



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)

Fernanda Maria de Oliveira (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: fernanda_oliveira@yahoo.com.br

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

COLABORADORES

Jalusa Aparecida de Léo Palandi
Msc. Jorge Benedito Freire Jofre

Junho de 2009

FOLHA DE APROVAÇÃO

*A meus pais,
GERALDO NUNES DE OLIVEIRA e
NILENA M. P. S. N. DE OLIVEIRA,
ao meu irmão
GUILHERME PERES SOUZA DE OLIVEIRA,
e á minha família e amigos.*

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro de um ano de 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 a Dra. 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.

Ao Msc. Jorge Benedito Freire Jofre pela dedicação, apoio na realização deste trabalho.

A Jalusa Aparecida de Léo Palandi pela orientação e pela amizade.

À minha família por sempre estarem ao meu lado e pela força que sempre me deram.

RESUMO

No trabalho iniciado em agosto de 2008 foram realizadas análises químicas para se determinar os teores reais de metais em catalisadores Ru/Al₂O₃. Estes catalisadores foram preparados a partir de precursores metálicos clorados e não clorados, sendo esperado obter-se um teor nominal de 2,4% de metal nesses catalisadores. Para a determinação deste teor metálico foi empregando um método de análise química, onde a amostra de catalisador é solubilizada por fusão alcalina com peróxido de sódio em cadinhos de corundum, sendo o método adaptado para se determinar Ru e Ir suportados em alumina, usando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica para a determinação da concentração dos metais na solução obtida. Com a conclusão desta etapa iniciou-se a preparação de um catalisador Ru/Al₂O₃ com 33% de metal, utilizando uma alumina sintetizada no LCP/INPE. O precursor metálico utilizado foi o cloreto de rutênio hidratado em solução contendo 10% de água e 90% de álcool isopropílico. A alumina foi impregnada 20 vezes com esta solução precursora pelo método de impregnação por excesso e, em seguida de cada impregnação, o catalisador foi seco e calcinado na temperatura de 380°C por 1 hora. Ao final da 20ª impregnação o material foi reduzido sob H₂ na temperatura de 400°C por 4 horas.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF RU/AL₂O₃ CATALYSTS

ABSTRACT

In the work started in August 2008 were carried out chemical analysis to determine the actual contents of metals in catalysts Ru/Al₂O₃ from chloride and non chloride precursors (organic precursor) is an expected to obtain a nominal content of 2.4% of metal in these catalysts. To the determine the metal content was employing a method of chemical analysis, where the sample catalysts was dissolved by alkaline fusion with sodium peroxide in crucibles of corundum, and the method was adapted to determine Ru and Ir supported on alumina, using the technique of Atomic Absorption Spectrometry for the determination of the concentration of metals in solution. With the completion of this phase began on preparing a catalyst Ru/Al₂O₃ content 33% of metal, using an alumina synthesized in LCP / INPE. The metal precursor used is hydrated ruthenium chloride solution containing 10% water and 90% isopropyl alcohol. The alumina was impregnated with this solution 20 times using the precursor impregnation by excess, and then for each impregnation, the catalyst was dried and calcined temperature of 380 ° C for 1 hour. At the end of the 20th impregnation the material was reduced under H₂ at a temperature of 400 ° C for 4 hours.

SUMÁRIO

	PÁG.
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE SÍMBOLOS.....	9
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	10
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	11
1.1– Considerações Iniciais.....	11
1.2 – Estudos e Objetivos.....	12
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....	13
CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	16
3.1 – Análise Química de Metal.....	16
3.2 – Preparação de catalisadores.....	17
3.2.1 – O suporte.....	18
3.2.2 – Solução Precursora.....	19
3.2.3 – Preparação da solução.....	19
3.2.4 – Impregnação.....	21
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4.1 – Determinação do teor de metal.....	23
4.2 – Preparação de catalisador.....	24
4.2.1 – Determinação do volume poroso.....	24
4.2.2 – Preparação da solução.....	24
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMPONENTES DE UM SISTEMA MICROPROPULSIVO.....	11
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS

- g - Gramas
- m - mili
- V_p - volume poroso da alumina
- V_w - volume de H₂O
- M_s - massa seca da alumina
- CSI - concentração da solução de impregnação em g/mL

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- LCP - Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
- INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- PC1 - Catalisador preparado com RuCl_3 , calcinado e reduzido a 400°C .
- PC4 - Catalisador preparado com RuCl_3 , calcinado e reduzido a 700°C .
- PC5 - Catalisador preparado com RuCl_3 , somente reduzido a 400°C .
- PNC0 - Catalisador deu errado, reduzido a 400°C .
- PNC1 - Catalisador preparado com $\text{Ru}(\text{acac})_3$, calcinado e reduzido a 400°C
- PNC2 - Catalisador preparado com $\text{Ru}(\text{acac})_3$, utilizado para fazer termobalança.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Iniciais

Catalisadores Ru/Al₂O₃

Catalisadores 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. Tais catalisadores 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 et al. 2003A,B e 2005). Um sistema micropropulsivo é composto por um reservatório, onde é armazenados 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.

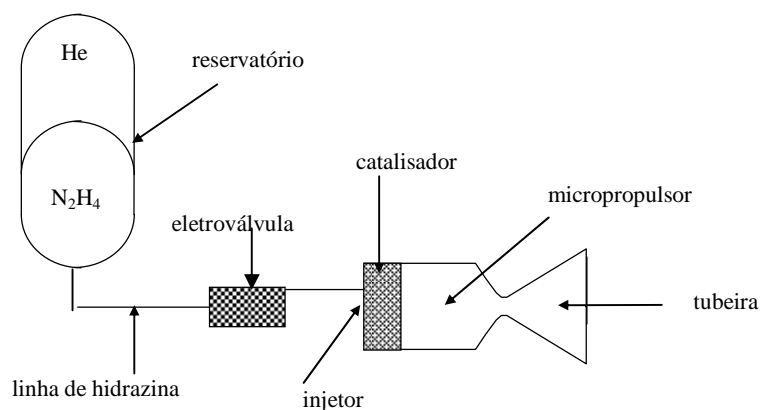


FIGURA 1 - COMPONENTES DE UM SISTEMA MICROPROPULSIVO.

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 preparados a partir de precursores metálicos clorados e não clorados;
- Preparação e caracterização de catalisador Ru/Al₂O₃ com cerca de 33% de teor de metal a partir de um precursor metálico clorado utilizando o método de impregnação por excesso. Os tratamentos térmicos usados foram os de calcinação e redução. Tal catalisador foi preparado empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada no LCP/INPE.
- Determinar a atividade dos diferentes catalisadores preparados através da medida de frequência de rotação na reação de hidrogenação do benzeno.

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 importante nesta primeira 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, 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) estudaram 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 frias.

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

A técnica de análise usada 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 nitroso 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 para se determinar Ru e Ir suportados em alumina, usando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica. Assim, cerca de 50mg de catalisador foi moído finamente e misturado com peróxido de sódio em pó em cadinho de curundum, confeccionado com alumina não porosa de alta pureza. A razão entre a massa de catalisador e de peróxido foi de 1/6. A mistura foi levada a mufla a 973 K 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 50mL e diluído numa mistura contendo 20ml de HCl + H₂O (1/1). A solução foi levada à fervura em placa de aquecimento e deixada refluxando por um dia 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 5 ppm e completou-se com água grau padrão reagente (condutividade menor que 1 μ S.cm⁻¹) até a marca. 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 10046 ppm em termos de Ru, de tal forma que fosse obtida concentrações de 5, 10 e 15 ppm de Ru, para cada alíquota respectivamente. O comprimento de onda usado nas leituras de absorbância foi de 349,9 nm levando-se em consideração as condições analíticas recomendadas pelo fabricante do equipamento. O método analítico usado foi o da co-adição de padrão descrito por BARROS NETO et. al. (2002) onde se adiciona solução de padrão à amostra solubilizada, produzindo na série de padrões de calibração um comportamento semelhante ao da amostra. O teor de metal foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica.

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 dos lotes M03A1E 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 0,4 mL/ g. Esse valor já era esperado devido a testes realizados por outros pesquisadores com alumina semelhante

3.2.2 – Solução precursora de RuCl₃

A solução inicialmente preparada para impregnar a alumina teve como base o precursor metálico clorado RuCl₃.XH₂O e é de essencial importância saber a concentração desta solução para preparar o catalisador com o teor metálico (Ru) esperado.

3.2.3 – Preparação da solução

A solução foi preparada por diluição do RuCl₃.XH₂O sólido em um solvente contendo uma mistura de 10% de água destilada e deionizada e 90% de álcool isopropílico.

Inicialmente, foi pesado o frasco do sal fechado contendo o sal. Por meio de um funil, o cloreto foi transferido para o balão volumétrico de 100 ml e completado o volume com uma solução de 10% de água destilada e 90% de álcool isopropílico.

Foi pesada a massa do frasco vazio que continha o sal e a massa do RuCl₃.XH₂O então foi calculada a partir da diferença de massas.

O balão volumétrico também foi pesado cheio a fim de calcularmos a densidade da solução. Uma vez que o balão utilizado foi calibrado em Laboratório, e com o seu peso vazio determinado antes de preparar a solução, pode-se determinar a densidade da solução preparada a partir de seu peso e do volume calibrado.

Determinação da concentração da solução impregnate

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 de 33%:

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

Onde,

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

V_p = volume de poroso do suporte em mL;

%M = porcentagem final de metal;

N = numero de impregnações;

MS = Massa do suporte em g;

Volume da solução de Impregnação

$$VSI = V_p * N * MS$$

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 50 mL da solução usada na impregnação a fim de que o volume fosse suficiente para ser utilizado, inclusive prevendo algumas perdas. Para tanto, diluímos a solução em um volume de solvente contendo uma mistura de 10% de água e 90% de álcool isopropílico.

$$VSM * CSM = VSI * CSI$$

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 são necessários 28,165 mL da solução mãe e 21,835 mL de solução água e álcool isopropílico, obtendo assim 50 mL desta solução de impregnação. Essa diluição foi realizada por meio de gravimetria com o intuito de se obter resultados mais precisos.

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

Sendo,

D= densidade (g/mL);

M = massa (g);

V=Volume (mL).

3.2.4 – Impregnação

O método empregado na preparação dos catalisadores de rutênio suportado 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

Foi colocado em um becker uma massa de 4,90482g de alumina e adicionou um certo volume da solução impregnante, suficiente para cobrir todo o suporte. O suporte então foi deixado mergulhado na solução 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 de retirar a água e o álcool da solução rapidamente e assim permitir uma melhor dispersão do metal na superfície do suporte.

Calcinação após a impregnação

A calcinação após a impregnação é necessária para a decomposição do sal $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, em óxido metálico na superfície do suporte. Aqueceu-se o suporte até a temperatura de 380°C

sob fluxo de ar sintético, sendo mantido nessa temperatura por 1 h.

Redução

Ao final da 20ª impregnação a massa final de catalisador obtida foi reduzida sob fluxo de H₂ na temperatura de 400°C por um tempo de 4h.

Após a redução os catalisadores foram passivados com uma mistura de ar sintético e He numa proporção Como todo o processo de redução é realizado em ausência de oxigênio, se retirássemos o material sem nenhum pré-tratamento no reator haveria uma forte oxidação que poderia causar danos ao material. Por isso, utilizamos esse procedimento que faz com que a oxidação superficial do catalisador seja branda.

É importante ressaltar que após a 5ª, 10ª e 15ª 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

Neste item serão apresentados os resultados obtidos nas análises química dos catalisadores Ru/Al₂O₃ preparados a partir de precursores clorados e não clorados, com teor teórico de metal de 2,4% .

Catalisador 1 (PC1):

Catalisador preparado a partir de um precursor clorado, calcinado a 380°C e reduzido à temperatura de 400°C por 4 horas, sendo usado o método de impregnação por excesso de solvente.

Teor metálico: 5,15%

Catalisador 2 (PC4):

Catalisador preparado a partir de um precursor clorado, calcinado a 380°C e reduzido à temperatura de 700°C por 4 horas, usando o método de impregnação por excesso de solvente.

Teor metálico: 5,15%

Catalisador 3 (PC5):

Catalisador preparado a partir de um precursor clorado, reduzido à temperatura de 400°C por 4 horas, sendo usado o método de impregnação incipiente.

Teor metálico: 2,6%

Catalisador 4 (PNC0) :

Catalisador que deu errado (o benzeno volatilizou, sendo esperado 1,5 % de teor metálico) preparado a partir de um precursor não clorado, reduzido à temperatura de 400°C por 4 horas, sendo utilizado o método de impregnação por excesso de solvente.

Teor metálico: 1,86%

Catalisador 5 (PNC1) :

Catalisador preparado a partir de um precursor não clorado, calcinado a 380°C e reduzido à temperatura de 400°C por 4 horas, sendo usado o método de impregnação por excesso de solvente.

Teor metálico: 2,76%

Catalisador 6 (PNC2):

Catalisador PNC1 que foi utilizado para fazer a Termobalança. Este catalisador foi calcinado a 380°C e reduzido à temperatura de 400°C por 4 horas. Foi utilizado o método de impregnação por excesso de solvente.

Teor metálico: 2,5%

4.2 – Preparação do catalisador

4.2.1 – Determinação do volume poroso

Os volumes de porosos obtidos foram os seguintes:

$$V_{p1} = 0,4 \text{ mL/g} \quad V_{p2} = 0,42 \text{ mL/g} \quad V_{p3} = 0,4 \text{ mL/g}$$

Calculando a média do volume poroso temos,

$$V = \frac{(V_{p1} + V_{p2} + V_{p3})}{3} \rightarrow 0,4 \text{ mL/g}$$

4.2.2 – Preparação da solução

Massa do Sal

$$M = M_1 - M_2$$

$$M = 127,1847 - 99,2214$$

$$M = 27,9633 \text{ g}$$

Onde,

M = massa do RuCl_3 ,

M_1 = massa do frasco cheio,

M_2 = massa do frasco vazio.

Densidade da solução

$$m = m_1 - m_2$$

$$m = 157,2720 - 56,87679$$

$$m = 100,39521$$

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

$$d = 100,39521/99,91$$

$$d = 1,00486\text{g/mL}$$

Onde,

m = massa da solução,

m₁ = massa do balão cheio,

m₂ = massa do balão vazio,

d = densidade da solução,

V = volume do balão.

Concentração da solução Mãe

$$C = \frac{M * p}{V}$$

$$C = (27,9633 * 0,3912)/100$$

$$C = 0,1094 \text{ gRu/ml}$$

Onde,

C = concentração da solução,

p = pureza do sal,

M = massa de RuCl₃,

V = volume do balão.

Determinação da concentração da solução impregnante

$$CSI = \frac{33/100}{(1 - 33/100) * 20 * 0,40}$$

$$CSI = 0,061625 \text{ g/ml}$$

Volume da solução de Impregnação

$$VSI = 0,4 * 20 * 5$$

$$VSI = 40,0 \text{ mL}$$

$$VSM * 0,1094 = 50 * 0,061625$$

$$VSM = 28,165 \text{ mL}$$

Diluição

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

$$VSM = 28,165 \text{ mL}$$

$$DSM = 1,00486 \text{ g/mL}$$

$$\text{Massa SM} = 28,3 \text{ g}$$

$$V_{(H_2O + \text{Álcool})} = 21,835 \text{ mL}$$

$$D_{(H_2O + \text{Álcool})} = 0,827948 \text{ g/ml}$$

$$M_{(H_2O + \text{Álcool})} = 18,08 \text{ g}$$

A partir dos resultados acima obtidos pode-se destacar:

Na determinação dos teores metálicos dos catalisadores Ru/Al₂O₃, pode-se observar que os catalisadores preparados a partir de precursores clorados, tendo como solvente a água e utilizando o método de impregnação por excesso, apresentou o dobro do teor metálico esperado. Enquanto, os catalisadores preparados por precursores não clorados, tendo com o solvente o benzeno e também preparados pelo método de impregnação por excesso, apresentaram o valor esperado. Isso se deve a tensão superficial da água ser maior que a tensão superficial do benzeno em relação a rugosidade da superfície e a maior volatilidade do benzeno em relação a água, tendo assim fixado na alumina uma maior quantidade de metal nos catalisadores clorados do que nos catalisadores não clorados. Outro aspecto que pode ser destacado é o fato da granulometria do grãos do suporte estarem na forma

esferoidizada, com diâmetro médio entre 0,42 e 0,55 mm, dificultando a drenagem do excesso de solução.

A determinação do volume poroso foi de fundamental importância para definir a concentração da solução a ser utilizada para impregnar o suporte e assim preparar o catalisador com o teor metálico de Ru esperado.

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 utilização de aluminas com diâmetro de poros pequenos na preparação de catalisadores pelo método de impregnação por excesso dificultam a drenagem do excesso, apresentando assim um catalisador com o teor metálico acima do esperado.

Os testes realizados serão úteis para o desenvolvimento das atividades futuras previstas no plano de trabalho da Bolsa de Iniciação Científica: caracterização do catalisador utilizando precursor metálico clorado tendo com o solvente o álcool isopropílico; 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.
- FREIRE JOFRE, J. B., *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.; GONZÁLEZ, M.; L'ARGENTIÈRE, P.; FÍGOLI, N.; **React. Kinet. Catal. Lett.** , 76, 53-59, 2002.
- 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.