42076 = \frac{9,01119}{V}$$

$$V = 6,34251 \text{ mL}$$

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$0,28551 \times (25 - 6,34251) = C_2 \times 25$$

$$C_2 = 0,21307 \text{ g/mL} = 213,07 \text{ gIr/mL}$$

$$d = \frac{m_{\text{bal\~{a}ocheio}} - m_{\text{bal\~{a}ovazio}}}{V}$$

$$d = \frac{59,5351 - 26,7607}{25}$$

$$d = 1,31097 \text{ g / mL}$$

Alcançamos, portanto, um bom resultado para a concentração da solução-mãe de 0,21307 g/mL e densidade de 1,31097 g/mL, já que a concentração da solução de impregnação (CSI) desejada era de 0,20941 g/mL.

Depois de preparada a solução, começou-se a impregnação do catalisador. Finalizadas as 6 etapas de impregnação, pôde-se dar continuidade ao nosso trabalho.

4.2 – Caracterização do catalisador

O catalisador Ir/Al₂O₃ foi caracterizado após cada etapa de impregnação, com o objetivo de se verificar a evolução da área específica e do volume de mesoporos e sua distribuição com o número de impregnações. As etapas de impregnação foram realizadas por meio de gravimetria com o intuito de se obter resultados mais precisos, e como podemos ver na Tabela 6 abaixo, este catalisador apresentou um teor metálico muito próximo do esperado.

Tabela 6 – Preparação do catalisador Ir/Al₂O₃

	Impregnações						Total
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	
Massa Al ₂ O ₃	4,95989	4,95989	4,95989	4,95989	4,95989	4,95989	4,95989
Massa Impregnação	2,545	2,537	2,566	2,537	2,569	2,563	15,317
Massa Catalisador após Impregnação	5,8528	6,3289	6,9455	7,095	7,7911	7,9141	7,9141
Massa Catalisador após Redução	5,33936	5,73903	6,1287	6,55284	6,97513	7,35395	7,35395
Massa Metal entre Impregnações	0,37947	0,39967	0,38967	0,42414	0,42229	0,37882	2,39406
% metal	7,10703	6,96407	6,35812	6,47261	6,05422	5,15125	32,55

Percebe-se que a massa de metal no catalisador é de 2,394 g, valor bem próximo do teórico encontrado no tópico 4.1.2.1. de 2,443 g, o que justifica o teor teórico de metal de 32,55%.

4.2.1 – Evolução da área específica durante as impregnações

A Tabela 7 apresenta os resultados da evolução da área específica do catalisador Ir/Al₂O₃.

Tabela 7 - Evolução da área específica em função do número de impregnações

Material		Área específica [m ² /g.cat.]					
		Nº de Impregnações					
		1	2	3	4	5	6
Suporte	173	*	*	*	*	*	*
Ir/Al ₂ O ₃		161	148	126	124	102	104

(*) não se aplica.

Para o catalisador Ir/Al₂O₃ era esperado área específica próxima a 117 m²/g, pelo fato da massa do suporte diminuir de 100% a 67%, quando da última etapa de impregnação. Porém observa-se que o catalisador está abaixo do esperado na quinta e sexta impregnações. A

oclusão dos poros pelas partículas metálicas e o ataque ácido que a alumina sofre quando da preparação do catalisador a partir de solução levemente ácida, explicam a diminuição da área específica.

4.2.2 – Evolução da distribuição do volume de poros

A evolução da distribuição do volume de poros por faixas de diâmetros dos poros foi avaliada da mesma forma que a evolução da área específica. O catalisador foi caracterizado após cada etapa de impregnação, com o objetivo de acompanhar a evolução desta propriedade com o aumento do número de impregnações. Os valores desta evolução da distribuição do volume de poros e o volume específico total de poros são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Distribuição do volumes de poros do catalisador Ir/Al₂O₃ em função do número de impregnações

Material	V _P ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			V _P ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	Faixa de diâmetro de poros [nm]			
N ^o Impreg.	1,5 – 4,2	4,2 – 8,1	8,1 – 20,5	
0 ⁽³⁾	0,073	0,188	0,058	0,319
1	0,073	0,173	0,043	0,289
2	0,051	0,155	0,05	0,256
3	0,04	0,134	0,05	0,224
4	0,039	0,125	0,05	0,214
5	0,031	0,113	0,046	0,19
6	0,03	0,107	0,046	0,183

(1) - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros.

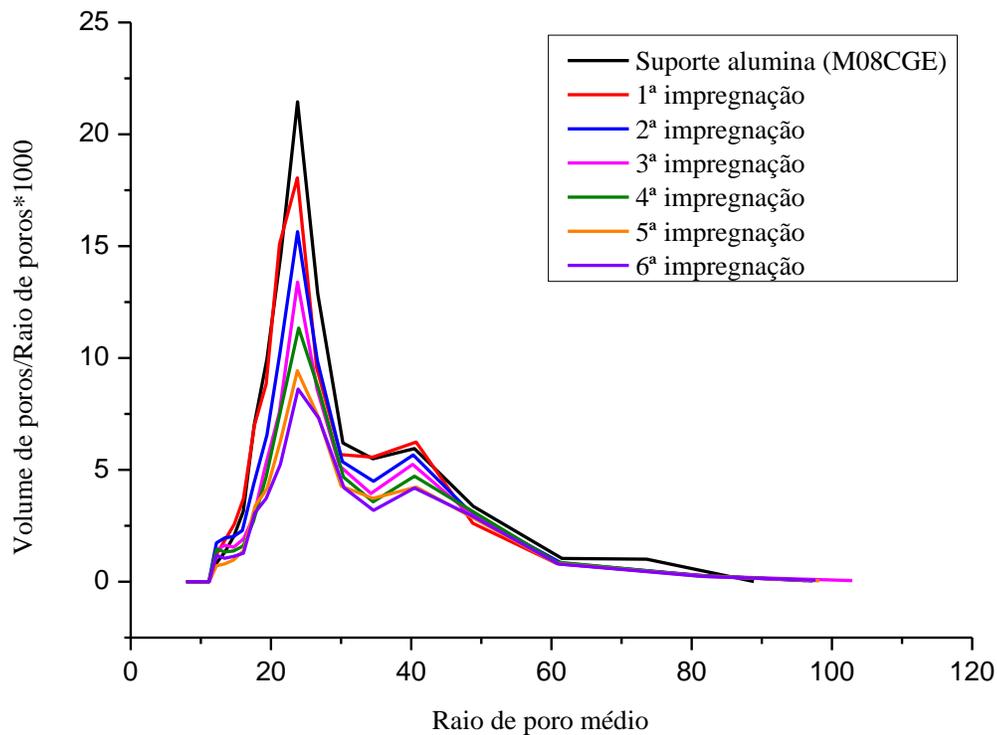
(2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 21nm.

(3) - Suporte sem impregnação.

Os resultados da Tabela 8 confirmam a hipótese de um forte ataque ácido ao suporte alumina durante as 6 impregnações, visto que na faixa de 1,5 - 4,2 nm ocorreu uma drástica redução do volume de poros. Estes resultados corroboram a diminuição significativa de área específica. Outro fato que pode ser destacado é a pouca variação de volume na faixa de 8,1 a 20,5 nm, sendo o valor obtido ligeiramente superior ao esperado.

Na Figura 8, temos o gráfico da evolução da porosidade com o aumento do número de impregnações, onde pode-se melhor visualizar o que foi discutido na Tabela 8:

Figura 8 – Evolução da porosidade



4.2.3 - Determinação do teor real de metal por análise química

4.2.3.1 - Espectrometria de Absorção Atômica de chama

Os cálculos foram realizados de acordo com as fórmulas matemáticas descritas nos tópicos 3.2.3.2 e 3.2.3.3, como mostrado nas Tabelas 9, 10 e 11.

Tabela 9 – Preparação dos padrões

ANÁLISE DO Ru/Al₂O₃ (lote 1) 2^a tentativa					
Massa de catalisador = 0,1017g					
Massa de Na ₂ O ₂ = 1,0031g					
Padrão 1 - 40 PPM		Padrão 2 - 80 PPM		Padrão 3 - 120 PPM	
V ₁ (mL)	0,19608	V ₁ (mL)	0,39216	V ₁ (mL)	0,58824
m _{padrão} (g)	0,20196	m _{padrão} (g)	0,40392	m _{padrão} (g)	0,60588
m _{real pesada} (g)	0,2091	m _{real pesada} (g)	0,4052	m _{real pesada} (g)	0,6137
V _{real} (mL)	0,20301	V _{real} (mL)	0,3934	V _{real} (mL)	0,59583
C _{real} (PPM)	41,414	C _{real} (PPM)	80,2532	C _{real} (PPM)	121,548

Na Tabela 9, utilizam-se as fórmulas matemáticas (6), (7), (8) e (9) para calcular a concentração real dos padrões de rutênio. No exemplo acima se utilizou solução-padrão de rutênio de concentração igual a 10.046 PPM com densidade de 1,03 g/mL. Para a preparação do check utilizam-se as mesmas fórmulas.

Na Tabela 10 abaixo, têm-se os resultados de absorvância obtidos pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica de chama. Primeiramente analisa-se o check, para verificar se a leitura do equipamento está boa; tal leitura é uma combinação da concentração do check e do comprimento de onda da lâmpada em questão. Em seguida, passa-se a amostra. E por último, passam-se os padrões de 40, 80 e 120 PPM, respectivamente.

Tabela 10 – Leituras de absorvância obtidas pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica de chama, utilizando um equipamento Perkin Elmer, modelo AA 300

CHECK = 0,21				
Ru	PADRÃO 1	PADRÃO 2	PADRÃO 3	AMOSTRA
1	0,083	0,108	0,133	0,06
2	0,084	0,109	0,132	0,06
3	0,083	0,109	0,133	0,06
4	0,084	0,11	0,134	0,06
5	0,084	0,109	0,132	0,06
6	0,085	0,108	0,133	0,06
7	0,084	0,109	0,133	0,06
8	0,085	0,109	0,133	0,06
9	0,086	0,11	0,134	0,059
10	0,086	0,109	0,134	0,06
média	0,0844	0,109	0,1331	0,0599

Com os resultados da Tabela 10, e utilizando as fórmulas (10), (11), (12) e (13), obtém-se a porcentagem de Ru na amostra, como mostrado na Tabela 11 a seguir, que neste caso foi de aproximadamente 24,5%.

Tabela 11 - Cálculos da porcentagem de metal presente na amostra

Padrão 1 - 40 PPM		Padrão 2 - 80 PPM		Padrão 3 - 120 PPM	
Conc. Padrão	41,41398	Conc. Padrão	80,2532	Conc. Padrão	121,54835
Absorb. Amostra	0,0599	Absorb. Amostra	0,0599	Absorb. Amostra	0,0599
Absorb. Padrão	0,0844	Absorb. Padrão	0,109	Absorb. Padrão	0,1331
x_0 (PPM)	101,25296	x_0 (PPM)	97,90564	x_0 (PPM)	99,46375
X real amostra (PPM)	99,54078	Massa de metal (mg)	24,88519	% de Ru	24,46921

As porcentagens de metal obtidas nas amostras analisadas podem ser vistas na Tabela 12:

Tabela 12 – Porcentagens de metal nas amostras

	1° TENTATIVA	2° TENTATIVA
Ru/Al₂O₃ (lote 1)	24,45% de Ru	X
Ru/Al₂O₃ (lote 2)	22,55% de Ru	22,34% de Ru
Ir-Ru/Al₂O₃	7,06% de Ru e 15,45% de Ir	8,4% de Ru e 12,57% de Ir

Analisando-se a Tabela 12, percebe-se que os resultados obtidos nas análises químicas não foram satisfatórios mesmo realizando-se alterações nas aberturas, já que os resultados esperados para as amostras de Ru/Al₂O₃ (lote 1) e Ru/Al₂O₃ (lote 2) seriam de 33% de metal enquanto o Ir-Ru/Al₂O₃ seria de 11,38% de Ru e 21,62% de Ir. Os teores metálicos obtidos são cerca de 25% menores do que o valor esperado.

Para a análise química do catalisador comercial Shell 405, pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica de chama, a porcentagem de metal encontrada foi de aproximadamente 15,8493% de Ir, enquanto que o resultado esperado seria de 33% de metal.

4.2.3.2 - Espectrometria de Emissão Atômica com plasma

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da Massa Spectro, modelo Arcos. Neste método os cálculos são realizados a partir das fórmulas (12) e (13), como mostrado na Tabela 13, da seguinte maneira:

Tabela 13 – Análise química do Shell 405 por ICP-AES

ANÁLISE QUÍMICA SHELL 405	
Massa de catalisador utilizada (g)	0,10801
Massa de peróxido de sódio (g)	0,84055
Resultado da leitura (PPM)	164,32
Teor de metal (%)	30,42%

$$\begin{array}{l} 164,32 \text{ mg} \text{ ----- } 1000\text{mL} \\ z \text{ (mg)} \quad \text{----- } 200\text{mL} \\ z = 32,864 \text{ mg de metal na amostra} \\ \\ 0,10801\text{g} \text{ ----- } 100\% \\ 0,032864\text{g} \text{ ----- } p \text{ (\%)} \\ p = 30,42\% \text{ de metal na amostra} \end{array}$$

A análise química do Shell 405 nos mostrou que o espectrômetro da Perkin Elmer, modelo AA 300 não estava lendo corretamente os teores metálicos nas amostras solubilizadas já

que ao lermos tal amostra no ICP-AES, o teor metálico encontrado foi muito satisfatório, 30,42% contra 15,85% do AA 300.

A leitura dos teores metálicos pelo método de espectrometria de Absorção Atômica de chama, com o espectrômetro da Perkin Elmer, modelo AA 300, não reproduziu os teores metálicos esperados em soluções com baixo teor de metal, possivelmente devido à presença de alto teor de sódio em solução, causando interferência na leitura do equipamento. Tal interferência não ocorria anteriormente, sendo necessário ser pesquisada com mais calma.

Os resultados apresentados na Tabela 14 correspondem aos teores metálicos determinados por ICP-AES dos outros quatro catalisadores:

Tabela 14 - Teores metálicos obtidos por ICP-AES

Catalisador	Massa de Catalisador (g)	Massa de Na₂O₂ (g)	Leitura (PPM)	Teor de Metal (%)
Ru/Al ₂ O ₃ (lote 1)	0,10451	0,87033	*	*
Ru/Al ₂ O ₃ (lote 2)	0,10291	0,83867	*	*
Ir-Ru/Al ₂ O ₃	0,10351	0,8573	*	*
Ir/Al ₂ O ₃	0,11191	0,79351	*	*

(*) aguardando resultados analíticos.

Sendo assim, a fusão e a superfície de contato entre o catalisador e o peróxido durante a reação estavam sendo realizadas em boas condições.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

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

A metodologia de análise química, a partir da solubilização por fusão alcalina com peróxido de sódio e posterior análise por ICP-AES se mostrou ser confiável na determinação de teores metálicos em catalisadores que possuem baixo teor de metal. Já a análise pelo método de espectrometria de Absorção Atômica de chama mostrou resultados incoerentes.

Por fim, também será possível a realização de testes catalíticos com o Ir-Ru/Al₂O₃ e com os dois lotes de Ru/Al₂O₃.

Trabalhos futuros

- Realização de testes catalíticos;
- Elaboração de publicações relativas a resultados obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS NETO, B.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U., Recomendações para Calibração em Química Analítica – Parte I. Fundamentos e Calibração com um Componente (calibração Univariada). **Química Nova**, v. 25, p. 856-865, 2002.

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

JOFRE, J. B. F., Catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ Aplicados em Sistemas Propulsivos, Dissertação de Mestrado, EEL/USP, Lorena, 2008.

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.

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

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.

PALAZZO, M., Produção de Aluminas. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 1976(Dissertação, Mestrado em Química).

QI, L.; ZHOU, M. F.; WANG, C. Y., Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. **J. Anal At. Spectrom**, v.19, p.1335-1339, 2004.

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.