



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)

João Paulo de Abreu Cruz (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: joao@alunos.eel.usp.br

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

COLABORADORES

Jalusa Aparecida de Léo Palandi

Junho de 2010

FOLHA DE APROVAÇÃO

A meus pais,
ILDEU PEREIRA DA CRUZ e
CASSIA REGINA DE ABREU E SILVA CRUZ,
e meus irmãos
PEDRO HENRIQUE DE ABREU CRUZ e
MARIANA DE ABREU CRUZ.

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 Bacharela Jalusa Aparecida de Léo Palandi pela dedicação e apoio na realização deste trabalho.

RESUMO

No trabalho iniciado em dezembro de 2009 foram realizadas análises químicas para se determinar os teores reais de metais nos catalisadores preparados anteriormente. 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 espectrofotômetro de Absorção Atômica de chama da Perkin Elmer, modelo AA300. O desenvolvimento dessa metodologia permitiu-se determinar com elevada precisão os teores metálicos dos catalisadores. Com a conclusão desta etapa iniciou-se a preparação de catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ com teores metálicos próximos a 33% em peso e 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 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 e, pelo método de quimissorção de H₂ para obtenção de valores de área metálica e dispersão.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF RU/AL₂O₃ CATALYSTS

ABSTRACT

This work started in 2009 with chemical analyses to determine metal concentration in previously prepared catalysts. Alkaline fusion with sodium peroxide was the chemical analysis method employed for dissolution of the catalysts, using corundum crucibles. This method was adapted to determine Ru supported in alumina. Metal concentration was evaluated by Atomic Absorption Spectrometry through a AA300 model Perkin Elmer equipment. The development of this methodology allowed a precise evaluation of the metallic grade in catalysts. After concluding this step, Ir-Ru/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts were prepared, approximately 33% in weight, using alumina as a support, which was synthesized at the LCP/INPE Laboratory (Combustion and Propulsion Associated Laboratory/Brazilian Space Research Institute). Such catalysts were prepared from solutions containing chlorinated metallic precursors by the excess impregnation method. They were then characterized by BET method, through N₂ adsorption in order to obtain specific area values, mesopore volume and distribution; and by H₂ chemisorption method to obtain metallic area values and dispersion.

SUMÁRIO

	PÁG.
LISTA DE FIGURAS.....	8
CAPÍTULO 1.....	11
INTRODUÇÃO	11
1.1 - Considerações Iniciais.....	11
1.2 – Estudos e Objetivos	12
CAPÍTULO 2.....	13
FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS	13
2.1 - Revisão Bibliográfica	13
CAPÍTULO 3.....	16
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	16
3.1–Análise Química de Metal.....	16
3.2 – Preparações dos Catalisadores.....	17
3.2.1 – O Suporte	18
3.2.2 – Solução precursora.....	19
3.2.3 – Impregnação	21
CAPÍTULO 4.....	22
RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4.1 – Determinação do teor real de metal	22
4.2 – Preparação do catalisador.....	22
4.2.1 – Determinação do volume poroso	22
4.2.2 – Preparação da solução	22
CAPÍTULO 5.....	28
CONCLUSÃO	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

Lista de Figuras

FIGURA 1 - Componentes de um Sistema Micropropulsivo.....	11
---	----

Lista de Símbolos

g- gramas

m- mili

%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

Lista de Siglas e Abreviaturas

LCP - Laboratório Associado de Combustão e Propulsão

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

CAPÍTULO 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 H_2 , N_2 e NH_3 . Catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também são empregados em outros sistemas geradores de gases e, tem-se como exemplo, 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 requerido o emprego de uma maior quantidade de catalisador, o Ru apresenta vantagens em relação ao Ir tradicionalmente utilizado. Ele é bem mais barato e possui também 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.

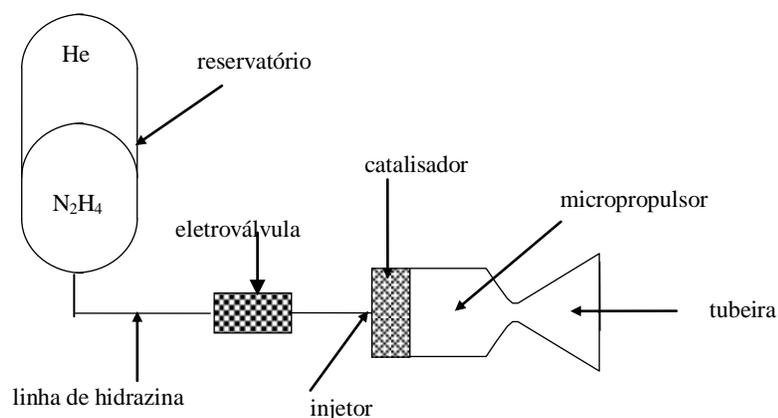


FIGURA 1 - COMPONENTES DE UM SISTEMA MICROPROPULSIVO.

1.2 – Estudos e Objetivos

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

- Determinar as condições ideais para a análise química do teor real de metal em catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ preparados a partir de precursores metálicos clorados e não clorados;
- Preparação e caracterização de catalisador 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 por excesso. Tal catalisador foi preparado empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada no LCP/INPE.

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 das condições ideais para quantificar os sítios metálicos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Inicialmente foi realizado um estudo a fim de se familiarizar com os conceitos e temas principais relativos à catálise, já 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

Existem várias referências na literatura sobre a 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 onde 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⁻¹.

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 (d_{QH} e d_{MET}). 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–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 tem como princípio a absorção de radiação por parte dos elétrons excitados. Tais elétrons ao sofrerem um salto quântico, depois de devidamente excitados por uma chama de gás acetileno e ar, chegando a 2400°C, ou por uma chama de gás acetileno e óxido nítrico podendo atingir até 2900°C, faz com que devolvam 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 forma, 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).

3.2 – Preparações dos Catalisadores

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

3.2.1 – O Suporte

O suporte utilizado foi uma alumina originária do lotes M03AIE e SuAl12E 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 m²/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.

3.2.2 – 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;

V_p = 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;

V_p = 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).

3.2.3 – 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:

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.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Determinação do teor real de metal

Foram analisadas duas amostras preparadas por uma e duas impregnações sucessivas utilizando-se excesso de solução. Obteve-se respectivamente um teor metálico de 2,78% e 4,23%, sendo esperados valores nominais de 2,46% e 4,69% respectivamente. Pode-se observar que a metodologia empregada foi satisfatória, pois se obteve teores metálicos reais bem próximos dos valores teóricos esperados.

4.2 – Preparação do catalisador

4.2.1 – Determinação do volume poroso

Os volumes de porosos obtidos foram os seguintes:

$$V_{p1} = 0,38 \text{ mL/g} \quad V_{p2} = 0,38 \text{ mL/g} \quad V_{p3} = 0,38 \text{ mL/g}$$

Calculando a média do volume poroso temos,

$$V_p = \frac{(V_{p1} + V_{p2} + V_{p3})}{3} \rightarrow 0,38 \text{ mL/g}$$

4.2.2 – 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:

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

$$M = 0,4993g$$

-porcentagem de cada metal:

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

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

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

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:

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

Catalisador Ru/Al₂O₃:

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

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 gRu/mL;

Vp = 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 bimetálico, serão calculadas as concentrações de irídio e rutênio do seguinte modo:

$$C_{iridio} = \frac{M_{iridio}}{VSI} = \frac{0,3272}{7,7} = \frac{0,04249g}{mL} = \frac{42,49g}{L}$$
$$C_{rutênio} = \frac{M_{rutênio}}{VSI} = \frac{0,1721}{7,7} = \frac{0,0223g}{mL} = \frac{22,35g}{L}$$

$$CSI = \text{Cirrídio} + \text{Crutênio} = 64,84\text{g/L}$$

Solução mãe:

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

Solução de Irídio:

$$CSM = 382\text{g/L} ; d = 1,54013\text{g/mL}$$

Solução de Rutênio:

$$CSM = 201,75\text{g/L} ; d = 1,3396\text{g/mL}$$

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

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

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

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 preparado as soluções, começaram-se as impregnações dos catalisadores. Já foram realizadas nove impregnações, e com o término das 20, poder-se-á dar continuidade ao nosso trabalho: caracterizar os catalisadores, realizar testes catalíticos e avaliá-los e comparar com resultados de outros catalisadores obtidos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

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

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.

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 Gulbenkian, 1989.

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.

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.

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

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, L. A., Preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃ - Influência do cloro. Cachoeira Paulista. 2008. Relatório Parcial de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE).

SOARES NETO, T. G., Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para Decomposição de Hidrazina, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1998.

SOARES NETO, T.G; COBO,A. J. G.; CRUZ, G. M., Textural properties evolution of Ir and Ru supported on alumina catalysts during hydrazine decomposition in satellite thruster. **Applied Catalysis A – General**, Noruega, v. 250, p. 331-340, 2003.

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, 2003.

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.