



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃

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

Thales de Faria (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 2012

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aos doutores que me possibilitaram esta oportunidade de aprendizado e conhecimento científico,

Dr. TURIBIO GOMES SOARES NETO e Dra. FABIANA FERRARI DIAS.

A minha mãe,

SUELI DE FÁTIMA FARIA.

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. Os catalisadores foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Foram utilizadas 6 etapas de impregnações para introdução do teor metálico desejado. 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 teor de metal foi determinado por gravimetria. O método de análise química que foi utilizado para a solubilização dos catalisadores é o da fusão alcalina com peróxido de sódio em cadinhos de corundum, sendo o método adaptado para se determinar Ru e Ir suportados em alumina. Porém o equipamento Absorção Atômica apresentou problemas e não pode ser utilizado.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF RU/AL₂O₃ CATALYSTS

ABSTRACT

The preparation of Ru/Al₂O₃ and Ir-Ru/Al₂O₃ catalysts was initiated with metallic content around 33% in weight. An alumina synthesized at the LCP/INPE was employed as support. Six impregnation steps were used. The catalysts were prepared from solutions containing chlorinated metallic precursors by the method of incipient impregnation. Catalysts obtained were characterized through BET method, through N₂ adsorption in order to obtain values for specific area and volume as well as mesopore distribution. The metal content was obtained by gravimetry. The additional method to determine metal content that used for dissolution of catalysts was alkaline fusion with sodium peroxide in corundum vessels, with this method being adapted to determine Ru and Ir supported in alumina. The Atomic Absorption equipment however presented a problem and could not be employed.

Lista de Figuras

	<u>Pág.</u>
Figura 1 - Componentes de um Sistema Micropropulsivo.....	11

Lista de Tabelas

	<u>Pág.</u>
Tabela 1 - Preparação do primeiro lote.....	28
Tabela 2 - Preparação do segundo lote.....	28
Tabela 3 - Preparação do lote bimetálico.....	28
Tabela 4 – Área específica.....	29
Tabela 5 – Distribuição do volume de poros dos catalisadores.....	30

Lista de Gráficos

Gráfico 1 – Média das áreas específicas.....	29
--	----

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.....	11
1.1 - Considerações Iniciais.....	11
1.2 - Estudos e Objetivos.....	12
2 - FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....	13
2.1 - Revisão Bibliográfica.....	13
3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	16
3.1 - Preparação dos Catalisadores.....	16
3.1.1 - O Suporte.....	16
3.1.2 - Solução Precursora.....	17
3.1.3 - Impregnação.....	19
3.2 - Técnicas de caracterização.....	21
3.2.1 - Análise da área específica.....	21
3.2.2 - Volume e Distribuição de Poros.....	21
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
4.1 - Preparação do Catalisador.....	23
4.1.2 - Preparação da Solução.....	23
4.1.3 - Determinação do volume poroso.....	27
4.2 - Caracterização dos Catalisadores.....	27
4.2.1 - Resultados das áreas específicas após as impregnações.....	27
4.2.2 - Distribuição do Volume de poros por faixa de diâmetros de poros.....	29
5 - CONCLUSÃO.....	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

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.

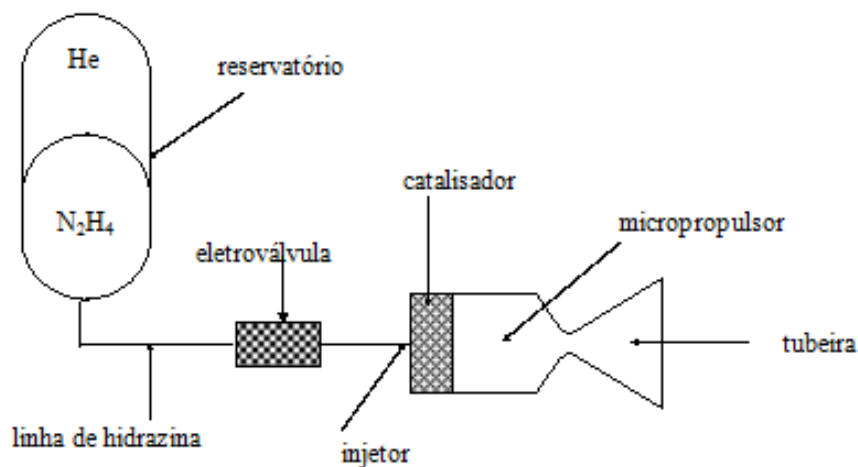


FIGURA 1 - COMPONENTES DE UM SISTEMA MICROPROPULSIVO.

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 Ir-Ru/Al₂O₃ com cerca de 30% de teor de metal a partir de um precursor metálico clorado utilizando o método de impregnação incipiente. 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 Ir-Ru/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 Ir-Ru/Al₂O₃.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Primeiramente foi realizado um estudo para se familiarizar com os conceitos e temas principais relativos à catálise, uma vez que este tópico não é abordado com a devida profundidade no curso de graduação. Foram consultados livros que permitiram a aprendizagem de conceitos básicos técnico-científicos. Como referência pode-se citar (IBP, 1984; Figueiredo e Ribeiro, 1987).

2.1 - Revisão Bibliográfica

Há diversas referências na literatura a respeito da preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃. Neste 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 $145 \text{ m}^2 / \text{g}$ para a preparação do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e alumina esferoidizada com área específica de $167 \text{ m}^2 / \text{g}$ para o catalisador bimetálico. Amostras de cerca de 1 grama 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 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 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. 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 0,43 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 (H₂IrCl₆) e o cloreto de rutênio hidratado (RuCl₃.xH₂O).

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 6 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 total de impregnação em mL;

MS = Massa do suporte em g;

Vp = Volume poroso em mL;

N = Número de impregnações;

Foram preparados 100 mL de solução para os catalisadores, 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 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 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.

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 o da impregnação seca ou incipiente. A impregnação seguiu uma série de etapas descritas a seguir:

Secagem:

A alumina foi lavada com água destilada e secada na estufa, a 110 ° C por uma noite, a fim de retirar sua umidade.

Vácuo:

Foi realizado vácuo por 1 hora, a temperatura ambiente, para se retirar o ar da alumina e facilitar a entrada da solução nos poros deste suporte.

Contato suporte-solução:

Para o primeiro lote de catalisador Ru/Al₂O₃ foi colocado uma massa de 14,97195 g de alumina em pellets em um Becker e para o segundo lote 15,976 g foi colocado em outro. Para o catalisador bimetálico 14,716 g do suporte esferoidizado foi colocado em outro Becker. Cada Becker foi colocado no sistema do Dimer, possibilitando que a alumina ficasse girando e tivesse uma melhor absorção da solução impregnante. Cerca de 7,738 g (5,85 mL) da solução impregnante para o primeiro lote, 8,241 g (6,2304 mL) para o segundo e para o bimetálico 7,55 g (5,73924 mL) foi pipetada sobre o suporte em cada etapa de impregnação. Para tanto, para cada uma destas etapas de impregnação, utilizou por 6 vezes uma pipeta de 1 ml e uma balança analítica, para que a massa total da impregnação fosse atingida e que cada gota da solução impregnasse da forma mais homogênea possível os pellets de alumina para os lotes Ru/Al₂O₃ e a alumina esferoidizada do catalisador bimetálico.

Secagem sob vácuo:

Esse segundo vácuo, durante 1 hora, em que um “trap” foi submerso em nitrogênio líquido, tem como finalidade retirar a água e parte do HCl da solução rapidamente e assim permitir uma melhor dispersão do metal na superfície do suporte. O Trap retém estes gases a fim de proteger a bomba de vácuo.

Secagem em estufa:

Após a secagem sob vácuo, o catalisador foi levado à estufa à 110 °C durante uma noite para finalizar o processo de secagem.

Redução após a impregnação:

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

Secagem estufa

Após cada etapa de redução, o catalisador foi levado à estufa, até que o processo de impregnação fosse novamente aplicado no dia seguinte.

3.2 – Técnicas de Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados após cada última etapa de impregnação com o objetivo de acompanhar a evolução da área específica e do volume de mesoporos e sua distribuição. Para as medidas destas propriedades texturais utilizou-se o método BET, através da adsorção de N₂, para a obtenção dos valores. O teor de metal foi determinado por gravimetria.

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.

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:

$$M = 33 \times 15 / 67$$

$$M = 7,38806 \text{ g}$$

-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,

$$\text{Mirióidio} = \% \text{Ir} \times M = 0,6554 \times 7,38806 = 4,8421 \text{ g}$$

$$\text{Mrutênio} = \% \text{Ru} \times M = 0,3446 \times 7,38806 = 2,5459 \text{ g}$$

Catalisador Ru/Al₂O₃:

$$M = 33 \times 15 / 100 - 33 = 7,38806 \text{ g}$$

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:

$$VSI = 0,39 \times 6 \times 14,716 = 34,43544 \text{ mL}$$

Catalisador Ru/Al₂O₃:

$$VSI = 0,43 \times 6 \times 15 = 38,7 \text{ mL}$$

Porém, para compensar possíveis perdas durante as impregnações, foram preparados 100 mL de solução de impregnação para o catalisador Ru/Al₂O₃ e 50 mL para o bimetálico.

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,

$$CSI = 33 / (67 \times 6 \times 0,39) = 210,47 \text{ g / L}$$

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

$$C_{irídio} = M_{irídio} / VSI = 4,8421 / 34,43544 = 140,6 \text{ g / L}$$

$$C_{rutênio} = M_{rutênio} / VSI = 2,5459 / 34,43544 = 73,93 \text{ g / L}$$

$$CSI = C_{irídio} + C_{rutênio} = 0,1406 + 0,07393 = 214,0 \text{ g / L}$$

Solução mãe:

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

Solução de Irídio:

$$CSM = 240 \text{ g / L} ; d = 1,54013 \text{ g / mL}$$

Solução de Rutênio:

$$CSM = 210,5 \text{ g / L} ; d = 1,3227 \text{ g / mL}$$

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

$$240 \times VSM = 140,6 \times 50 = 29,2917 \text{ mL}$$

$$MSM = 29,2917 \times 1,5413 = 45,11 \text{ g}$$

Rutênio

$$210,5 \times VSM = 73,93 \times 50 = 17,56 \text{ mL}$$

$$MSM = 34,418 \times 1,3227 = 22,762 \text{ g}$$

Catalisador Ru/Al₂O₃:

$$210,5 \times \text{VSM} = 210,47 \times 100 = 99,98 \text{ mL}$$

$$\text{MSM} = 99,98 \times 1,3227 = 132,24 \text{ g}$$

Diluição:

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

Depois de preparadas as soluções, começaram-se as impregnações dos catalisadores. Finalizadas 6 etapas de impregnação de cada catalisador, pôde-se dar continuidade ao nosso trabalho. Caracterizou-se os catalisadores e comparou-se com resultados dos outros catalisadores obtidos.

4.1.3 – Determinação do volume poroso

Os volumes de porosos obtidos foram os seguintes:

$$V_{p1} = 0,39 \text{ mL/g} \quad V_{p2} = 0,43 \text{ mL/g}$$

4.2 – Caracterização dos catalisadores

Foram preparados dois lotes de catalisadores Ru/Al₂O₃ e um lote de catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ com cerca de 22 g cada lote. Para os três lotes de catalisador era esperado um teor de 33% de metal. Todas as impregnações foram realizadas de acordo com os dados apresentadas nas tabelas 1, 2 e 3. Conforme pode ser observado nestas tabelas, estes três lotes apresentaram um teor metálico muito próximo do esperado.

4.2.1 Resultados das áreas específicas após as impregnações

Para cada lote de catalisador Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃, de aproximadamente 22 g cada, as caracterizações foram realizadas em duplicata, de forma a se garantir reprodutibilidade dos resultados. Os lotes de catalisadores foram caracterizados após as seis impregnações.

Tabela 1 - Preparação do primeiro lote.

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	Total
Massa Al ₂ O ₃	14,972	14,972	14,972	14,972	14,972	14,972	14,972
Volume Impregnação	5,83	5,82	5,89	5,91	5,86	5,90	35,22
Massa Impregnação	7,72	7,70	7,79	7,82	7,75	7,80	46,59
Massa metal	1,19	1,22	1,01	1,18	1,13	1,23	6,95
Massa catalisador	16,16	17,38	18,39	19,57	20,69	21,92	21,92
% metal	7,35	6,99	5,51	6,01	5,45	5,60	31,7

Tabela 2 - Preparação do segundo lote.

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	Total
Massa Al ₂ O ₃	15,976	15,976	15,976	15,976	15,976	15,976	15,976
Volume Impregnação	6,22	6,21	6,21	6,23	6,22	6,22	37,32
Massa Impregnação	8,23	8,22	8,22	8,24	8,23	8,23	49,37
Massa metal	1,25	1,35	1,12	1,20	1,20	1,22	7,34
Massa catalisador	17,22	18,57	19,69	20,89	22,09	23,32	23,32
% metal	7,24	7,26	5,67	5,76	5,45	5,24	31,48

Tabela 3 – Preparação do lote bimetálico

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	Total
Massa Al ₂ O ₃	14,716	14,716	14,716	14,716	14,716	14,716	14,716
Volume Impregnação	5,68	5,61	5,75	5,75	5,75	5,78	34,32
Massa Impregnação	7,48	7,38	7,57	7,57	7,56	7,61	45,17
Massa metal	1,18	1,09	1,16	1,21	1,07	1,20	6,92
Massa catalisador	15,90	16,99	18,15	19,36	20,43	21,63	21,63
% metal	7	6,39	5,53	5,07	3,99	3,98	31,98

A tabela 4 apresenta os resultados da área específica dos três lotes de catalisador e os compara com área do suporte.

Eram esperadas áreas específicas próximas a 97 m²/g para os dois primeiros lotes e 111m²/g para o bimetálico, pelo fato da área do suporte diminuir de 100% a 67%, quando da última etapa de impregnação. Observou-se que todos os lotes apresentaram áreas específicas próximas da esperada.

Tabela 4 - Área específica [m²/g.cat.]

Material	Al ₂ O ₃	Ru/Al ₂ O ₃ lote 1	Ru/Al ₂ O ₃ lote 2	Ir-Ru/Al ₂ O ₃
Área Específica	145	100	99	-
Área Específica	167	-	-	105

O Gráfico 1 abaixo apresenta as médias das áreas específicas em forma de histograma.

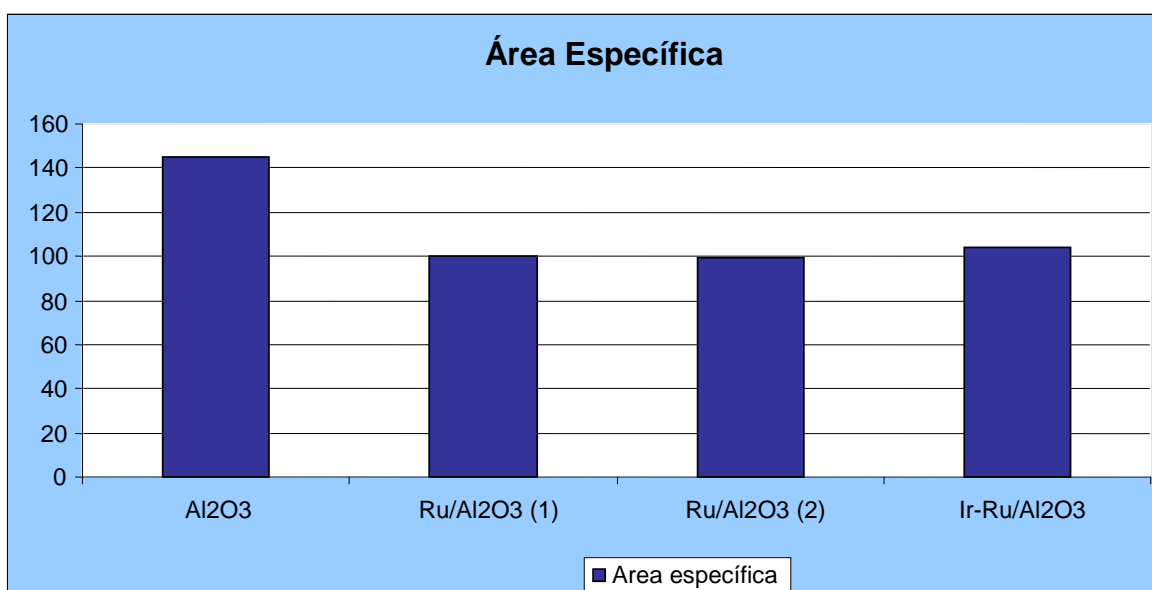


Gráfico 1 – média das áreas específicas do lote 1 e 2.

4.2.2 Distribuição do Volume de poros por faixa de diâmetros de poros

A distribuição do volume de poros por faixa de diâmetro de poros foi avaliada após as 6 impregnações serem realizadas em cada lote. Os valores são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Distribuição do volume de poros dos catalisadores

Material	Lote	$V_P^{(1)}$ [cm ³ /g]			$V_P^{(2)}$ [cm ³ /g]
		Faixa de diâmetro de poros [nm]			
		1,8 – 4,2	4,2 – 7,6	7,6 – 18,0	
Al ₂ O ₃	Suport	0,063	0,175	0,090	0,328
Ru/Al ₂ O ₃	1-a	0,033	0,069	0,062	0,164
Ru/Al ₂ O ₃	1-b	0,030	0,074	0,065	0,169
Ru/Al ₂ O ₃	2-a	0,028	0,080	0,060	0,168
Ru/Al ₂ O ₃	2-b	0,031	0,079	0,063	0,173
Ir-Ru/Al ₂ O ₃	3-a	0,029	0,123	0,043	0,194
Ir-Ru/Al ₂ O ₃	3-b	0,031	0,127	0,035	0,194
Ru/Al ₂ O ₃	média	0,031	0,076	0,063	0,169
Ir-Ru/Al ₂ O ₃	média	0,030	0,125	0,039	0,194

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

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

Pôde-se observar que para todas as médias dos três lotes, o maior volume específico por faixa de diâmetro de poros está na faixa entre 4,2 e 7,6 nm. Observou-se que na menor faixa, houve entrada de pouco de metal, já que era esperado diâmetro de poros próximos a 0,042 cm³/g, enquanto a faixa ficou em torno de 0,03 cm³/g. Na faixa de diâmetro de poros média, o volume específico esperado seria em torno de 0,119 cm³/g, enquanto o volume médio nessa faixa foi de 0,0755 para os lotes de Ru/Al₂O₃ e 0,125 para o lote bimetálico, revelando-se a entrada de metal nesta faixa. Já para a maior faixa de diâmetro de poros, o volume específico esperado era em torno de 0,062 cm³/g, coincidindo com a média das amostras de Ru/Al₂O₃, o que revelou que não ocorreu entrada de metal nesta faixa ou houve um alargamento da faixa anterior dos poros.

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.

Concluiu-se que os lotes de catalisador tiveram valores de área específica e volume e distribuição de poros muito próximos ao esperado. O teor metálico ficou um pouco abaixo dos esperados 33%, em virtude da concentração da solução preparada ser um pouco menor que a teórica. A massa de catalisador preparada, cerca de 66 g, é suficiente para o uso no sistema propulsivo.

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

- 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.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. *Am. of Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
- 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.
- 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.