



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ru/Al₂O₃

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

Thales de Faria e João Paulo de Abreu Cruz (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: thalesfaria@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 2011

FOLHA DE APROVAÇÃO

A minha mãe,

SUELI DE FÁTIMA FÁRIA.

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 e Dr^a. Marisa Aparecida Zacharias pelo fornecimento da alumina sintetizada no LCP/INPE.

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

A Dr^a Fabiana Ferrari Dias pela dedicação e apoio na realização deste trabalho.

RESUMO

Iniciou-se a preparação de catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos próximos a 33% em peso, utilizando-se alumina sintetizada no LCP/INPE como suporte. Foram utilizadas 20 etapas de impregnações, bem como as análises das áreas específicas e porosidade para a 5^a, 10^a, 15^a e 20^a etapas de impregnação. Os catalisadores foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação por excesso. Os catalisadores obtidos foram caracterizados utilizando-se o método BET, através da adsorção de N₂, para a obtenção dos valores de área específica e volume e distribuição de mesoporos. O método de análise química utilizado para a solubilização dos catalisadores foi o da fusão alcalina com peróxido de sódio em cadinhos de corundum, sendo o método adaptado para se determinar Ru suportado em alumina. O teor de metal foi determinado pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica e para tanto se utilizou um Espectrômetro de Absorção Atômica de chama da PerkinElmer, modelo AA300. Com o desenvolvimento dessa metodologia permitiu-se determinar com elevada precisão os teores metálicos dos catalisadores.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF RU/AL₂O₃ CATALYSTS

ABSTRACT

Ru/Al₂O₃ and Ir-Ru/Al₂O₃ were prepared with 33% metallic content in weight, using alumina synthesized at LCP/INPE as a support. Twenty impregnation steps were employed. Specific area and porosity analyses were accomplished after the 5th, 10th, 15th, and 20th impregnation steps. Catalysts were prepared from chlorinated metallic precursor solutions by the excess impregnation method. The catalysts obtained were characterized using BET method, through N₂ adsorption, in order to obtain specific area, volume and mesopore distribution. The chemical analysis method, which was adapted to measure Ru supported on alumina, consisted in dissolving the catalysts through alkaline fusion with sodium peroxide in corundum crucibles. Metal content was evaluated by Atomic Absorption Spectrometry employing PerkinElmer equipment, Model AA300. This methodology allowed the determination of metallic content in the catalysts with elevated precision.

Lista de Figuras

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| Figura 1 - Componentes de um Sistema Micropropulsivo..... | 1 |

Lista de Tabelas

| | <u>Pág.</u> |
|--|--------------------|
| Tabela 1 - Evolução da área específica em função do número de impregnações..... | 19 |
| Tabela 2 - Distribuição do volumes de poros do catalisador Ir-Ru/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações..... | 20 |
| Tabela 3 - Distribuição do volumes de poros do catalisador Ru/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações..... | 21 |
| Tabela 4 - Teores metálicos obtidos por absorção atômica..... | 21 |

Lista de Símbolos

g - gramas;

%M - porcentagem final de metal;

N - numero de impregnações;

MS - Massa do suporte em g;

VSM - Volume da solução mãe (mL);

CSM - Concentração da solução mãe (g Ru/mL);

VSI - Volume da solução de impregnação (mL);

CSI - Concentração da solução de impregnação(g Ru/mL);

DSM - densidade da solução mãe;

VDB - volume do balão utilizado.

SUMÁRIO

| | <u>Pág.</u> |
|---|-------------|
| 1 - INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 - Considerações Iniciais..... | 1 |
| 1.2 - Estudos e Objetivos..... | 2 |
| 2 - FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS..... | 3 |
| 2.1 - Revisão Bibliográfica..... | 3 |
| 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS..... | 6 |
| 3.1 - Preparação dos Catalisadores..... | 6 |
| 3.1.1 - O Suporte..... | 6 |
| 3.1.2 - Solução Precursora..... | 7 |
| 3.1.3 - Impregnação..... | 10 |
| 3.2 - Técnicas de caracterização..... | 11 |
| 3.2.1 - Análise da área específica..... | 11 |
| 3.2.2 - Volume e Distribuição de Poros..... | 11 |
| 3.3 - Análise Química de Metal..... | 12 |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 14 |
| 4.1 - Preparação do Catalisador..... | 14 |
| 4.1.2 - Preparação da Solução..... | 14 |
| 4.1.3 - Determinação do volume poroso..... | 18 |
| 4.2 - Caracterização dos Catalisadores..... | 19 |
| 4.2.1 - Evolução da área específica durante as impregnações..... | 19 |
| 4.2.2 - Evolução da distribuição do volume de poros..... | 20 |
| 4.3 - Determinação do Teor Real de Metal por Análise Química..... | 21 |
| 5 - CONCLUSÃO..... | 23 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 24 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Iniciais

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 emergência de submarinos em emergência, em substituição ao sistema convencional a ar comprimido, com um grande ganho de eficiência e rapidez de resposta. Nestes sistemas, onde é 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 a seguir na FIGURA 1.

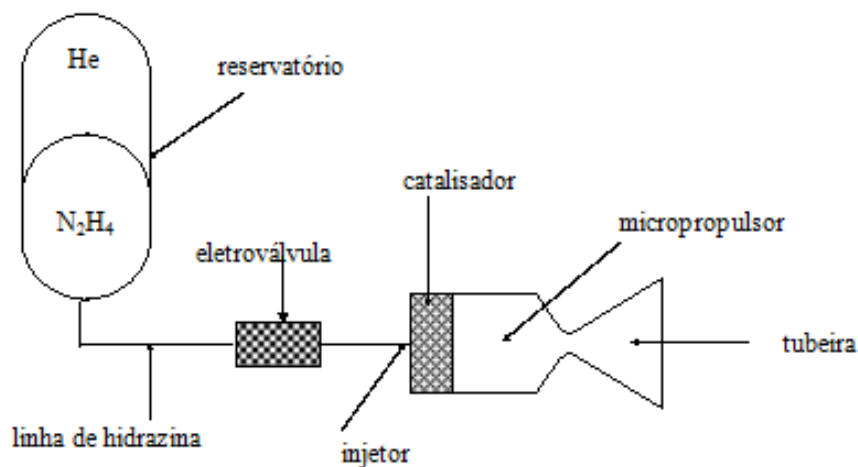


FIGURA 1 - COMPONENTES DE UM SISTEMA MICROPROPULSIVO.

1.2 – Estudos e Objetivos

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

- Preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru-Ir/Al₂O₃ com cerca de 30% de teor de metal a partir de um precursor metálico clorado utilizando o método de impregnação por excesso. Tais catalisadores foram preparados empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada no LCP/INPE.

- Determinar as condições ideais para a análise química do teor real de metal em catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru-Ir/Al₂O₃ preparados a partir de precursores metálicos clorados;

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 Ru-Ir/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 primeiro relatório parcial, citaremos algumas delas que julgamos serem fundamentais nesta fase do trabalho de Iniciação Científica. 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 Fígoli, 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.

Jofre (2008) preparou catalisadores de Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e 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 e Ir-Ru foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores de Ru 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 – Preparações dos Catalisadores

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 dos lotes M03A1E e SuA112E preparados pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP do INPE. Utilizou-se uma alumina na forma de pellets e com área específica média de $182 \text{ m}^2/\text{g}$. Amostras de 2 gramas da alumina foram separadas para serem utilizadas no experimento de determinação do volume poroso deste suporte.

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 Ru desejado. O método utilizado para a determinação do volume poroso da alumina é descrito a seguir:

Foi colocado certo volume de água em um becker e uma massa de 2g de alumina foi adicionada. O suporte então foi deixado mergulhado na água durante 15 minutos e após este tempo o excesso da solução foi drenado com auxílio de uma peneira. Determinou-se a massa de água utilizada, a qual foi convertida para volume, utilizando-se o seu 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 volumes específicos

de poros do suporte. A fórmula apresentada a seguir foi utilizada para determinar o volume poroso da alumina, em mL /g:

$$V_p = \frac{V_w}{M_s}$$

Onde:

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

V_w = volume de H₂O (mL);

M_s = massa seca da alumina (g).

O volume poroso médio obtido foi de 0,38 mL/ g. Esse valor já era esperado devido a testes realizados por outros pesquisadores com alumina semelhante.

3.1.2 - Solução precursora

A solução precursora 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. Os precursores metálicos usados para o preparo da solução mista para impregnação foram o ácido hexacloirídico (H₂IrCl₃) e o cloreto de rutênio hidratado (RuCl₃.xH₂O).

Já no caso da preparação do catalisador Ru/Al₂O₃ também se utilizou uma solução precursora com uma acidez livre de 0,3 N de HCl empregando-se apenas o rutênio hidratado (RuCl₃.xH₂O) como precursor metálico.

Determinação da concentração da solução impregnante:

Foi utilizado o cálculo descrito abaixo para se determinar a concentração da solução de impregnação para impregnar um catalisador de alto teor metálico, sendo este impregnado 20 vezes e para se obter o teor metálico de 33% em peso:

$$CSI = \frac{\%M / 100}{(1 - \%M / 100) * N * Vp}$$

Onde,

CSI = concentração da solução de impregnação em gRu/mL;

Vp = volume de poroso do suporte em mL;

%M = porcentagem em peso final de metal;

N = numero de impregnações;

MS = Massa do suporte em g;

Volume da solução de Impregnação:

$$VSI = Vp * N * MS$$

Onde,

VSI = Volume da solução de impregnação em mL;

MS = Massa do suporte em g;

Vp = Volume poroso em mL;

N = Número de impregnações;

Foram preparados 25 mL de solução para cada catalisador, a fim de que o volume fosse suficiente para ser utilizado, inclusive prevendo algumas perdas. Para tanto, diluímos a solução mãe em um volume de água destilada.

$$VSM * CSM = VSI * CSI$$

Sendo,

VSM = Volume da solução mãe (mL);

CSM = Concentração da solução mãe (g Ru/mL);

VSI = Volume da solução de impregnação (mL);

CSI = Concentração da solução de impregnação (g Ru/mL).

Diluição:

Para se preparar a solução impregnante para o catalisador bimetálico são necessários 2,7712 mL da solução de cloreto de rutênio hidratado, com uma densidade de 1,33956g/mL; 2,7730 mL da solução de hexacloroirídico, com uma densidade de 1,54013 g/mL; e 19,4558 mL de água destilada.

Para a preparação da solução impregnante do catalisador Ru/Al₂O₃ são necessários 8,1 mL da solução de cloreto de rutênio hidratado, com uma densidade de 1,33956 g/mL; e 16,9 mL de água destilada.

Essas diluições foram realizadas por meio de gravimetria com o intuito de se obter resultados mais precisos e utilizando-se a equação abaixo.

$$D = \frac{M}{V}$$

Sendo,

D= densidade da solução (g/mL);

M = massa da solução (g);

V=Volume da solução (mL).

3.1.3 – Impregnação

O método empregado na preparação dos catalisadores foi a da impregnação úmida, também chamada de impregnação por excesso. A impregnação seguiu uma série de etapas descritas a seguir:

Secagem:

Foi realizado vácuo por 30 minutos, a temperatura ambiente, a fim de se retirar o ar da alumina e facilitar a entrada da solução nos poros do suporte.

Vácuo:

Foi realizado vácuo por 30 minutos, a 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 bimetálico foi colocado uma massa de 1,01382g de alumina em um Becker; para o catalisador Ru/Al₂O₃ foi colocado 0,89838g de alumina em outro Becker. Logo em seguida adicionou certo volume da solução impregnante, suficiente para cobrir todo o suporte. O suporte então foi deixado mergulhado nas soluções durante 15 minutos e após este tempo o excesso da solução foi drenado com auxílio de uma peneira.

Vácuo:

Esse segundo vácuo, também a temperatura ambiente, tem como finalidade, retirar a água da solução rapidamente e assim permitir uma melhor dispersão do metal na superfície do suporte.

Redução após a impregnação:

Ao final da impregnação o material foi reduzido sob H₂ a uma temperatura de 400°C por 4 horas.

É importante ressaltar que após a 5^a, 10^a, 15^a e 20^a impregnações tomaram-se uma alíquota como amostras para estudos da evolução das propriedades texturais do suporte.

3.2 – Técnicas de Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados após a 5^a, 10^a, 15^a e 20^a etapas 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 dos catalisadores foram determinadas empregando-se um aparelho modelo Nova 1000 da Quantachrome. Antecedendo as medidas de adsorção, uma limpeza da superfície dos catalisadores foi efetuada. Para tanto, os mesmos foram aquecidos 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 os catalisadores, 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; e

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)).

3.3 –Análise Química de Metal

Uma das técnicas de análise utilizadas para se determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais em uma solução qualquer é a 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 nitroso 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. Portanto, utilizou-se um espectrofotômetro de Absorção Atômica de chama da Perkin Elmer modelo AA300 para se determinar os teores metálicos dos catalisadores Ru/Al₂O₃ a partir de precursores clorados e não clorados já preparados em trabalhos anteriores.

As aluminas empregadas como suporte nesses catalisadores apresentam elevadas resistências mecânicas e térmicas, 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 Ru e Ir suportados em alumina, usando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

Aproximadamente 120mg de catalisador foram moídos finamente e misturados com peróxido de sódio em pó em cadinho de corundum, o qual é confeccionado com alumina não porosa de alta pureza. A razão entre a massa de catalisador e de peróxido foi de 1/8. A mistura foi levada à mufla a 700°C por cinco minutos. Após a fusão, o cadinho foi resfriado e o material fundido foi retomado com ácido clorídrico P.A. até sua total solubilização.

O material solubilizado contendo o elemento de interesse foi transferido para um becker de 200mL e diluído numa mistura 50ml 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, adicionou-se 20 ml de HCl P.A., 4 ml de solução de lantânio a 5% e completou-se com água até o menisco. A partir desta solução, foram separadas três alíquotas de 50 ml e em cada uma adicionou-se o padrão de Cloreto de Rutênio de concentração de 10.046 ppm de tal forma que fosse obtida concentrações de 40, 80, 120 ppm de Ru, para cada alíquota respectivamente. O teor de metal foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica, sendo utilizado um espectrofotômetro de Absorção Atômica de chama da Perkin Elmer, modelo AA 300. O método analítico usado foi o da adição de padrão descrito por Barros Neto et. al. (2002).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Preparação do catalisador

4.1.2 – Preparação da solução

Cálculo da massa do metal:

$$M = \frac{\%M \times Ma}{100 - \%M}$$

M = massa de metal

Ma = massa de alumina

%M = porcentagem de metal no catalisador

Catalisador Ir-Ru/Al₂O₃:

-massa total de metal:

$$M = \frac{33 \times 1,01382}{100 - 33}$$

$$M = 0,4993\text{g}$$

-porcentagem de cada metal:

$$\%metal = \frac{\text{massa molar do metal } x}{\text{massa do metal } x + \text{massa do metal } y} \times 100$$

$$\%Ir = \frac{192,2}{192,2 + 101,07} \times 100 = 65,54\%$$

$$\%Ru = \frac{101,07}{192,2 + 101,07} \times 100 = 34,46\%$$

Portanto,

$$Mirídio = \%Ir \times M = 0,6554 \times 0,4993 = 0,3272g$$

$$Mrutênio = \%Ru \times M = 0,3446 \times 0,4993 = 0,1721g$$

Catalisador Ru/Al₂O₃:

$$M = \frac{33 \times 0,89838}{100 - 33} = 0,4425g$$

Volume da solução de Impregnação:

$$VSI = Vp \times N \times MS$$

VSI = volume total de solução

Vp = volume de poros

N = número de impregnações

MS = massa de suporte

Catalisador Ir-Ru/Al₂O₃:

$$VSI = 0,38 \times 20 \times 1,01382 = 7,7mL$$

Catalisador Ru/Al₂O₃:

$$VSI = 0,38 \times 20 \times 0,89838 = 6,8mL$$

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

Concentração da solução de impregnação:

$$CSI = \frac{\%M / 100}{(1 - \%M / 100) * N * Vp}$$

Onde,

CSI = concentração da solução de impregnação em g Ru/mL;

V_p = volume de poroso do suporte em mL;

%M = porcentagem final de metal;

N = numero de impregnações;

MS = Massa do suporte em g;

Portanto,

$$CSI = \frac{0,33}{(1 - 0,33) \times 20 \times 0,38} = \frac{0,06481g}{mL} = \frac{64,81g}{L}$$

Esta concentração é utilizada para os dois catalisadores. Porém, para o catalisador bimetalico, serão calculadas as concentrações de irídio e rutênio do seguinte modo:

$$C_{irídio} = \frac{M_{irídio}}{VSI} = \frac{0,3272}{7,7} = \frac{0,04249g}{mL} = \frac{42,49g}{L}$$

$$C_{rutênio} = \frac{M_{rutênio}}{VSI} = \frac{0,1721}{7,7} = \frac{0,0223g}{mL} = \frac{22,35g}{L}$$

$$CSI = C_{irídio} + C_{rutênio} = 64,84g/L$$

Solução mãe:

Para a preparação da solução de impregnação, foram utilizadas as seguintes soluções mãe:

Solução de Irídio:

CSM= 382 g/L ; d=1,54013 g/mL

Solução de Rutênio:

CSM= 201,75 g/L ; d=1,3396 g/mL

Onde,

CSM = concentração da solução mãe

d = densidade da solução

Massa da solução mãe

$$CSM \times VSM = CSI \times VDB$$

$$MSM = VSM \times d$$

CSM = concentração da solução mãe

VSM = volume da solução mãe

CSI = concentração da solução de Impregnação

VDB = volume do balão utilizado

MSM = massa da solução mãe

d = densidade da solução mãe

Para se obter valores mais exatos, utilizaram-se as massas das concentrações mãe.

Catalisador Ir-Ru/Al₂O₃:

Irídio

$$382 \times VSM = 42,49 \times 25 = 2,78 \text{ mL}$$

$$MSM = 2,78 \times 1,54013 = 4,2827 \text{ g}$$

Rutênio

$$201,75 \times VSM = 22,35 \times 25 = 2,77 \text{ mL}$$

$$MSM = 2,77 \times 1,3396 = 3,7100 \text{ g}$$

Catalisador Ru/Al₂O₃:

$$201,75 \times VSM = 64,81 \times 25 = 8,031 \text{ mL}$$

$$MSM = 8,031 \times 1,3396 = 10,7583 \text{ g}$$

Diluição:

Depois de obtidas as massas das soluções mãe, foram adicionadas em um balão volumétrico, e completados com água destilada até o menisco.

Densidade da solução de impregnação:

$$DSI = \frac{\text{Massa da solução}}{\text{volume do balão}}$$

DSI= densidade da solução de impregnação

Catalisador Ir-Ru/Al₂O₃:

$$DSI = \frac{\text{Massa da solução}}{\text{volume do balão}} = \frac{27,62007}{25} = 1,1048 \text{ g/mL}$$

Catalisador Ru/Al₂O₃:

$$DSI = \frac{\text{Massa da solução}}{\text{volume do balão}} = \frac{27,73081}{25} = 1,10923 \text{ g/mL}$$

Depois de preparadas as soluções, começaram-se as impregnações dos catalisadores. Finalizadas as 20 etapas de impregnações, pôde-se dar continuidade ao nosso trabalho. Caracterizaram-se os catalisadores e compararam-se com resultados de outros catalisadores obtidos.

4.1.3 – Determinação do volume poroso

Os volumes de porosos obtidos foram os seguintes:

$$V_{p1} = 0,38 \text{ mL/g}$$

$$V_{p2} = 0,38 \text{ mL/g}$$

$$V_{p3} = 0,38 \text{ mL/g}$$

Calculando a média do volume poroso temos,

$$V_p = \frac{(V_{p_1} + V_{p_2} + V_{p_3})}{3} \rightarrow 0,38 \text{ mL/g}$$

4.2 – Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados após cada cinco impregnações, com o objetivo de se verificar a evolução da área específica com o número de impregnações.

4.2.1 – Evolução da área específica durante as impregnações

Para os dois catalisadores eram esperados áreas específicas próximas a 120 m²/g, pelo fato da massa do suporte diminuir de 100% a 67%, quando da última etapa de impregnação. Porém observa-se que os dois catalisadores estão abaixo do esperado na última impregnação. A oclusão dos poros pelas partículas metálicas e o ataque ácido que a alumina sofre quando da preparação dos catalisadores a partir de soluções levemente ácidas, explicam a diminuição da área específica. A tabela 1 apresenta os resultados da evolução da área específica dos catalisadores.

Tabela 1- Evolução da área específica em função do número de impregnações

| Material | Área específica [m ² /g.cat.] | | | |
|--------------------------------------|--|-----|----|----|
| | Nº de Impregnações | | | |
| | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Suporte | 182 | * | * | * |
| Ir-Ru/Al ₂ O ₃ | 140 | 107 | 96 | 72 |
| Ru/Al ₂ O ₃ | 140 | 113 | 93 | 76 |

(*) não se aplica;

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. Os catalisadores foram caracterizados após cada cinco impregnações, 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 de cada catalisador são apresentados nas tabelas 2 e 3.

Os resultados da tabela 2 e 3 confirmam a hipótese de um forte ataque ácido ao suporte alumina durante as 20 impregnações, visto que na faixa de 1,8-4,2 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 o aumento de volume na faixa de 7,6 a 18 nm.

Tabela 2 - Distribuição do volumes de poros do catalisador Ir-Ru/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] | | | |
| Nº Impreg. | 1,8 – 4,2 | 4,2 – 7,6 | 7,6 – 18,0 | |
| 0 ⁽³⁾ | 0,108 | 0,174 | 0,042 | 0,324 |
| 5 | 0,045 | 0,157 | 0,051 | 0,253 |
| 10 | 0,021 | 0,128 | 0,059 | 0,208 |
| 15 | 0,020 | 0,097 | 0,065 | 0,182 |
| 20 | 0,011 | 0,080 | 0,063 | 0,154 |

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

(2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

(3) - Suporte sem impregnação.

Tabela 3 - Distribuição do volumes de poros do catalisador Ru/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] | | | |
| Nº Impreg. | 1,8 – 4,2 | 4,2 – 7,6 | 7,6 – 18,0 | |
| 0 ⁽³⁾ | 0,108 | 0,174 | 0,042 | 0,324 |
| 5 | 0,049 | 0,150 | 0,050 | 0,249 |
| 10 | 0,027 | 0,120 | 0,055 | 0,202 |
| 15 | 0,019 | 0,098 | 0,067 | 0,184 |
| 20 | 0,012 | 0,083 | 0,063 | 0,158 |

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

(2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

(3) - Suporte sem impregnação.

4.3 - Determinação do teor real de metal por análise química

Os valores apresentados na tabela 4 correspondem aos teores metálicos determinados por absorção atômica.

Tabela 4- Teores metálicos obtidos por absorção atômica

| Catalisador | Teor de Metal [%] |
|-------------------------------------|-------------------|
| IrRu/Al ₂ O ₃ | 22,3 Ir- 16,5 Ru |
| Ru/Al ₂ O ₃ | 23,0 |

Para os dois catalisadores era esperado um teor metálico teórico de aproximadamente 33% de metal. Observa-se que para o catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ obteve-se um teor maior do que o esperado, enquanto para o catalisador Ru/Al₂O₃ um teor menor. Devido à difícil manipulação dos dois catalisadores simultaneamente, certamente ocorreu a mistura dos catalisadores, explicando assim uma diminuição no teor de metal no catalisador Ru/Al₂O₃ e um aumento do teor no catalisador Ir-Ru/Al₂O₃. Tentou-se reduzir simultaneamente os dois catalisadores colocando-se uma barquinha dentro da outra.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A preparação dos catalisadores será útil para o desenvolvimento das atividades futuras previstas no plano de trabalho da Bolsa de Iniciação Científica: caracterização do catalisador utilizando precursor metálico clorado tendo como solvente a água destilada; realização dos testes catalíticos; avaliação e comparação dos resultados de outros catalisadores obtidos.

A metodologia de análise química se mostrou ser confiável na determinação de teores metálicos em catalisadores que possuem baixo teor de metal.

Trabalhos futuros:

- Verificar os possíveis erros na preparação e caracterização destes dois catalisadores e corrigí-los;
- 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, 2003a.

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

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

SOARES NETO, T. G.; CUNHA, D. S., Programas Computacionais para Caracterização de Propriedades Texturais de Catalisadores. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-5508-NTC/308**, São José dos Campos, 1993.