



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ru/Al₂O₃ - INFLUÊNCIA DO CLORO: PARTE II

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

Larissa Azevedo Soares (EEL-USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: larissa.so@hotmail.com

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

COLABORADORES

Eng. Jorge Benedito Freire Jofre

Julho de 2007

FOLHA DE APROVAÇÃO

A meus pais,
LEOPOLDO A. C. SOARES FILHO e
VALÉRIA H. DA SILVA A. SOARES,
as minhas irmãs
LOUISE e LISANDRA,
e ao meu namorado
DOUGLAS MENDES BARBOSA.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que me ajudaram a vencer mais esta etapa da vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro de 14 meses de bolsa de Iniciação Científica.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Dr. Jose Augusto Jorge Rodrigues e a Dra. Marisa Aparecida Zacharias pelo fornecimento da alumina sintetizada no LCP/INPE.

Ao Sr. Tertulino F. de Lacerda pela realização das análises de quimissorção de H₂, ao Sr. Jorge Damião de Souza pelos experimentos de redução dos catalisadores e a MSc. Sayuri Okamoto pelas realizações das análises de adsorção de N₂ no BET.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Aos professores do INPE pelo conhecimento compartilhado.

Ao orientador Prof. Dr. Turíbio Gomes Soares Neto pelo conhecimento passado, e pela orientação e apoio na realização deste trabalho e principalmente pela pessoa especial que demonstrou ser.

Ao Eng. Jorge Benedito Freire Jofre pela orientação, apoio na realização deste trabalho.

À minha família e amigos por sempre acreditarem na importância do estudo e pela força que sempre me deram nas horas difíceis.

RESUMO

Foram preparados catalisadores Ru/Al₂O₃ contendo cerca de 2,4% em massa de Ru pelo método de impregnação úmida usando uma solução ácida de RuCl₃.xH₂O como precursor metálico. A caracterização dos catalisadores foi efetuada através das técnicas de gravimetria, quimissorção de H₂ e adsorção de N₂. Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio entre 400 à 700°C por um tempo de 4h, com a finalidade de investigar a influência do cloro residual nos catalisadores de Ru suportados em grânulos de alumina na forma de partículas esferoidizadas com diâmetro compreendido entre 0,42 e 0,50 mm. Foi verificado nesses catalisadores Ru/Al₂O₃ que quanto maior a temperatura de redução utilizada maior foi a perda de massa do catalisador e que quando a temperatura de redução foi aumentada a 600°C, o cloro associado às partículas de Ru da superfície foi removido com maior intensidade fazendo com que a adsorção de H₂ aumentasse em comparação àqueles reduzidos em temperaturas inferiores a essa. O catalisador reduzido a 700°C mostrou uma pequena diminuição na sua área específica, sendo que essa diminuição indicou que em temperaturas superiores a 600°C pode haver uma ligeira sinterização dos mesoporos. Nota-se que a presença de cloro realmente subestima as medidas de quimissorção em catalisadores Ru/Al₂O₃ reduzidos a temperaturas inferiores à 600°C.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Ru/Al₂O₃ CATALYSTS - INFLUENCE OF CHLORINE: PART II

ABSTRACT

Ru/Al₂O₃ catalysts were prepared containing about 2.4% in mass of Ru by the method of humid impregnation using an acid solution of RuCl₃.xH₂O as metallic precursor. The catalysts' characterization was performed through the gravimetry techniques, H₂ chemisorption and N₂ adsorption. The catalysts were reduced under hydrogen flow between 400 to 700°C for a time of 4h, with the purpose of investigate the residual chlorine's influence in the Ru catalysts supported in alumina granules in the spheroidized particle form with diameter comprehended between 0.42 and 0.50 mm. In these Ru/Al₂O₃ catalysts was verified that as the used reduction temperature got higher, higher was the catalyst's mass loss and when the reduction temperature was increased to 600°C, the chlorine associated to the surface's Ru particles was removed with greater intensity making the H₂ adsorption increased in comparison to those reduced in lower temperatures than that. The catalyst reduced to 700°C showed a small reduction in its specific area, and this reduction indicated that in superior temperatures to 600°C can have a light sintering of the mesopores. Notice that the chlorine presence really underestimates chemisorption measures in reduced Ru/Al₂O₃ catalysts at inferior temperatures to 600°C.

SUMÁRIO

	PÁG.
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE SÍMBOLOS	9
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	10
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	12
1.1 - Considerações Iniciais.....	12
1.2 – Estudos e Objetivos	13
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS	14
2.1 - Revisão Bibliográfica.....	14
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	18
3.1 – Preparação dos Catalisadores	18
3.1.1 – O Suporte.....	18
3.1.2 – A solução Precursora	19
3.1.3 – Impregnação	20
3.1.4 – Redução	21
3.2 – Caracterização	23
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 - Preparação dos Catalisadores	25
4.2 – Caracterização	25
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COMPONENTES DE UM SISTEMA MICROPROPULSIVO.....	12
FIGURA 2 - DISPOSITIVO EMPREGADO PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO ÚMIDO	19
FIGURA 3 – CONDIÇÕES DE REDUÇÃO DO LOTE 1	21
FIGURA 4 – CONDIÇÕES DE REDUÇÃO DO LOTE 2	22
FIGURA 5 – CONDIÇÕES DE REDUÇÃO DO LOTE 3	22
FIGURA 6 – CONDIÇÕES DE REDUÇÃO DO LOTE 4	22
FIGURA 7 - EVOLUÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA	27
FIGURA 8 - EVOLUÇÃO DO VOLUME DE POROS	27
FIGURA 9 – ALUMINA	28
FIGURA 10 – CATALISADOR REDUZIDO À 400°C	29
FIGURA 11 – CATALISADOR REDUZIDO A 500°C	29
FIGURA 12 – CATALISADOR REDUZIDO A 600°C	30
FIGURA 13 – CATALISADOR REDUZIDO A 700°C	30
FIGURA 14 – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS	31
FIGURA 15 – EVOLUÇÃO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS METÁLICAS NA REDUÇÃO	32

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – EVOLUÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA E MESOPOROS	26
TABELA 2 - EVOLUÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO DE POROS POR DIÂMETROS...	28
TABELA 3 – RESULTADOS DE QUIMISSORÇÃO DE H ₂	32

LISTA DE SÍMBOLOS

- g - Gramas
- m - mili
- N - Normal(medida de concentração)
- φ - Diâmetro de partículas
- μ - micro
- Vp - volume poroso da alumina
- Vwp - volume de H₂O no wet point
- Ms - massa seca da alumina
- CSI - concentração da solução de impregnação em g/mL
- Vp - volume de poroso do suporte em mL/g
- %M - porcentagem final de metal
- n - número de impregnações

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LCP - Laboratório Associado de Combustão e Propulsão

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

RTP - Redução à Temperatura Programada

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Iniciais

Catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ são utilizados na decomposição de hidrazina em sistemas micropropulsivos de satélites visando o controle de sua atitude e órbita e gerando gases como H_2 , N_2 e NH_3 . 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 grandes vantagens. 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.

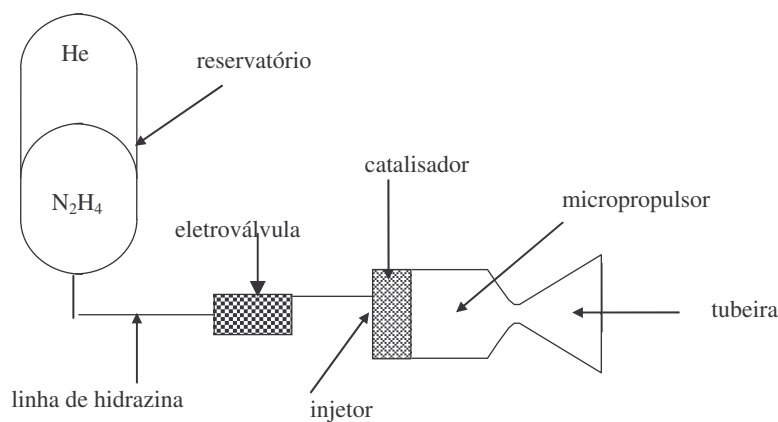


FIGURA 1 - COMPONENTES DE UM SISTEMA MICROPROPULSIVO.

Problema da descloração:

Sabe-se que quando se preparam catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de precursores metálicos clorados, o cloro residual pode ficar associado ao rutênio e bloquear a quimissorção de H_2 quando se utiliza tal gás para quantificar os sítios metálicos superficiais. A descloração dos catalisadores faz-se através de tratamento térmico de

redução com H₂. No presente trabalho utilizou-se um precursor metálico clorado e por este motivo foi necessário o estudo para se definir a melhor temperatura de redução a fim de se promover uma maior descloração obtendo medidas de quimissorção mais precisas.

1.2 – Estudos e Objetivos

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

- Preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃ com cerca de 2,4% de teor de metal a partir de precursores metálicos clorados. Tais catalisadores foram preparados empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada no LCP/INPE;
- Determinação da temperatura ideal para a redução dos catalisadores;
- Otimização das condições ideais para quantificar os sítios metálicos;

O trabalho ainda possui alguns objetivos a serem alcançados citados a seguir:

- Preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃ também com baixos teores metálicos, porém utilizando precursor metálico não clorado.
- Determinação da atividade dos catalisadores 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 de temperatura para a redução dos catalisadores e otimização na quantificação dos sítios metálicos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

A fim de se familiarizar com o assunto de catálise e para melhor interpretação e discussão dos resultados foram consultados livros e artigos que permitiram a aprendizagem de conceitos básicos técnico-científicos. Como referência pode-se citar.

2.1 - Revisão Bibliográfica

Existem várias referências na literatura sobre a preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃. Neste relatório citaremos algumas delas que julgamos importante. A seguir são destacados alguns trabalhos onde se procurou citar as informações mais importantes.

Narita *et al.* (1987) prepararam catalisadores de Ru/Al₂O₃ contendo 10,8% em massa de Ru pelo método de impregnação úmida usando uma solução ácida de RuCl₃ (RuCl₃ · 3H₂O) como precursor metálico. A caracterização dos catalisadores foi efetuada através das técnicas de quimissorção de CO e H₂ pelo método de pulso dinâmico, quimissorção de O₂, RTP (redução à temperatura programada) e Fluorescência de Raios-X. Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio entre 600 à 900K por diferentes períodos, com a finalidade de investigar a influência do tempo de redução nas propriedades catalíticas. O estudo da interferência do cloro no catalisador suportado com alumina (60-200 mesh) foi comparado com estudos realizados anteriormente com os suportados em SiO₂. Foi verificado em catalisadores Ru/Al₂O₃ que quando a temperatura de redução é aumentada à 900K, o cloro associado às partículas de Ru da superfície é removido fazendo com que a adsorção de CO (CO/Ru) e hidrogênio (H/Ru) sejam quase iguais, porém é importante ressaltar que a adsorção de CO aumenta por um fator de dois, e que, a diminuição na concentração do íon cloro foi muito maior do que este fator de dois, mostrando que uma quantidade de cloro ainda permanece no suporte. Isto está em contraste aos estudos similares em Ru/SiO₂ em que a maioria do cloro é eliminada depois da redução em H₂ à 900K. Quando o catalisador foi lavado com uma solução diluída da amônia observa-se, por medidas de fluorescência de Raios-X, que todo o cloro é removido. Pode-se então notar que as seguintes conclusões emergem deste estudo. Os íons residuais do cloreto envenenam a quimissorção do CO e do H₂ em

Ru/Al₂O₃; uma fração significativa do cloreto é ligada ao suporte; e as temperaturas da redução de 900K são requeridas eliminar completamente o cloro do suporte.

Lu e Tatarchuk (1987) prepararam catalisadores de Ru/Al₂O₃, por impregnação incipiente do suporte com RuCl₃ e por decomposição de Ru(CO)₁₂ em fase vapor. Os autores estudaram os efeitos de átomos de cloro, pré-adsorvidos sobre os catalisadores de Ru/Al₂O₃, nas propriedades de quimissorção de H₂. Segundo os autores, a eletronegatividade dos átomos de cloro parece diminuir a densidade eletrônica local na superfície dos átomos de rutênio, criando uma alta energia de adsorção para o hidrogênio (aproximadamente 16kcal/mol), o que diminui a quantidade de hidrogênio quimissorvido, à temperatura ambiente. O comportamento de uma quimissorção ativada de H₂ foi observado apenas para catalisadores preparados a partir de RuCl₃, indicando que uma quantidade significativa de cloro é retida na superfície das amostras secadas, calcinadas e reduzidas sob fluxo de hidrogenação a 673K. A adição de cloro ao catalisador preparado com Ru(CO)₁₂ também produziu um aumento na energia de ativação para a adsorção de H₂ (bem como o envenenamento de sítios), minimizada quando a adsorção é ativada a 100°C. A partir dessas observações, os autores concluíram que as medidas de quimissorção de H₂ realizadas à temperatura ambiente podem conduzir a valores de áreas metálicas específicas significativamente subestimadas, recomendando que as medidas sejam realizadas na temperatura de 100°C.

Miethe Schwarz (1989) empregaram métodos de impregnação úmida e seca na preparação de catalisadores Ru/Al₂O₃. Os precursores metálicos utilizados foram nitrosilnitrato de Ru, RuCl₃, espécies cloradas de Ru(III)/Ru(IV) ou mistura de complexos Hidrazina-Ru(II). Os autores estavam interessados em determinar os efeitos do cloro residual sobre o comportamento catalítico desses materiais, na reação de hidrogenação do CO. Anteriormente, **Narita et al. (1987)** já haviam constatado que os íons cloro migravam sobre a superfície do catalisador durante a redução (para um catalisador 10,8% Ru/Al₂O₃ e, cerca de 50% de cloro é incorporado à alumina). Tal constatação foi totalmente contrária ao caso de Ru/SiO₂, onde todo o cloro pôde ser removido pelo aumento de temperatura de redução, tem sido proposto pelos autores que o cloro associado ao rutênio bloqueia a quimissorção de CO, tornando os sítios potenciais para a hidrogenação inacessíveis. Anteriormente, os resultados obtidos por **Blanchard e Charcosset (1982)** já haviam sugerido que a presença de cloro é uma indicação da redução incompleta de Ru⁺³ a Ru⁰, enquanto que **Chen e While (1984)**

demonstram que a presença de íons Cl^- afeta a força de ligação C-O e, conseqüentemente, a reatividade da molécula de CO.

Mazzieri *et al.* (2002) prepararam catalisadores Ru/ Al_2O_3 pelo método de impregnação úmida usando uma solução ácida de RuCl_3 como precursor metálico na concentração adequada para obter os catalisadores com 5% de Ru. A caracterização foi feita através das técnicas de quimissorção de H_2 , RTP (redução à temperatura programada) e XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X). Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio a 400°C por diferentes períodos, com a finalidade de investigar a influência do tempo de redução nas propriedades catalíticas. Foi verificado que a dispersão metálica medida por quimissorção do hidrogênio não muda quando o tempo da redução é aumentado de 3 a 6 horas, sendo aproximadamente de 10%. Por XPS, foi visto que a maioria das espécies eletro-deficientes requer mais de 3 horas para serem eliminados completamente. As amostras reduzidas por 6 horas não apresentaram picos correspondentes aos maiores estados de oxidação do Ru, indicando que esta última espécie é mais facilmente reduzida que as espécies menos eletro-deficientes. A relação atômica superficial de $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{\delta+}$ para o catalisador reduzido durante 3 horas é 0.8 e, para o catalisador reduzido durante 6 horas é 4.2, mostrando que a razão atômica $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{\delta+}$ aumenta com o tempo de redução, entretanto, nem todo rutênio é reduzido, porque uma porcentagem pequena de $\text{Ru}^{\delta+}$ permanece. Assim, pode-se concluir que o aumento do tempo de redução de 3 para 6 horas é importante tanto para a redução do rutênio como para a eliminação do cloro de catalisadores preparados com cloreto do rutênio como o precursor metálico. Isto pode também influenciar na atividade e na seletividade dos catalisadores resultantes.

Mazzieri *et al.* (2003) Prepararam catalisadores Ru/ Al_2O_3 contendo 4% em massa de Ru. O precursor metálico utilizado foi o RuCl_3 e, o método empregado foi o da impregnação incipiente. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de quimissorção de H_2 , redução a temperatura programada, FTIR e XPS. Após a impregnação os catalisadores foram divididos em cinco lotes e cada um foi submetido a um tratamento térmico diferente, como calcinação a $500^\circ\text{C}/3$ h, calcinação a $500^\circ\text{C}/3$ h seguido de lavagem com solução NH_4OH , redução a $400^\circ\text{C}/6$ h, calcinação a $500^\circ\text{C}/3$ h seguido de redução a $400^\circ\text{C}/6$ h e calcinação a $500^\circ\text{C}/6$ h seguido de lavagem com solução de NH_4OH e posterior redução a $400^\circ\text{C}/6$ h. Observou-se um decréscimo na razão atômica Cl/Al após calcinação seguida ou não de redução, e este decréscimo foi maior ainda após lavagem com solução de amônia. A etapa de redução foi mais efetiva

na eliminação do cloro quando comparada com a calcinação, mas apesar disto, o cloro não foi completamente eliminado em nenhum dos lotes. Os catalisadores calcinados apresentam dispersões cerca de 4 vezes menores que os catalisadores reduzidos. Como conseqüências dos diferentes tratamentos térmicos após a impregnação, várias espécies de Ru com diferentes estados de oxidação aparecem nos catalisadores: Ru^0 , RuCl_3 , óxidos e oxicloretos de Ru. O tratamento que consistiu de calcinação, lavagem com amônia seguida de redução foi mais eficaz na obtenção da espécie Ru^0 quando comparado com os outros tratamentos térmicos apresentados neste trabalho, mas mesmo assim ainda foi encontrada uma grande quantidade de oxicloretos de Ru.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo serão apresentados os métodos experimentais já realizados durante o projeto com o objetivo alcançar as propostas feitas no CAPÍTULO 1.

3.1 – Preparação 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.

3.1.1 – O Suporte

O suporte utilizado foi uma alumina originária do lote Al01E preparada pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP do INPE. Os grãos de alumina utilizados na preparação dos catalisadores foram separados por peneiramento e utilizou-se o lote com faixa granulométrica de $0,42 < \varphi < 0,50$ (mm), onde φ é o diâmetro médio das partículas do suporte. Após a separação granulométrica da alumina, os grãos foram lavados com água destilada e deionizada a fim de retirar o pó decorrente do processo de esferoidização e então secada em estufa a 120°C por 24 h. Amostras de 1 grama da alumina lavada foram separadas para serem utilizadas no experimento de determinação do volume poroso da alumina.

Determinação do Volume poroso

A determinação do volume poroso é essencial para definir a concentração da solução a ser utilizada para impregnar o suporte e assim preparar o catalisador com o teor metálico de Ru desejado.

Para realização do teste que determina o volume poroso da alumina, amostras de 1 grama do suporte foram separadas, tal teste é explicado a seguir:

Com o auxílio de uma pipeta de 500 μ L, adicionou-se água ao suporte previamente seco em estufa a 120 °C, gota a gota, até que a aparência externa da alumina se mostrasse

úmida e os grãos de alumina ficassem aglomerados. Determinou-se a massa de água utilizada, a qual foi convertida para volume utilizando-se o valor tabelado de densidade na temperatura do experimento. Este procedimento foi realizado em triplicata, tendo sido tomado o valor médio dos três valores obtidos de volumes específicos de poros do suporte. O dispositivo utilizado no experimento pode ser visualizado na FIGURA 2.



FIGURA 2 – DESENHO DO DISPOSITIVO EMPREGADO PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO ÚMIDO.

A fórmula seguinte foi utilizada para determinar o volume poroso da alumina, em mL/g:

$$V_p = \frac{V_{wp}}{M_s}$$

Onde:

V_p = Volume poroso da alumina;

V_{wp} = volume de H₂O no wet point;

M_s = massa seca da alumina.

3.1.2 – A solução Precursora

O precursor metálico utilizado na preparação da solução precursora foi o cloreto de rutênio (III) hidratado - RuCl₃.xH₂O. A solução foi preparada por diluição do RuCl₃ hidratado sólido em água destilada e deionizada. Inicialmente, foram pesados um balão de 100ml vazio e o frasco fechado contendo o sal. Por meio de um funil, o cloreto foi transferido para o balão volumétrico e completado o volume com água destilada. Foi pesada a massa do frasco vazio que continha o sal e a massa do RuCl₃ então foi

calculada a partir da diferença de massas. O balão volumétrico também foi pesado cheio a fim de calcularmos a densidade da solução. A partir desta solução preparou-se a solução de impregnação com concentração necessária para se preparar um catalisador Ru/Al₂O₃ contendo 2,4% em peso de metal. Utilizou-se nesta solução uma acidez livre de 0,3N de HCl para melhor dispersar o metal na superfície. A concentração da solução para impregnar o suporte pode ser calculada a partir da fórmula mostrada a seguir:

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

Onde,

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

Vp =volume de poroso do suporte em mL/g;

%M =porcentagem final de metal;

n = número de impregnações;

3.1.3 – 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:

Calcinação antes da impregnação

A calcinação antes da impregnação é necessária para retirar a umidade do suporte. Aqueceu-se o suporte a uma temperatura de 350°C, sob fluxo de ar sintético com vazão de aproximadamente 100mL/min e deixado por 4 horas nessa temperatura.

Vácuo

Vácuo realizado a temperatura ambiente a fim de retirar o ar da alumina e facilitar a entrada da solução nos poros do suporte.

Contato suporte-solução

O procedimento utilizado é descrito a seguir: Foi colocado certo volume da solução impregnante em uma barquinha e uma massa de 10,7931g de alumina foi adicionada à solução. O suporte então foi deixado mergulhado na solução durante 15 minutos e após este tempo o excesso da solução foi retirado com auxílio de uma pipeta volumétrica de 500µL.

Vácuo

Esse segundo vácuo também a temperatura ambiente tem como finalidade de retirar a água 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 RuCl_3 , formando óxido com o metal. A calcinação foi realizada nas mesmas condições e temperatura da calcinação realizada antes da impregnação.

3.1.4 – Redução

A massa final de catalisador obtida após a calcinação foi dividida em 4 lotes, e cada lote foi reduzido sob fluxo de H_2 de 100 mL/min em diferentes temperaturas. Após a redução os catalisadores foram passivados com fluxo de 100 mL/min de uma mistura de ar sintético e He numa proporção 1/10.

Lote 1 – reduzido à temperatura de 400°C por 4 horas;

Lote 2 – reduzido à temperatura de 500°C por 4 horas;

Lote 3 – reduzido à temperatura de 600°C por 4 horas;

Lote 4 – reduzido à temperatura de 700°C por 4 horas.

As rampas de redução de cada lote podem ser observadas nos gráficos a seguir:

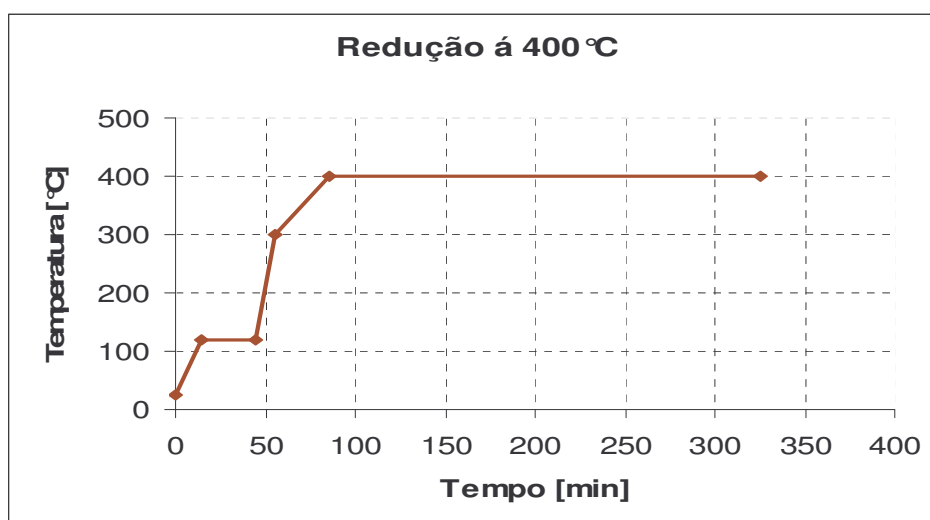


FIGURA 3 – CONDIÇÕES DE REDUÇÃO DO LOTE 1.

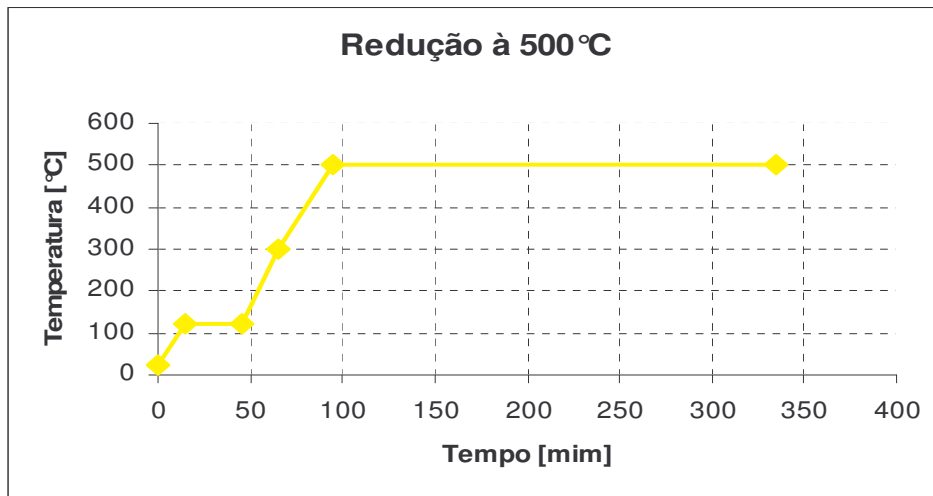


FIGURA 4 – CONDIÇÕES DE REDUÇÃO DO LOTE 2

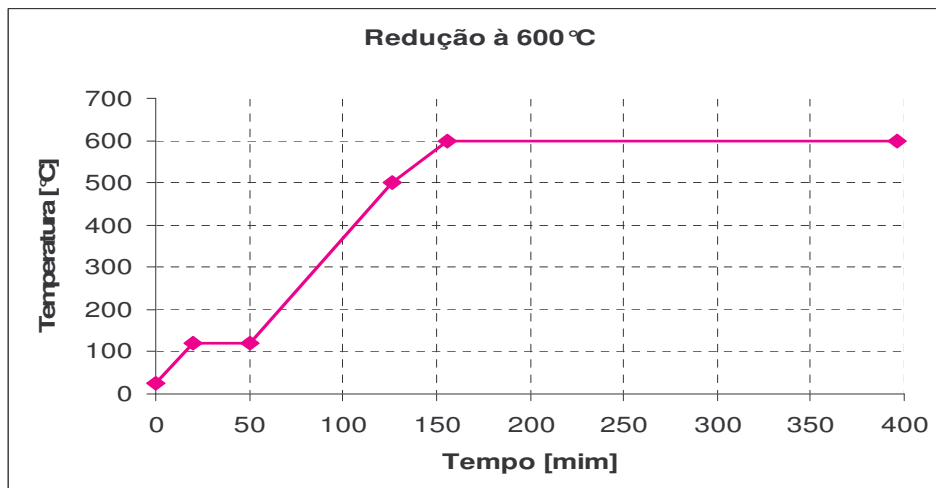


FIGURA 5 – CONDIÇÕES DE REDUÇÃO DO LOTE 3

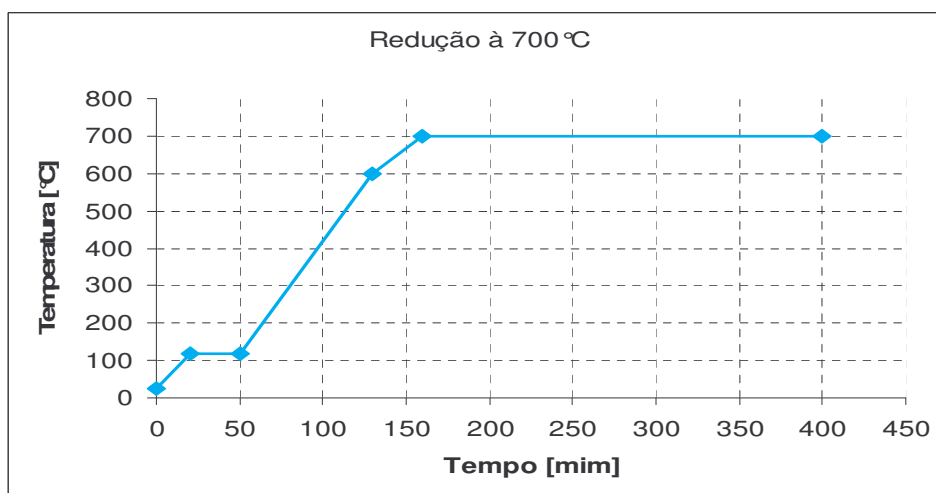


FIGURA 6 – CONDIÇÕES DE REDUÇÃO DO LOTE 4

Assim que terminou o tempo de redução, os 4 lotes de catalisadores foram resfriados sob fluxo de hidrogênio até atingirem a temperatura de 190°C, onde o gás foi então trocado para hélio e mantido uma vazão de 60mL/min até atingir a temperatura ambiente.

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, foi utilizado um procedimento chamado passivação que faz com que a oxidação superficial do catalisador seja branda.

Na passivação foi utilizada uma mistura de ar sintético e hélio numa proporção de 1/10 com vazão de aproximadamente 100mL/min.

3.2 – Caracterização

A caracterização físico-química dos catalisadores é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades como atividade, seletividade e estabilidade.

Sendo a catálise um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica e distribuição dos poros de um catalisador serão importantes na interpretação da atividade catalítica.

Após a preparação de um catalisador é necessário conhecer a sua composição química. Muitos catalisadores são materiais porosos, em que a maior parte da superfície é interna, por isso a caracterização textural é muito importante para compreender o comportamento cinético do catalisador, e exige a determinação de alguns parâmetros como área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição dos tamanhos dos poros.

Os métodos utilizados neste projeto para caracterizar os catalisadores preparados foram:

- Gravimetria;
- Adsorção de N₂;
- Quimissorção de H₂.

Gravimetria

Determinação da perda de massa que ocorreu nos catalisadores durante o tratamento de redução a que foram submetidos.

Adsorção de N₂

O método de caracterização denominado de BET (em homenagem aos autores que desenvolveram a técnica - Brunnauer, Emmet e Teller) é baseado na técnica de adsorção de gás nitrogênio na superfície de sólidos na temperatura do nitrogênio líquido. Este método de análise permite que se calcule o número de moléculas (ou número de mols) adsorvido na superfície. De posse desse número é calculada a área superficial do sólido em questão. Para tanto, basta saber a área de uma molécula sonda, no caso nitrogênio, cuja área molecular é igual a aproximadamente $0,162\text{nm}^2$.

A partir deste método de análise determinaram-se valores relacionados à volume dos mesoporos, distribuição desse volume dos mesoporos e área específica do catalisador.

Quimissorção de H₂

Uma das técnicas mais utilizadas para se determinar a área metálica e a dispersão de um metal num suporte é a quimissorção seletiva. A quimissorção de H₂ conduz a uma relação entre o número de átomos de H adsorvido e o número de átomos metálicos expostos na superfície. A dispersão (D) é definida pela relação entre número de átomos de H adsorvidos e o n° total de átomos metálicos impregnados ($H_{\text{Ads}}/\text{Átomos de Ru impregnado}$).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Preparação dos Catalisadores

O valor obtido para o volume poroso realizado por meio do método chamado ponto úmido foi resultado da média do teste realizado em triplicata, já que esse valor é empírico.

Os volumes de porosos obtidos foram os seguintes:

$$V_{p1}=0,3680[\text{mL/g}] \quad V_{p2}=0,3928[\text{mL/g}] \quad V_{p3}=0,3825[\text{mL/g}]$$

Calculando a média do volume poroso temos,

$$V = \frac{(V_{p1} + V_{p2} + V_{p3})}{3}$$

Logo, o volume poroso obtido foi de 0,381 mL/ g. Esse valor já era esperado devido a testes realizados por outros pesquisadores com alumina semelhante.

A concentração necessária da solução de impregnação para impregnar a alumina e obter um teor metálico de 2,4% foi calculada em 0,065gRu/mL. A solução de impregnação apresentou também densidade de 1,11082 g/mL e uma acidez livre igual a 0,3N HCl necessária pois os metais em solução têm a tendência de se tornarem instáveis e com isso mudar seu estado de oxidação. Para evitar a precipitação do metal mantendo o rutênio na forma iônica e também para melhor dispersar o metal na superfície a acidez é necessária.

4.2 – Caracterização

Neste item serão apresentados os principais resultados obtidos na caracterização dos catalisadores.

Gravimetria

Durante as reduções pode-se acompanhar, por gravimetria, a perda de massa dos materiais. Quanto maior a temperatura de redução, maior foi a perda de massa:

- 400°C = perda de 3,43% da massa inicial;
- 500°C = perda de 3,60% da massa inicial;
- 600°C = perda de 4,8% da massa inicial;
- 700°C = perda de 5,10% da massa inicial .

Essa perda de massa indica que provavelmente houve maior descloração nos catalisadores reduzidos em maiores temperaturas.

Adsorção de N₂

Pode-se através desse método de caracterização obter valores relacionados à área específica, volume e distribuição de mesoporos.

Na TABELA 1 pode-se verificar a evolução da área específica e do volume de mesoporos para os diferentes materiais preparados.

TABELA 1 – EVOLUÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA E MESOPOROS

Sólido	Área Específica [m²/g]	Volume de Poros¹ [cm³/g]
Alumina	169,7	0,278
Catalisador C/R 400°C	153,8	0,264
Catalisador C/R 500°C	150,4	0,264
Catalisador C/R 600°C	151,9	0,271
Catalisador C/R 700°C	144,0	0,264

1 - Total de volume de poros para todo diâmetro de poro menor que 200Å.

Nas figuras de 7 e 8 pode-se melhor observar esta evolução desta área específica e do volume de mesoporos. A temperatura de 300° C representa os valores obtidos referentes caracterização da alumina.

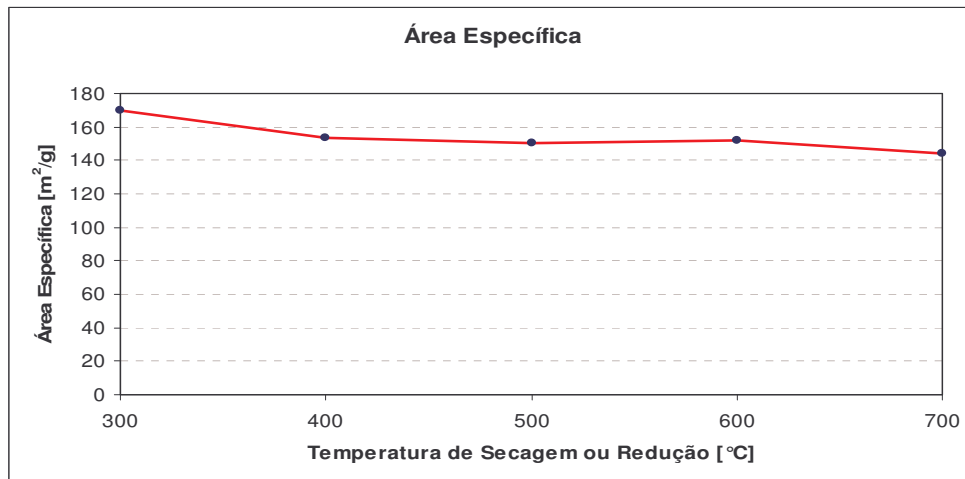


FIGURA 7 - EVOLUÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA

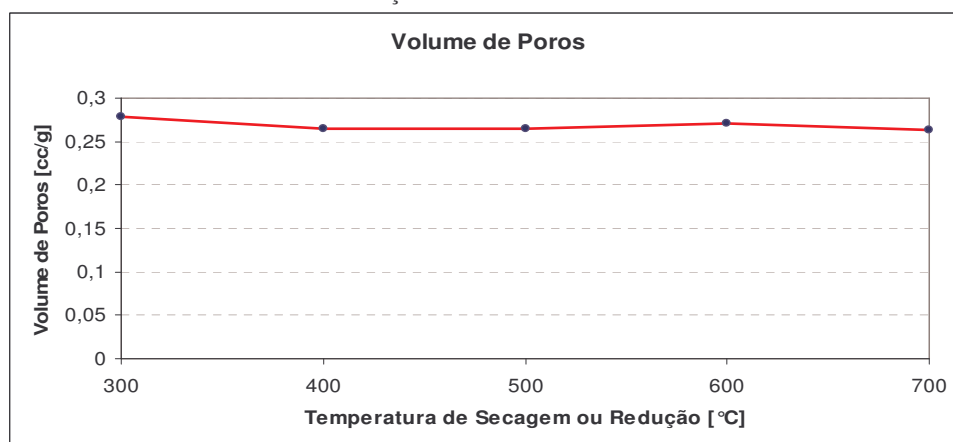


FIGURA 8 - EVOLUÇÃO DO VOLUME DE MESOPOROS.

Pode-se observar nos resultados apresentados acima que praticamente não há uma evolução significativa da área específica com as diferentes temperaturas utilizadas na redução dos catalisadores. Ocorre apenas um ligeiro decréscimo para o catalisador reduzido a 700 °C.

A TABELA 2 mostra a distribuição do volume de poros por faixa de diâmetro de poros.

TABELA 2– EVOLUÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO DE POROS POR FAIXA DE DIÂMETROS DE POROS

Sólido	Vp(d) ⁽¹⁾ [cm ³ /g]				Vp ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	0-30	30-50	50-100	100-200	
Alumina	0,089	0,091	0,074	0,023	0,278
Catalisador C/R 400°C	0,077	0,066	0,090	0,031	0,264
Catalisador C/R 500°C	0,075	0,067	0,088	0,035	0,264
Catalisador C/R 600°C	0,080	0,063	0,093	0,035	0,271
Catalisador C/R 700°C	0,071	0,0570	0,098	0,038	0,264

1 - Volume específico por faixa de diâmetro dos poros

2 - Volume específico total de poros

As figuras 9 a 13 mostram a faixa de diâmetro com maior incidência de poros para os vários materiais. Na figura 14 é feita uma sobreposição destas curvas.

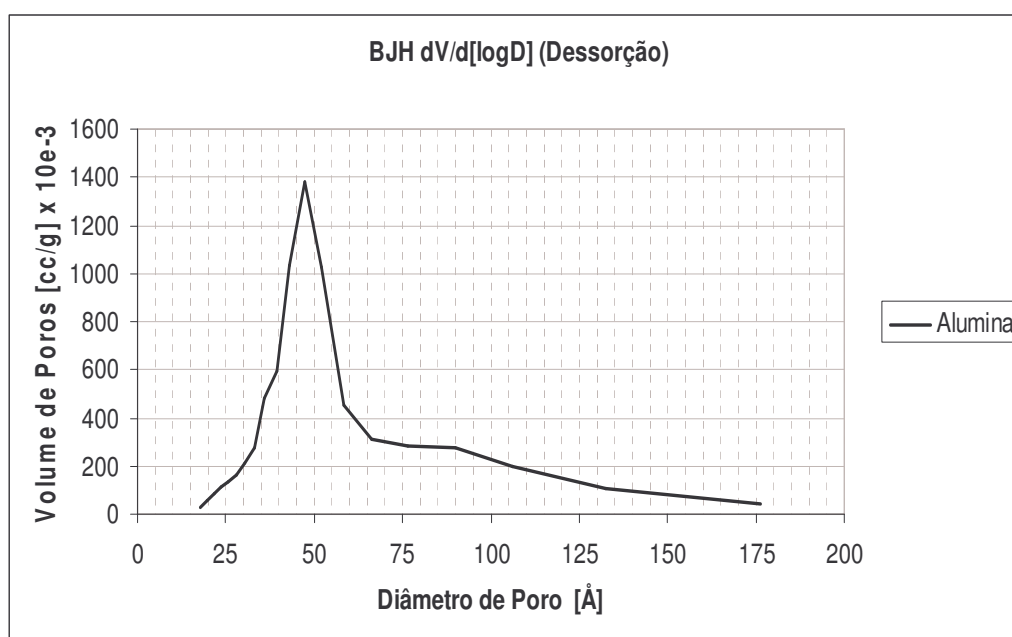


FIGURA 9 – ALUMINA

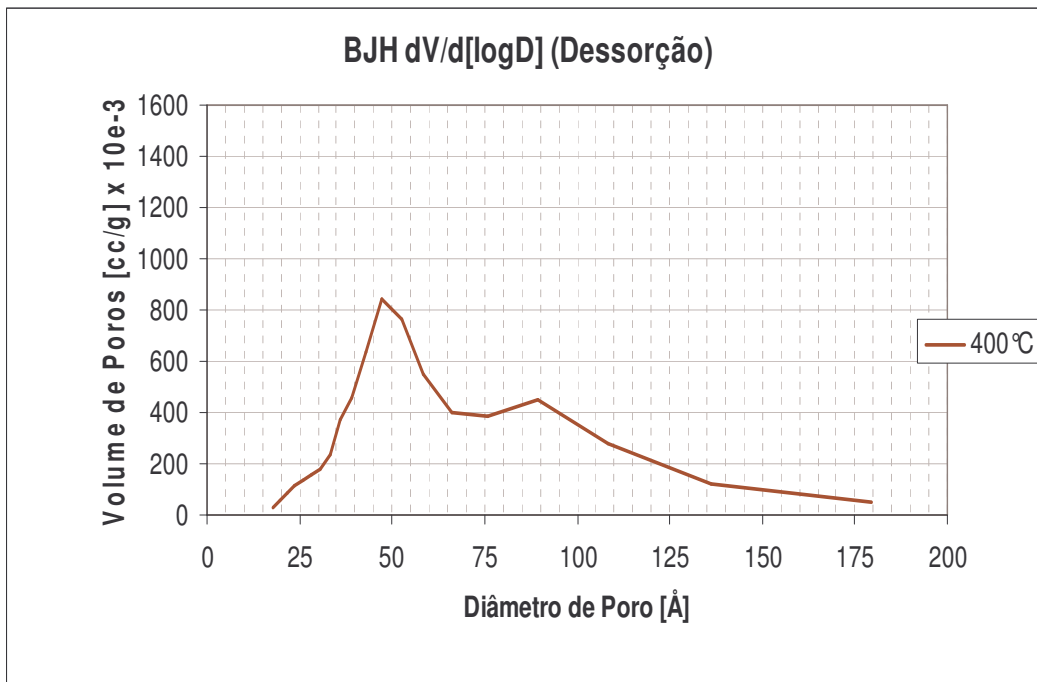


FIGURA 10 – CATALISADOR REDUZIDO À 400°C

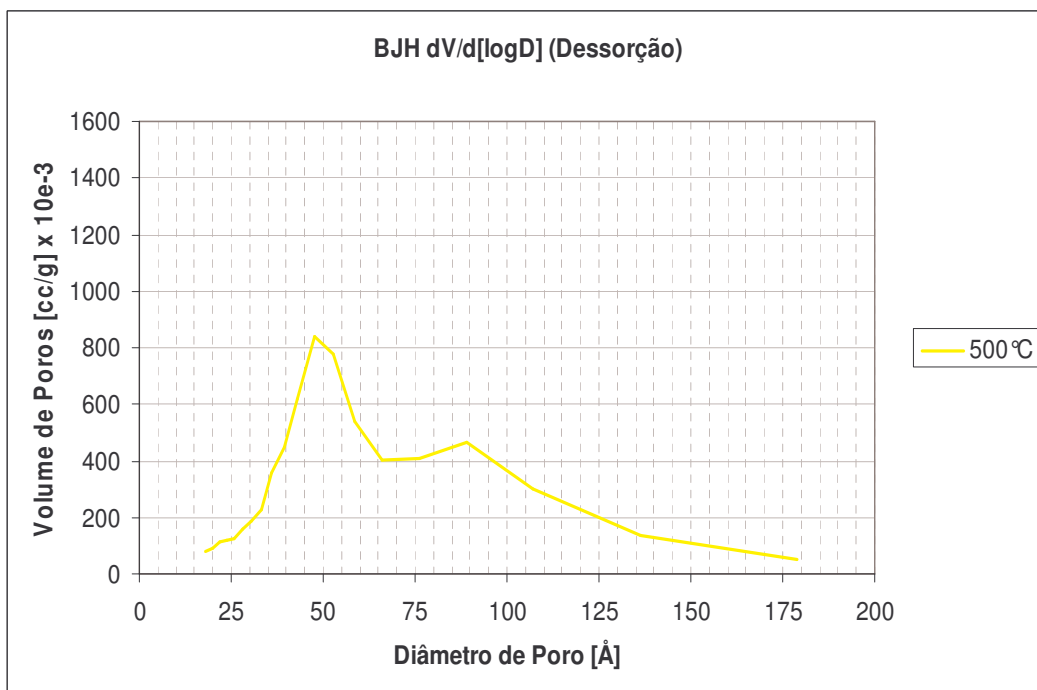


FIGURA 11 – CATALISADOR REDUZIDO A 500°C

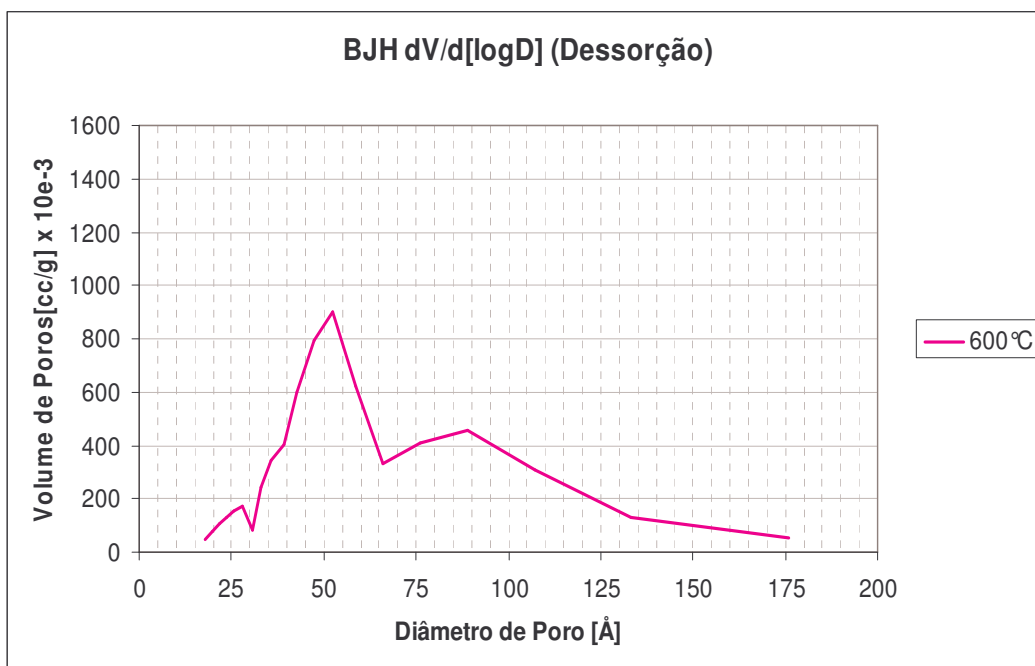


FIGURA 12 – CATALISADOR REDUZIDO A 600°C

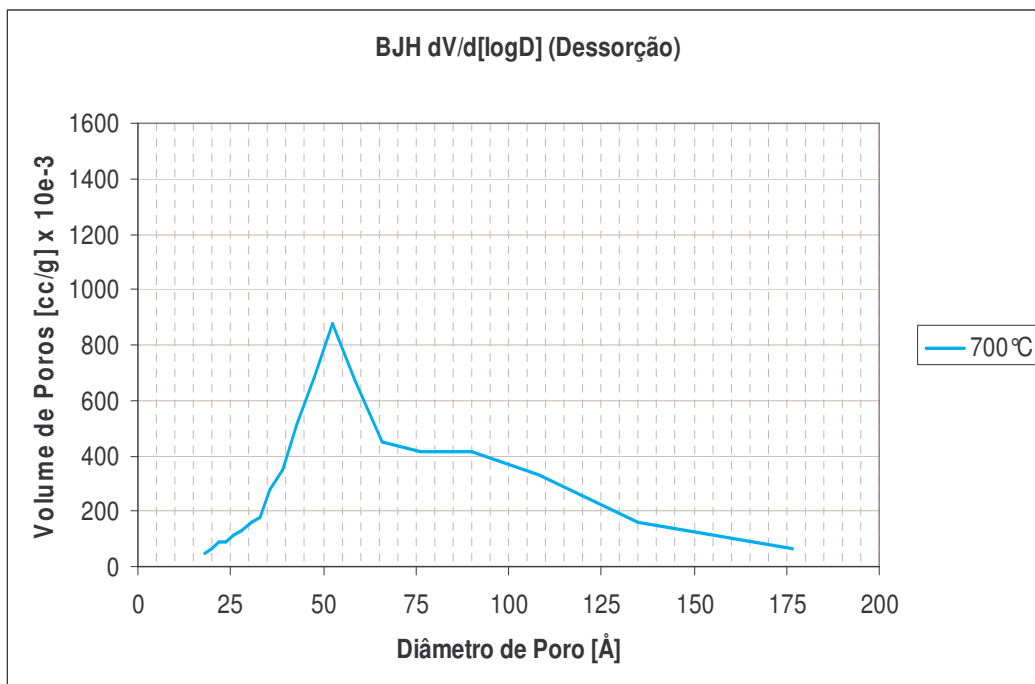


FIGURA 13 – CATALISADOR REDUZIDO A 700°C

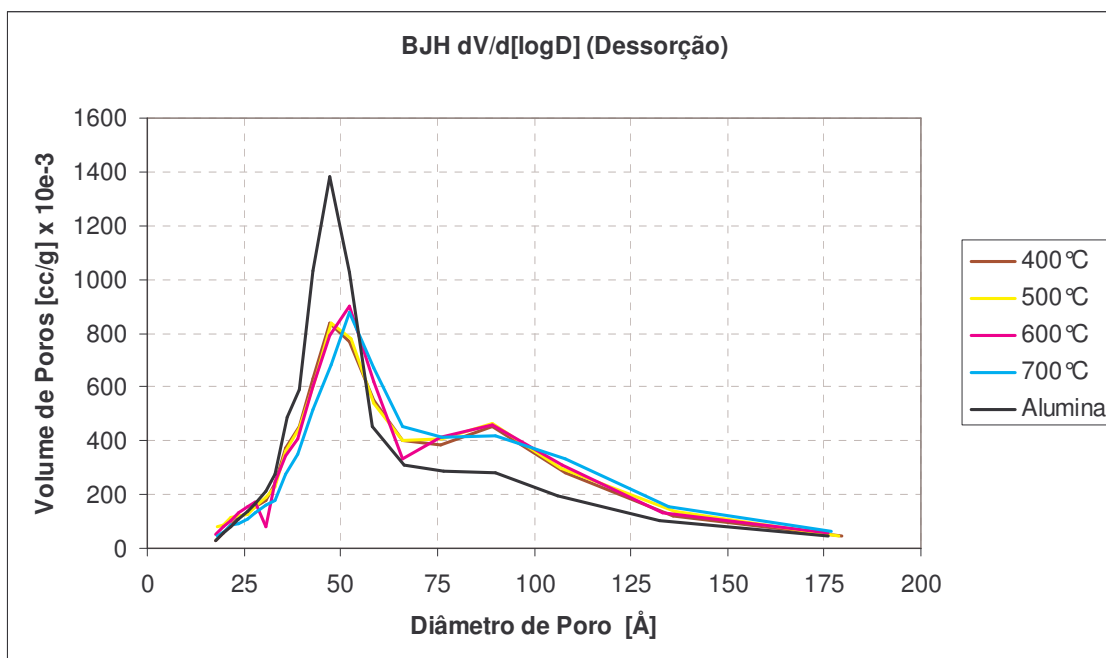


FIGURA 14 – SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS

Analisando a distribuição do volume de poros observa-se que houve uma redução importante de volume de poros para todos os catalisadores na faixa de 0 a 50 nm de diâmetro, sendo mais significativa na faixa de 30 a 50 nm com cerca de 30% de queda. Isto nos indica que a entrada de metal pode estar bloqueando estes poros, ou pode estar acontecendo um alargamento desses poros pelo ataque da acidez livre de HCl empregada na solução. Está ocorrendo um aumento do volume de poros na faixa de 50 a 200 nm. Com este aumento praticamente fica inalterado o volume total de poros nos catalisadores quando comparados com o suporte alumina.

Quimissorção de H₂

O método da quimissorção de H₂ permitiu o cálculo de valores de área metálica, dispersão(D) e através da fórmula abaixo também é possível calcular o diâmetro de partícula (d_p) em nm.

$$d_p = \frac{90}{D}$$

A TABELA 3 apresenta os resultados de quimissorção de hidrogênio obtidos para os diferentes materiais.

TABELA 3 – RESULTADOS DE QUIMISSORÇÃO DE H₂

Catalisadores	QH ¹	A _M ² [m ² /g _{cat.}]	Dispersão (D)	\bar{d}_p ³ [nm]
C/R 400°C	4,60	0,33	4,20	21,4
C/R 500°C	5,53	0,40	5,08	17,7
C/R 600°C	17,01	1,25	15,62	5,8
C/R 700°C	9,04	0,66	8,30	10,8

1- μ moles de H₂ Quimissorvido/g_{cat.}; 2- Área Metálica Específica; e 3- Diâmetro médio de Partículas Metálicas. 3 - O diâmetro médio de partículas metálicas, \bar{d}_p .

O catalisador reduzido a 600 °C quimissorveu cerca de 3,7 vezes mais do que aquele reduzido a 400 °C.

A FIGURA 15 apresenta a evolução do diâmetro das partículas metálicas em função da temperatura de redução.

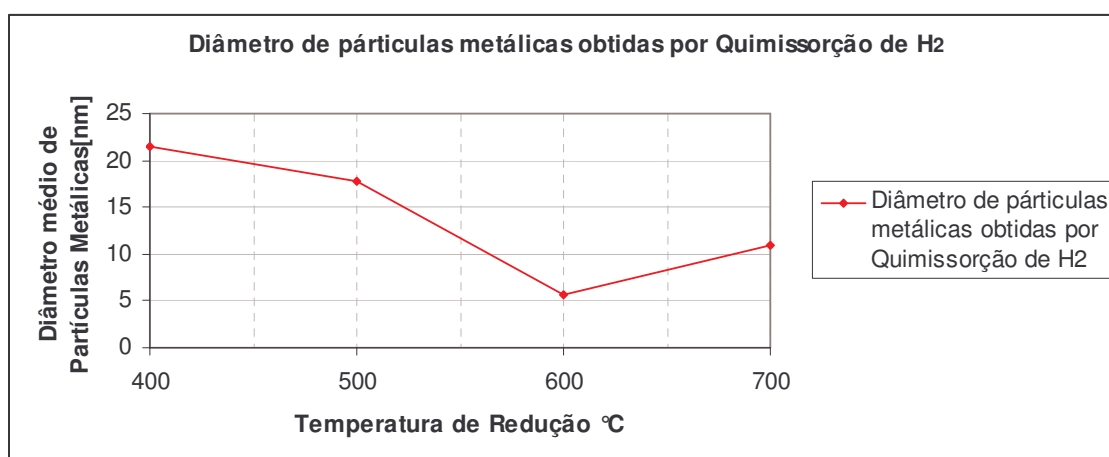


FIGURA 15 – EVOLUÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS METÁLICAS AO LONGO DAS ETAPAS DE REDUÇÃO

Observa-se que está ocorrendo um aparente decréscimo no diâmetro das partículas metálicas à medida que se aumenta a temperatura de redução até 600 °C. Nesta temperatura obtém-se um diâmetro de partícula na ordem de 5,8 nm. A 700 °C já começa a haver uma sinterização das partículas metálicas na superfície do suporte alumina.

A perda de massa dos catalisadores cresceu com o aumento da temperatura de redução. Isto indica que provavelmente desclora-se mais os catalisadores quando se aumenta a temperatura de redução. Sabe-se da literatura que a presença de cloro subestima a

quantidade de hidrogênio que pode ser quimissorvido na superfície de catalisadores Ru/Al₂O₃. Então, a eliminação deste cloro residual é importante quando se deseja estimar tanto o número de sítios ativos quanto o diâmetro médio das partículas metálicas por quimissorção de hidrogênio. Porém, o limite máximo desta temperatura é o valor onde não ocorra sinterização destas partículas metálicas e evolução de área específica e volume de poros, que no nosso catalisador é 600°C.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A presença de cloro realmente subestima as medidas de quimissorção em catalisadores Ru/Al₂O₃ reduzidos a temperaturas inferiores à 600°C, sendo que esta parece ser a temperatura ideal de redução.

Deve-se reduzir o catalisador na maior temperatura possível a fim de se promover uma maior descloração do material, desde que não se comprometa à dispersão das partículas metálicas na superfície através de sua sinterização, como ocorreu na temperatura de 700°C.

Os testes realizados serão úteis para o desenvolvimento das atividades futuras previstas no plano de trabalho da Bolsa de Iniciação Científica: preparação e caracterização dos catalisadores utilizando precursor metálico não clorado; realização dos testes catalíticos; avaliação e comparação dos resultados obtidos com os catalisadores preparados a partir de precursor metálico clorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLANCHARD, G.; CHARCOSSET, H., Characterization of (Bi) metallic (Platinum, Ruthenium) Supported Catalysts by Means of an Automated Chromatographic Apparatus. **J. Chem Phys.**, v. 79, p.189,1982.

CHEN, H. W.; WHILE, J. M., Carbon Monoxide Chemisorption on Ruthenium/Silicon Dioxide: The influence of Coadsorbates. **Journal of Catalysis**, v. 90, pg. 119, 1984.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

IBP/Comissão de Catálise, *Manual de Catálise*. Rio de Janeiro, 1984.

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.

MIETH, J.A.; SCHWARZ, J.A., The Effect of Catalysts Preparation on the Performance of Alumina-supported Ruthenium Catalysts. I. The Impact of Catalytic Precursor on Particle size and Catalytic Activity. **Journal of Catalysis**, v.118, p.203-217, 1989a.

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.

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.