

## **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

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

Rafael Gonçalves Nogueira dos Santos (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [rafaelgnog@gmail.com](mailto:rafaelgnog@gmail.com)

Dr. Turibio Gomes Soares Neto (LCP/CTE/INPE, Orientador)

E-mail: [turibio@lcp.inpe.br](mailto:turibio@lcp.inpe.br)

### **COLABORADORES**

Dr<sup>a</sup>. Fabiana Ferrari Dias (LCP/INPE)

Julho de 2014

## FOLHA DE APROVAÇÃO

*Aos meus pais,*

*SILVIA GONÇALVES NOGUEIRA DOS SANTOS E VALDIR NOGUEIRA DOS  
SANTOS.*

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

A Dr<sup>a</sup> Fabiana Ferrari Dias pela dedicação e apoio na realização deste trabalho.

## RESUMO

Este trabalho, iniciado em agosto de 2013, tem como objetivo dar continuidade ao trabalho de preparação e caracterização de catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com teor metálico próximo a 33% em peso, utilizando-se como suporte uma alumina sintetizada no LCP/INPE. Sistemas micropropulsivos de satélites utilizam a decomposição catalítica da hidrazina, com o emprego de catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo entre 30 e 36% de metal. Catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como materiais alternativos, podem ser aplicados a sistemas micropropulsivos, com menores custos de produção. O Ru é cerca de seis vezes mais barato que o Ir. Esses materiais também podem ser utilizados em sistemas geradores de gases para várias aplicações, como por exemplo, em sistemas de emergência em emergência de submarinos em alguns poucos países (USA, Rússia, Alemanha, Índia e França) e em sistemas de controle de rolamento de foguetes a propelentes líquidos. Nos trabalhos dos bolsistas anteriores, foram preparados e caracterizados lotes de catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os teores reais de metal para os 3 lotes de catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram de 27,73%, 25,93% e 31,06%, respectivamente. O lote de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou teor de 19,75% de Ir e 9,25% de Ru, e o lote de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30,73% de Ir. Para a continuidade deste trabalho, foi realizada a preparação do terceiro lote de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de um lote de catalisador de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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. Posteriormente os catalisadores foram caracterizados utilizando-se o método BET através da adsorção de N<sub>2</sub>, para a obtenção dos valores de área específica, volume e distribuição de mesoporos. Os dados obtidos estão próximos ao valor teórico esperado, com o catalisador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentando área específica de 95 m<sup>2</sup>/g e um volume de poros de 0,154 cm<sup>3</sup>/g, e o de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com área específica de 92 m<sup>2</sup>/g e um volume de poros de 0,152 cm<sup>3</sup>/g. Os lotes obtidos neste trabalho, junto com os lotes obtidos nos trabalhos de bolsistas anteriores, foram utilizados para carregar um propulsor de 200N. O carregamento foi realizado no Laboratório de Integração e Testes (LIT) do INPE. Posteriormente, serão realizados os testes de desempenho deste propulsor no Banco de Testes com Simulação e Altitude (BTSA) no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE em Cachoeira Paulista. As amostras dos lotes utilizados neste carregamento serão analisadas pela técnica de Titulação de Pulso, utilizando-se o equipamento Chembet 3000, que consiste em titular a amostra com pequenos volumes de H<sub>2</sub> para determinação da área metálica destes catalisadores.

**Palavras chaves:** Catalisador, Rutênio, Irídio-Rutênio, Caracterização de catalisadores

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS

### ABSTRACT

This work which started in August of 2013, aims to continue the preparation and characterization of catalysts Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with metal content close to 33% wt, using alumina as a support, synthesized in the LCP / INPE. Microthruster satellite systems utilize catalytic decomposition of hydrazine, with the use of catalysts containing Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> between 30 and 36% metal. Catalysts of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as alternative materials, can be applied to microthruster systems with lower production costs. Ru is about six times cheaper than Ir. These materials can also be used in gas generating systems for various applications, for example in emergency emersion of submarines in a few countries (USA, Russia, Germany, India, and France) and control-bearing liquid propellant rocket systems. During the work of earlier trainees, batches of catalysts Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared and characterized. The actual concentrations of metal for the 3 batches of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst were 27.73%, 25.93% and 31.06%, respectively. Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lot presented contents of 19.75% Ir and 9.25% Ru, and the lot of Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30.73% of Ir. For the continuation of this work the preparation of a third batch of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was performed and one batch of Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from solutions containing metal precursors by the method of impregnation by excess. 6 impregnation steps were employed, using alumina as support, synthesized in the LCP / INPE. Subsequently the catalysts were characterized using the BET method by N<sub>2</sub> adsorption, to obtain the values of specific area, volume, and distribution of mesopores. The data obtained were close to the theoretical value expected with the catalyst Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> having specific surface area of 95 m<sup>2</sup>/g and a pore volume of 0.154 cm<sup>3</sup>/g, and Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a specific area of 92 m<sup>2</sup>/g and a pore volume of 0.152 cm<sup>3</sup>/g. The lots obtained in this work, along with lots obtained in the work of previous trainees, were used to load a propellant of 200N. Loading was performed at the Laboratory of Integration and Test (LIT) INPE. Subsequently, the performance tests in this thruster will be realized at the Simulation Test and Altitude Facility (BTSA) of the Associated Laboratory of Combustion and Propulsion (LCP), INPE in Cachoeira Paulista. The samples of the batches used in this load will be analyzed by pulse titration technique, using a 3000 Chembet equipment, consisting of titrating a sample with small volumes of H<sub>2</sub> to determine the metal surface area of these catalysts.

**Keywords:** Catalyst, Ruthenium, Iridium-Ruthenium, Catalysts characterization

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes de um sistema micropropulsivo .....	1
Figura 2 – Forno para tratamento térmico .....	11
Figura 3 – Barquinha contendo o catalisador recém-impregnado dentro do forno para tratamento térmico .....	12
Figura 4 – Esquema simplificado do método ICP-AES .....	20
Figura 5 – Propulsor antes do carregamento .....	23
Figura 6 – Propulsor durante do carregamento .....	23
Figura 7 – Propulsor após o carregamento .....	24

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Análise Gravimétrica do catalisador de Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
Tabela 2 - Análises de abertura do lote 3 .....	28
Tabela 3 - Distribuição do volume de poros da alumina e do catalisador de Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
Tabela 4 - Análise Gravimétrica do catalisador de Ir-Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32
Tabela 5 - Distribuição do volume de poros da alumina e do catalisador Ir-Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	33
Tabela 6 - Análise da área metálica do catalisador de Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	34



## SUMÁRIO

<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 - Considerações iniciais .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 - Estudos e objetivos .....</b>	<b>2</b>
<b>2 - FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICA .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 - Revisão bibliográfica.....</b>	<b>3</b>
<b>3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>6</b>
<b>3.1 - Preparação do catalisador .....</b>	<b>6</b>
3.1.1 - O suporte .....	6
3.1.2 - Determinação do volume poroso.....	6
3.1.3 - Solução precursora .....	7
3.1.3.1 - Determinação da concentração da solução impregnante .....	8
3.1.3.2 - Volume da solução de impregnação.....	8
3.1.3.3 - Diluição .....	8
3.1.4 - Impregnação .....	10
3.1.4.1 - Secagem .....	10
3.1.4.2 - Vácuo .....	10
3.1.4.3 - Contato suporte-solução .....	10
3.1.4.4 - Vácuo .....	11
3.1.4.5 - Redução após a impregnação .....	11
3.1.4.6 - Secagem estufa .....	12
<b>3.2 - Técnicas de caracterização .....</b>	<b>12</b>
3.2.1 - Análise da área específica .....	12
3.2.2 - Volume e distribuição de poros.....	13
3.2.3 - Determinação do teor real de metal por análise química .....	13
3.2.3.2 - Preparação dos padrões .....	15
3.2.3.3 - Determinação do teor de metal na amostra pelo Método da Adição Padrão .....	16
3.2.3.4 - Preparação dos check's.....	17
3.2.3.5 - Espectrometria de Absorção Atômica de chama .....	18
3.2.3.6 - Espectrometria de Emissão Atômica com plasma (ICP-AES) .....	18
3.2.4 - Determinação da área metálica e porcentagem de dispersão pelo método de Titulação por pulso .....	20
<b>3.2 - Carregamento do propulsor .....</b>	<b>21</b>

3.2.1 - Cálculo da quantidade de catalisador na câmara catalítica .....	21
3.2.2 - Processo de carregamento do propulsor de 200N .....	22
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>24</b>
<b>4.1 - Preparação do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Lote 3 .....</b>	<b>24</b>
4.1.1 - Determinação do volume de solução de Ru .....	25
4.1.2 - Cálculo da massa de metal .....	25
4.1.3 - Concentração da solução de impregnação: .....	26
4.1.4 - Acompanhamento das impregnações por gravimetria do catalisador Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Lote 3 .....	27
4.1.5 - Resultado da análise por espectrometria de emissão atômica com plasma do catalisador Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Lote 3 .....	28
4.1.6 - Evolução da distribuição do volume de poros do catalisador Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Lote 3 .....	28
<b>4.2 - Preparação do catalisador Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Lote 2 .....</b>	<b>29</b>
4.2.1 - Determinação do volume de solução de Ir-Ru .....	29
4.2.2 - Cálculo da massa do metal .....	30
4.2.3 - Concentração da solução de impregnação: .....	31
4.2.4 - Acompanhamento das impregnações por gravimetria do catalisador Ir-Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Lote 2 .....	32
4.2.5 - Evolução da distribuição do volume de poros do catalisador Ir-Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Lote 2 .....	33
<b>4.3 - Análise da área metálica do catalisador de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>33</b>
<b>5 - CONCLUSÃO .....</b>	<b>35</b>
<b>6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>36</b>

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - Considerações iniciais

Catalisadores  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ir-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{NH}_3$ . Catalisadores  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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 sendo tradicionalmente utilizado por ser bem mais barato e possuir uma excelente atividade na reação de decomposição da hidrazina (Soares Neto, 1998; Soares Neto et al. 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 acima na Figura 1.

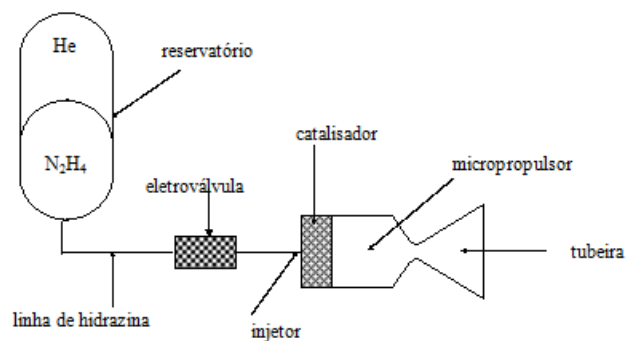


Figura 1 - Componentes de um sistema micropropulsivo

## 1.2 - Estudos e objetivos

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

- Preparar e caracterizar catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e eventualmente Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de precursores metálicos clorados. Tais catalisadores serão preparados empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada no LCP/INPE;
- Determinar as condições ideais para análise química do teor de rutênio/irídio dos catalisadores;
- Otimizar as condições ideais para quantificar os sítios metálicos;
- Determinar a atividade dos catalisadores através de testes em micropropulsor.

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2 - FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICA

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 RuCl<sub>3</sub> por hidrazina para uso em síntese da amônia. O suporte alumina foi impregnado com RuCl<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teores metálicos totais compreendidos entre 2 e 30% em peso, utilizando como precursores soluções de H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> e RuCl<sub>3</sub>. 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 H<sub>2</sub>, entre outras. Os resultados de frequência de rotação (FR), obtidos na reação de hidrogenação do benzeno a 60°C, sobre catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes de seu emprego em micropropulsores, e calculados com base nos números de sítios ativos fornecidos pelas medidas de quimissorção de H<sub>2</sub>, 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 H<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>.

Jofre (2008) preparou catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

### **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 na Introdução.

#### **3.1 - Preparação do catalisador**

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 para o catalisador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi uma alumina em forma de pellets, originária do lote M07CGE13, com área específica média de 159 m<sup>2</sup>/g preparado pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP do INPE.

Para o catalisador de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o suporte utilizado foi o SuAl16, também preparado pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP do INPE, sendo uma alumina esferoidizada e com área específica média de 136 m<sup>2</sup>/g.

##### **3.1.2 - 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 os catalisadores com os teores metálicos de Ir e/ou Ru desejados. O método utilizado para a determinação do volume poroso da alumina é descrito a seguir:



Foi colocada em um béquer uma massa de 1g de alumina. Com o auxílio de uma pipeta de 500 $\mu$ 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).

### 3.1.3 - Solução precursora

A solução precursora utilizada na preparação do catalisador Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 (H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>) e o cloreto de rutênio hidratado (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O).

No caso da preparação do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também se utilizou uma solução precursora com uma acidez livre de 0,3 N de HCl empregando-se apenas o cloreto de rutênio hidratado (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O) como precursor metálico.

### 3.1.3.1 - Determinação da concentração da solução impregnante

A concentração da solução de impregnação 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:

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

Onde:

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

%M = porcentagem em peso final de metal;

N = número de impregnações;

$V_p$  = volume poroso da alumina (ml/g).

### 3.1.3.2 - Volume da solução de impregnação

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

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

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).

### 3.1.3.3 – Diluição

Para se preparar 50ml de solução impregnante para o catalisador bimetálico são necessários 17,209 ml da solução de cloreto de rutênio hidratado, com uma densidade de 1,3227g/ml;

28,54 ml da solução de ácido hexacloroirídico, com uma densidade de 1,54013 g/ml; e completou-se com água destilada com a quantidade necessária de HCl para obter-se uma acidez livre de 0,3 N.

Foi preparado também uma outra solução de Rutênio, utilizando uma solução para de ácido clorídrico de concentração 10,0108mols/L. O volume necessário de HCl foi de 1,47ml, para acidez livre de 0,3 N em um balão de 50 ml. A massa de cloreto de rutênio hidratado adicionada ao balão foi 27,139g, obtendo uma densidade de 1,33705g/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.

### **3.1.4 - Impregnação**

O método empregado na preparação do catalisador Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o da impregnação úmida, também chamado de impregnação por excesso. A impregnação seguiu uma série de etapas descritas a seguir:

#### **3.1.4.1 – 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.

#### **3.1.4.2 – Vácuo**

Foi realizado vácuo primário (10<sup>-3</sup> 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.

#### **3.1.4.3 - Contato suporte-solução**

Para o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi colocada uma massa de 6,6255g de alumina (pellets) em um béquer. O Becker foi colocado no sistema do Dimer, possibilitando que os pellets de alumina ficassem girando e tivessem uma melhor absorção da solução impregnante. Para cada etapa de impregnação foi utilizada uma pipeta de 1 ml e uma balança analítica, onde se pesou cerca de 2,5931g (2,7164 ml) da solução impregnante que posteriormente foi gotejada gota a gota no suporte.

Para o catalisador Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi colocada uma massa de 5,0093g de alumina (esfeirodizada) em um béquer. A massa de solução impregnante, de densidade 1,315656g/ml foi de 2,4011g (1,8250ml).

#### **3.1.4.4 – 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.

#### **3.1.4.5 - Redução após a impregnação**

Ao final de cada impregnação o material foi reduzido sob  $H_2$  a uma temperatura de  $400^\circ C$  por 4 horas. As Figuras 2 e 3 ilustram essa última etapa.



Figura 2 – Forno para tratamento térmico

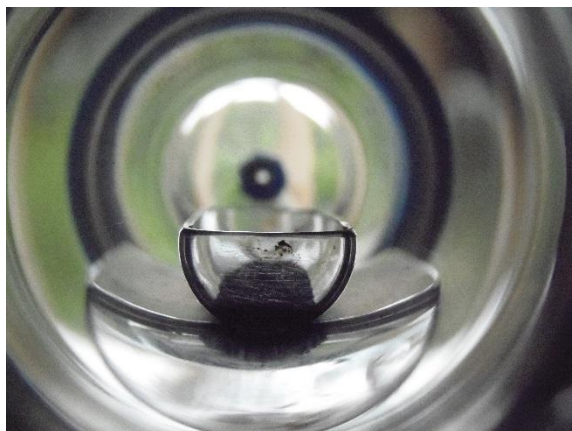


Figura 3 – Barquinha contendo o catalisador recém-impregnado dentro do forno para tratamento térmico

#### **3.1.4.6 - Secagem estufa**

Após cada etapa de redução, o catalisador foi levado à estufa, até que o processo de impregnação fosse novamente aplicado.

### **3.2 - Técnicas de caracterização**

O catalisador foi caracterizado após as 6 etapas de impregnação, com o objetivo de acompanhar a evolução da área específica, do volume de mesoporos e sua distribuição. Para as medidas destas propriedades texturais utilizou-se o método BET, através da adsorção de  $N_2$ , 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 N<sub>2</sub>, 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 - Determinação do teor real de metal por análise química**

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 + H<sub>2</sub>O (1/1); a solução foi levada à fervura em placa de aquecimento e deixada em refluxo 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%;

Completo-se o volume restante com água destilada até o menisco.



### 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.

#### Cálculos para a preparação do padrão de Ru

Para a preparação do padrão, foi utilizado o seguinte cálculo:

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

Onde:

$C_1$  = concentração do padrão de cloreto de rutênio

$V_1$  = volume a ser calculado do padrão de cloreto de rutênio 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 (g);

$d_{padr\tilde{a}o}$  = densidade do padrão de cloreto de rutênio (1,03 g/ml)

$V_1$  = volume do padrão de cloreto de rutênio para preparar o padrão, calculado em (6) (ml).

$$V_{real} = \frac{m_{real}}{d_{padrão}} \quad (8)$$

Onde:

$V_{real}$  = volume real do padrão de cloreto de rutênio para preparar o padrão (ml);

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

$d_{padrão}$  = densidade do padrão de cloreto de rutênio (1,03 g/ml).

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

Onde:

$C_1$  = concentração do padrão de cloreto de rutênio.

$V_{real}$  = volume real do padrão de cloreto de rutênio para preparar o padrão (ml);

$C_{real}$  = concentração real do padrão a ser calculada (PPM);

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

### 3.2.3.3 - Determinação do teor de metal na amostra pelo Método da Adição Padrão

Na determinação do teor de metal, os cálculos utilizados foram:

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

Onde:

$x_0$  = concentração real do analito na amostra;

$x_p = C_{real}$  = concentração real do padrão calculada em (9);

$\bar{y}_0$  = absorvância da amostra (valor medido para a amostra sem adição padrão);

$\bar{y}_p$  = absorvância do padrão (valor medido para a amostra com adição padrão).

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

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.

$$\begin{aligned} X_{real_{amostra}} \text{ (PPM)} & \text{-----} 1000 \text{ mL} \\ z \text{ (mg)} & \text{-----} 200 \text{ mL} / 250 \text{ mL} \\ z & = \text{quantidade de metal na amostra em mg} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} m_{catalisador} \text{ (g)} & \text{-----} 100\% \\ z \text{ (g)} & \text{-----} p \text{ (\%)} \\ p & = \text{porcentagem de metal na amostra} \end{aligned} \quad (13)$$

### 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%;

Completa-se o volume restante com água destilada até o menisco.

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

### **3.2.3.5 - 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 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. 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 do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **3.2.3.6 – 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 aerossol 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 raias 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 4 ilustra o formato da tocha de plasma.

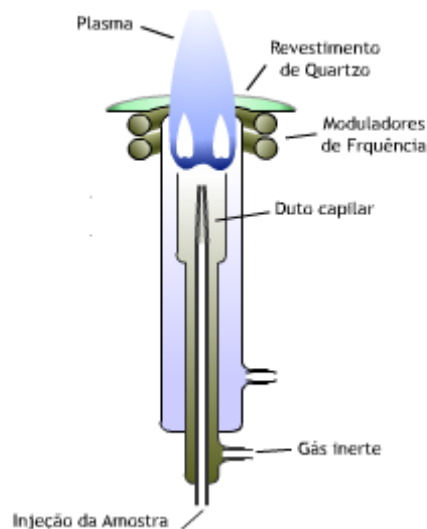


Figura 4 – Esquema simplificado do método ICP-AES

### 3.2.4 - Determinação da área metálica e porcentagem de dispersão pelo método de Titulação por pulso

Titulação por pulso é uma técnica que consiste em titular a amostra com pequenos volumes de  $H_2$  para determinação da área metálica, tamanho cristalino médio e grau de dispersão das partículas metálicas. O aparelho utilizado é o Chembet 3000, da Quantachrome Instruments, pertencente ao LCP/INPE.

Para evitar contaminação com o oxigênio, foi adicionado um sistema em que um gás que passa pelo aparelho, passa inicialmente por um óxido de manganês ativado, servindo como proteção e evitando a contaminação do catalisador pelo oxigênio.

Com isso, primeiramente é necessário ativar este óxido, utilizando uma mistura de gases com 5% de hidrogênio e 95% nitrogênio e realizando um aquecimento à  $480^{\circ}C$  por um período de 1 hora.

Após sua ativação, é preparado a célula com o catalisador, utilizando uma amostra de aproximadamente 0,100g.

É realizado um aquecimento a 400°C da célula preparada, durante 1 hora, para reduzir o catalisador. Após a redução, o gás é trocado para nitrogênio, sendo este o gás de purga, para eliminar todo o hidrogênio do meio, durante um período de 1 hora e na mesma temperatura do processo de redução. Ao término desta etapa, o forno é desligado para a amostra resfriar até a temperatura ambiente para realização dos pulsos.

Os pulsos são feitos por meio de uma seringa, que é carregada com hidrogênio puro e injetada, sendo adsorvido quimicamente pelo catalisador. As injeções são repetidas a cada 12 minutos. Nos primeiros pulsos todo hidrogênio é quimicamente adsorvido. Após o catalisador começar a ficar saturado, são geradas curvas em forma de picos pelo aparelho, que calcula a área destas curvas por integração e determina a quantidade de hidrogênio quimissorvido pelo catalisador.

### **3.2 - Carregamento do propulsor**

Os lotes de catalisadores preparados neste trabalho, de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, assim como os outros lotes de trabalhos anteriores, foram utilizados para o carregamento do propulsor de 200N, no Laboratório de Integração e Testes (LIT) – INPE. Cabe destacar que o propulsor foi carregado com 1/3 de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na primeira camada e 2/3 de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na segunda camada.

#### **3.2.1 - Cálculo da quantidade de catalisador na câmara catalítica**

O cálculo do volume da câmara catalítica, por ter forma cilíndrica, é dado por:

$$V = \frac{\pi \times D^2}{4} \times h \quad (15)$$

Onde,

$V$  = volume da câmara catalítica

$D$  = diâmetro (mm)

$h$  = altura (mm)

Portanto,

$$V = \frac{\pi \times 5,3^2}{4} \times 2,65$$

$$V \cong 58,5 \text{ cm}^3$$

Como a proporção volumétrica utilizada foi de 2/3 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para 1/3 Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, logo:

Volume de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocupado: 39cm<sup>3</sup>

Volume de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocupado: 19,5cm<sup>3</sup>

### 3.2.2 - Processo de carregamento do propulsor de 200N

O carregamento é auxiliado pelo uso de um “shaker”, onde o propulsor com a câmara catalítica aberta é fixado a ele, para gerar uma vibração e facilitar uma distribuição mais uniforme do catalisador no propulsor, bem como um melhor empacotamento para minimizar a existências de espaços vazios no leito. A figura 5 abaixo mostra o propulsor com a câmara aberta e fixada ao “shaker”.



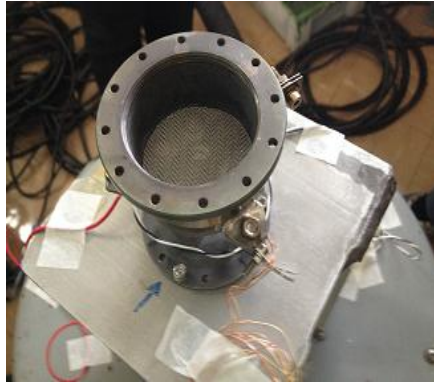


Figura 5 – Propulsor antes do carregamento

Primeiramente, foram utilizados os dois lotes de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de alumina esferoidizada, ocupando um volume de 19cm<sup>3</sup> na câmara catalítica do propulsor. A massa usada foi de 27,7268g.

Posteriormente, os 3 lotes de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de alumina cilíndrica, foram adicionados, ocupando um volume de 40cm<sup>3</sup>. A massa usada foi de 47,5116g. A figura 6, ilustra o propulsor sendo carregado com o catalisador.



Figura 6 – Propulsor durante do carregamento

Ao término do carregamento, a câmara do propulsor foi fechada e o propulsor foi montado, estando pronto para os testes de simulação, como visto na figura 7.



Figura 7 – Propulsor após o carregamento

Os testes serão realizados no Banco de Testes com Simulação e Altitude (BTSA) no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE em Cachoeira Paulista, para análise de desempenho do propulsor.

## **4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 - Preparação do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Lote 3**

Os resultados a seguir são referentes a produção e caracterização do catalisador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lote 3.

#### 4.1.1 - Determinação do volume de solução de Ru

Foi utilizado uma solução mãe de Ru de concentração de 0,20147g/ml e densidade de 1,3227g/ml.

A alumina utilizada como suporte foi proveniente do lote M07CGE13, sendo uma alumina na forma de pellets e com um volume de poros de 0,430ml/g

Para o cálculo, a fórmula (3) demonstrada anteriormente foi utilizada, como pode ser visto abaixo:

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

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,

$$VSI = 0,43 \times 6 \times 6,6255$$

$$VSI = 17,0938 \text{ ml}$$

$$VSI \text{ para cada impregnação} = VSI/6 = 2,849 \text{ ml}$$

#### 4.1.2 - Cálculo da massa de metal

O cálculo da massa de metal utilizada foi feito da seguinte forma:

$$M = \frac{\%M \times M_s}{100 - \%M} \quad (16)$$

Onde:

M = massa de metal;

$M_s$  = massa de alumina seca;

%M = porcentagem de metal no catalisador.

Portanto,

$$M = \frac{33 \times 6,6255}{100 - 33}$$

$$M = 3,2633g$$

#### 4.1.3 - Concentração da solução de impregnação:

Para o cálculo da concentração da solução utilizada para impregnação, a fórmula utilizada foi:

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

Onde,

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

Vp = volume de poroso do suporte em ml;

%M = porcentagem final de metal;

N = número de impregnações;

MS = Massa do suporte em g;

Portanto,

$$CSI = \frac{0,33}{(1 - 0,33) \times 6 \times 0,43} = \frac{0,1909g}{mL} = \frac{190,9g}{L}$$

A solução de Ru utilizada apresentava uma concentração de 0,21047g/ml e densidade 1,3227 g/ml, sendo um valor próximo ao calculado.

#### 4.1.4 - Acompanhamento das impregnações por gravimetria do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Lote 3

Durante as etapas de impregnação, foram realizadas, por meio de gravimetria, as medidas de massa do catalisador e porcentagem de metal, com o intuito de acompanhar a evolução destas impregnações e obter resultados mais precisos. Como podemos ver na Tabela 1, este catalisador apresentou um teor metálico muito próximo do esperado.

Tabela 1 – Análise Gravimétrica do catalisador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>	Total
Massa Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,6255 g	6,6255 g	6,6255 g	6,6255 g	6,6255 g	6,6255 g	6,6255 g
Massa Impregnação	3,791 g	3,606 g	3,593 g	3,611 g	3,594 g	3,593	21,788 g
Massa metal	0,6138 g	1,1137 g	1,6844 g	2,1918 g	2,7818 g	3,4111 g	3,4111 g
Massa catalisador	7,2393 g	7,7392 g	8,3099 g	8,8173 g	9,4073 g	10,0366 g	10,0366 g
% metal	8,4787%	14,3904%	20,2698%	24,8579%	29,5706%	33,9866%	33,9866%

#### 4.1.5 - Resultado da análise por espectrometria de emissão atômica com plasma do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Lote 3

Foi realizada uma tentativa de abertura do catalisador por fusão alcalina, que ao final do processo apresentou corpo de fundo na solução. Mesmo assim a amostra obtida foi enviada para a análise por espectrometria de emissão atômica com plasma, o equipamento utilizado foi o Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da Marca Spectro, modelo Arcos.

Posteriormente, foi realizada uma nova tentativa de abertura do catalisador. Ao analisar a nova amostra por espectrometria de emissão atômica com plasma, foi obtido um valor bem próximo ao esperado.

Os resultados obtidos seguem abaixo:

Tabela 2 - Análises de abertura do lote 3

<b>ANÁLISE QUÍMICA - LOTE 3</b>	<b>1<sup>a</sup> abertura</b>	<b>2<sup>a</sup> abertura</b>
Massa de catalisador utilizada (g)	0,1006	0,1000
Massa de peróxido de sódio (g)	0,8	0,8
Resultado da leitura (PPM)	79,54	155,3
Teor de metal (%)	15,81%	31,06%

#### 4.1.6 - Evolução da distribuição do volume de poros do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Lote 3

Os resultados obtidos pelo aparelho Nova 1000 da Quantachrome, revelaram uma área específica superficial de 159m<sup>2</sup>/g para a alumina e uma área específica de 95m<sup>2</sup>/g para o catalisador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os valores de distribuição do volume de poros por faixas de diâmetros estão mostrados na Tabela 3:

Tabela 3 - Distribuição do volume de poros da alumina e do catalisador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	Alumina	Catalisador
--	---------	-------------

Faixa de diâmetro (Å)	0-60	60-98	98-200	0-60	60-98	98-156
Volume de poros por faixa de diâmetro (cm <sup>3</sup> /g)	0,183	0,135	0,025	0,068	0,080	0,021
Volume de poros totais (cm <sup>3</sup> /g)	0,343			0,168		

É esperado que a área do suporte sofra uma variação de 100% para 67% do valor inicial, devido ao processo de impregnação. Com isso, era esperado uma área metálica próximo a 106 m<sup>2</sup>/g, sendo o valor encontrado um pouco abaixo disso. A oclusão dos poros pelas partículas metálicas e o ataque ácido que a alumina sofre pela preparação do catalisador a partir de solução levemente ácida, explicam a diminuição da área específica.

Pelo esperado, a faixa de diâmetro entre 0 a 60Å deveria apresentar um volume de poros perto de 0,122cm<sup>3</sup>/g, valor acima dos 0,067 cm<sup>3</sup>/g obtidos. Isso confirma a hipótese de um possível ataque ácido na catalisador.

## 4.2 - Preparação do catalisador Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Lote 2

Os resultados a seguir são referentes a produção e caracterização do catalisador de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lote 2.

### 4.2.1 - Determinação do volume de solução de Ir-Ru

Foi utilizado uma solução mãe bimetálica de Ir-Ru de concentração de 0,072g/ml de Ru e 0,137g/ml de Ir, com densidade de 1,315656.

A alumina utilizada como suporte foi proveniente do lote SuAl16, sendo uma alumina esferoidizada e com um volume de poros de 0,365ml/g

O cálculo foi feito da mesma forma que o catalisador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme demonstrado abaixo:

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

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,

$$VSI = 0,365 \times 6 \times 5,0093$$

$$VSI = 10,9704 \text{ ml}$$

$$VSI \text{ para cada impregnação} = VSI/6 = 1,828 \text{ ml}$$

#### 4.2.2 - Cálculo da massa do metal

O cálculo da massa de metal utilizada foi feito da seguinte forma:

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

M = massa de metal

Ma = massa de alumina

%M = porcentagem de metal no catalisador

*Catalisador Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:*

-massa total de metal:



$$M = 33 \times 5 / 67$$

$$M = 2,4627 \text{ g}$$

-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,

$$\text{Massa de Irídio} = \%Ir \times \text{Massa}_{Ir} = 0,6554 \times 2,4627 = 1,6141 \text{ g}$$

$$\text{Massa de Rutênio} = \%Ru \times \text{Massa}_{Ru} = 0,3446 \times 2,4627 = 0,8487 \text{ g}$$

#### 4.2.3 - Concentração da solução de impregnação:

Para o cálculo da concentração da solução utilizada para impregnação, a fórmula utilizada foi:

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

Onde,

CSI = concentração da solução de impregnação em g de Ir-Ru/ml;

Vp = volume de poroso do suporte em ml;

%M = porcentagem final de metal;

N = número de impregnações;

MS = Massa do suporte em g;

Portanto,

$$CSI = \frac{0,33}{(1 - 0,33) \times 6 \times 0,365} = \frac{0,2249g}{ml} = \frac{224,9g}{L}$$

A solução de Ir-Ru utilizada apresentava uma concentração de 0,072g/ml de Ru e 0,137g/ml de Ir, totalizando uma concentração de 0,209g/ml e densidade 1,315656g/ml, sendo um valor um pouco abaixo do calculado.

#### 4.2.4 - Acompanhamento das impregnações por gravimetria do catalisador Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Lote 2

Durante as etapas de impregnação, foram realizadas, por meio de gravimetria assim como no catalisador de Ru, as medidas de massa do catalisador e porcentagem de metal, com o intuito de acompanhar a evolução destas impregnações e obter resultados mais precisos. Como podemos ver na Tabela 4 abaixo, este catalisador apresentou um teor metálico um pouco abaixo de 33%, o que já era esperado, pois foi utilizado uma solução precursora com concentração um pouco menor que o calculado.

Tabela 4 - Análise Gravimétrica do catalisador de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	6 <sup>a</sup>	Total
Massa Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0093 g	5,0093 g	5,0093 g	5,0093 g	5,0093 g	5,0093 g	5,0093 g
Massa de Impregnação	2,549 g	2,600 g	2,621 g	2,418 g	2,463 g	2,278 g	14,929 g
Massa metal	0,3570 g	0,7694 g	1,1889 g	1,5997 g	1,9911 g	2,2185 g	2,2185 g
Massa catalisador	5,3663 g	5,7787 g	6,1982 g	6,609 g	7,004 g	7,2278 g	7,2278 g
% metal	6,6526%	13,3144%	19,1814%	24,2049%	28,4427%	30,6940%	30,6940%

#### 4.2.5 - Evolução da distribuição do volume de poros do catalisador Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Lote 2

Ao realizar as análises pelo aparelho Nova 1000 da Quantachrome, foi obtido uma área superficial específica da alumina esferoidizada de 136m<sup>2</sup>/g e uma área específica de 92 m<sup>2</sup>/g para o catalisador de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os valores de distribuição do volume de poros por faixas de diâmetros são mostrados na Tabela 5:

Tabela 5 - Distribuição do volume de poros da alumina e do catalisador Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Faixa de diâmetro (Å)	Alumina			Catalisador		
	0-69	69-96	96-200	0-69	69-98	98-192
Volume de poros por faixa de diâmetro (cm <sup>3</sup> /g)	0,207	0,052	0,019	0,097	0,046	0,020
Volume de poros totais (cm <sup>3</sup> /g)	0,278			0,162		

A faixa entre 0 a 69 Å também apresenta um valor de distribuição de volume de poros abaixo do esperado, podendo ser causado por um possível ataque ácido. As demais faixas apresentam valores um pouco acima, provavelmente por um alargamento da faixa anterior dos poros.

#### 4.3 - Análise da área metálica do catalisador de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para determinar a área metálica dos catalisadores produzidos, foi analisado primeiramente o catalisador de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, produzido em um trabalho anterior. Foram realizadas 3 análises, pelo aparelho Chembet 3000, para determinar sua área metálica. Os resultados estão mostrados na Tabela 6:

Tabela 6 - Análise da área metálica do catalisador de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	Análise 1	Análise 2	Análise 3
Área metálica (m <sup>2</sup> /g)	20,60	27,85	20,89
Tamanho cristalino médio (Å)	29,89	39,53	39,38
Dispersão (%)	24,84%	33,54%	25,16%

Os resultados obtidos mostraram um valor abaixo do esperado. Uma das causas é uma possível contaminação de oxigênio, obstruindo a adsorção do hidrogênio durante as injeções. Como não houve uma boa reprodutibilidade da análise, havendo apenas uma com um valor próximo ao esperado, os dados apresentados não foram conclusivos.

Para obter um resultado mais preciso, pode-se realizar uma análise de diâmetro de partícula metálica por microscopia eletrônica de transmissão.

## 5 - CONCLUSÃO

A preparação dos catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serão úteis para o desenvolvimento das atividades futuras previstas no plano de trabalho deste projeto de Iniciação Científica: realização de testes catalíticos; avaliação e comparação dos resultados de outros catalisadores obtidos.

O método de impregnação utilizando 6 impregnações se mostrou eficiente, gerando um teor metálico próximo ao esperado.

O ataque ácido devido ao ácido clorídrico presente nas soluções é a causa mais plausível dos valores abaixo do esperado de distribuição de volume de poros do catalisador em faixas de diâmetros pequenas.

Não foi possível obter resultados conclusivos sobre a área metálica para o catalisador de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Com a produção destes catalisadores, e dos lotes catalisadores produzidos anteriormente, e a montagem do propulsor, é possível realizar os testes catalíticos.

### **Trabalhos futuros**

- Realização de testes catalíticos;
- Elaboração de publicações relativas a resultados obtidos.
- Melhoramento e otimização das análises de área metálica

## 6 - 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

---

Assinatura  
Orientador(a)

---

Assinatura  
Bolsista