

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

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

José Pedro Sales Sene (Universidade de São Paulo EEL/USP,
Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: jpsene1125.jpss@gmail.com

Dra. Adriana Maria da Silva (LABCP/CTE/INPE, Orientadora)

E-mail: adriana.silva@inpe.br

Julho de 2020

Aos meus pais

*MARCO ANTONIO SENE E
ITAMARA DE ABREU SALES SENE,
que sempre estavam dispostos a tudo para investir na minha educação.*

*À minha Professora e amiga
Dra. ADRIANA MARIA DA SILVA*

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 – LABCP, incluindo, sem exceção, todos os seus colaboradores pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

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

A orientadora Dra. Adriana Maria da Silva e co-orientador Dr. Márcio Steinmetz Soares pelo conhecimento, paciência e aprendizado proporcionado.

Sumário

1.0 Introdução	9
1.1 Considerações iniciais	9
1.2. Estudos e objetivos.....	10
2.0 Revisão bibliográfica	10
2.1 Suportes de alumina	10
2.2 Efeitos da temperatura de calcinação.....	11
2.3 Influência da peptização na moldagem da alumina	13
2.4 Características morfológicas do suporte.....	13
2.5 Impregnação de metal sobre um suporte pré-moldado	13
3.0 Procedimento experimental	14
3.1 Síntese do suporte de alumina	14
3.2 Preparo de soluções.....	14
3.2.1 Ácido nítrico 10%	14
3.2.2 Ácido acético 5%.....	15
3.3 Calcinação da Gibsita.....	15
3.4 Autoclavagem	15
3.4.1 Filtração	17
3.4.2 Secagem e peneiração	17
3.5 Peptização e moldagem	17
3.6 Fragmentação e esferoidização dos extrudados	18
3.7 Calcinação	20
3.8 Método de impregnação seca.....	21
4.0 Análises Experimentais	22
4.1 Análise de resistência mecânica.....	22
4.2 Análise de volume total do suporte (Wet Point).....	23
4.3 Fissorção de Nitrogênio – Mesoporosidade e área específica.....	23

4.3.1 Área específica	23
4.3.2. Volume e distribuição de poros	24
5.0 Resultados e discussão.....	25
5.1 Estudo inicial do efeito do volume de agente peptizante na resistência mecânica do suporte de alumina	25
5.2 Segundo estudo do efeito do volume de agente peptizante na resistência mecânica do suporte de alumina	25
5.3 Análise do volume total de poros pelo método de Wet point	30
5.4 Estudo do efeito da temperatura de calcinação na área superficial e volume poroso do suporte de alumina	31
5.5 Análise das amostras de cobre suportado em óxido de cério.....	32
6.0 Conclusão	32
7.0 Referências	32

Lista de Figuras

Figura 1 - Componentes de um sistema micro propulsivo.....	10
Figura 2 - Área superficial em função da temperatura de calcinação.....	12
Figura 3 - Dispensor Mecânico.....	16
Figura 4 - Autoclave	17
Figura 5 - Unidade de esferoidização por fluidização.....	18
Figura 6 Cone de esferoidização.....	19
Figura 7 - Alumina antes da etapa de esferoidização ($0,50 > \Phi > 1,00$ mm)	19
Figura 8 - Alumina após a etapa de esferoidização ($0,50 > \Phi > 1,00$ mm)	20
Figura 9 - Aparelho Quantachrome compreendendo duas estações: a de tratamento à esquerda; análise à direita.	24
Figura 10 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,60	27
Figura 11 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,70	27
Figura 12 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,80	28
Figura 13 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,85	29
Figura 14 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,90	29
Figura 15 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,95	30

Lista de tabelas

Tabela 1 Força média de ruptura para os materiais SU01-1mold e SU01-2mold.	25
Tabela 2 Resultado de força de ruptura em relação à razão de peptização	26
Tabela 3 Volume poroso total para cada amostra	30
Tabela 4 Resultado de fissuração de nitrogênio para suportes de alumina calcinaados em diferentes temperaturas.....	31

Resumo

Esta pesquisa se baseia na preparação de catalisadores de Ir e Ir-Ru suportados em γ -Al₂O₃ para a conversão da N₂H₄ em micropopulsores de satélites. A primeira parte do trabalho consistiu na otimização da macroporosidade da γ -Al₂O₃, sem afetar negativamente a resistência mecânica do suporte. Para tanto, foram manipuladas as variáveis do processo de moldagem, tais como granulometria da gibbsita, quantidade de agente peptizante e tratamento térmico.

A metodologia de síntese e moldagem foi padronizada e alterada apenas nas etapas de interesse, usando-se gibbsita (Al(OH)₃) comercial C-30 doada pela ALCOA, com granulometria entre 0,90 e 106 μ m calcinada a 500°C e boehmita (AlOOH) com granulometria menor que 0,038 μ m, usada como ligante.

Inicialmente, testou-se a influência da quantidade de agente peptizante em duas amostras, sendo a primeira com razão (massa/volume de agente peptizante) de 0,65 e a segunda, utilizando os finos gerados na moldagem desta primeira, com razão de 0,80. Em seguida se aprofundou o estudo usando razões de 0,65; 0,7; 0,75; 0,80; 0,85 e 0,90, sendo constatado que a de 0,7 foi a mais adequada para o objetivo em questão.

Analisou-se também o volume poroso total das sete amostras citadas pelo método do ponto úmido. E por fim, foram determinados a área superficial e volume de poros de duas amostras de suporte de alumina, sendo uma calcinando a 600°C e outra calcinada a 700°C.

Na segunda etapa deste período de pesquisa decidiu-se avaliar a dispersão e o comportamento do precursor metálico no suporte a partir da impregnação seca, ou seja, com a saturação do volume de poros do suporte com uma solução de sais solúveis do metal desejado. Como o sal de Ir é muito caro os estudos foram realizados empregando um sal de Cu, que é mais barato e abundante, permitindo avaliar as técnicas de preparo com mais economia. Tendo definido o melhor método, o estudo poderá ser utilizado no preparo de catalisadores de Ir suportado. Desse modo, para o foram preparados

catalisadores de CeO_2 com cobre a partir de $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em teores de 1% Cu/CeO_2 , 5% Cu/CeO_2 , 10% Cu/CeO_2 , a partir de diferentes metodologias.

1.0 Introdução

1.1 Considerações iniciais

No contexto aeroespacial, catalisadores $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ir-Ru/Al}_2\text{O}_3$ podem ser utilizados em sistemas micro propulsivos de satélites para ajuste e circularização da órbita. Nestes leitos catalíticos, a hidrazina é decomposta gerando gases quentes como H_2 , N_2 e NH_3 .

Especificamente, os catalisadores $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ também podem ser empregados em outros sistemas geradores de gases como o sistema de imersão de submarinos em emergência, em substituição ao sistema convencional a ar comprimido, com um grande ganho de eficiência e rapidez de resposta.

Um ponto oriundo dessas possibilidades citadas é o fato do Ru ser preferencialmente aplicado onde se faz necessário o emprego de uma maior quantidade de catalisador, pois ele apresenta vantagens em relação ao Ir por ser tradicionalmente mais barato e possuir uma excelente atividade na reação de decomposição da hidrazina (Soares Neto, 1998; Soares Neto et. al, 2003).

Sobre catalisadores industriais a base de Irídio, atualmente pode-se citar principalmente, de acordo com Kappenstein (2010), o catalisador Shell 405 (atualmente denominado de S405), patenteado nos Estados Unidos. Sua preparação e descrição completa, bem como sua aplicação em propulsores são fornecidas pela literatura do inventor (Armstrong et. al, 1978).

Já a título de ilustração, um sistema micropropulsivo é mostrado esquematicamente na Figura 1:

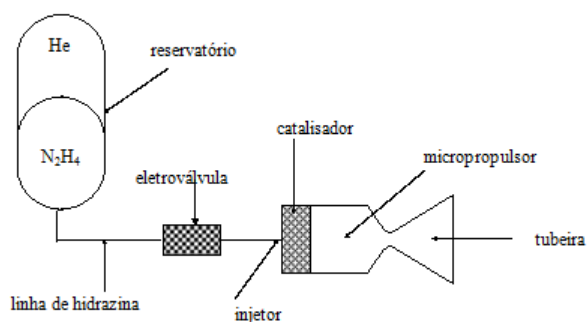


Figura 1 - Componentes de um sistema micro propulsivo

O esquema anterior é composto por um reservatório onde é armazenado um gás pressurizante (He) e o monopropelente hidrazina, tubulações, eletroválvula (acionada periodicamente por funções computacionais) e o corpo do micropropulsor.

1.2. Estudos e objetivos

- Mostrar o efeito da peptização no suporte de alumina;
- Estudar os efeitos de diferentes temperaturas de calcinação sobre a área superficial e porosidade da alumina;
- Avaliar o volume poroso total de amostras com diferentes quantidades de agente peptizante;
- Investigar as técnicas de impregnação do metal sobre o suporte e seu efeito sobre a dispersão metálica final.

2.0 Revisão bibliográfica

2.1 Suportes de alumina

Entre os suportes catalíticos mais utilizados destacam-se: sílica, alumina, sílica-alumina, zeólitos e carvão ativado. As aluminas possuem uma estrutura complexa, com um grande número de fases determinadas, principalmente, pela temperatura de calcinação, sendo as formas comercialmente mais utilizadas as seguintes: as aluminas η e γ com propriedades ácidas fracas (acidez de Lewis),

área específica e estabilidade térmica elevada; a alumina α sem propriedades ácidas e com área específica muito baixa.

A alumina γ é utilizada, por exemplo, como suporte de catalisadores para reações de reforma ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), promovendo reações de isomerização e desidrociclicização de parafinas. A alumina η que possui uma maior acidez do que a alumina γ é usada como suporte de catalisadores que promovem reações de caráter ácido, como isomerização de olefinas. A alumina α não é no geral um bom suporte para a catálise, mas pode ser útil em determinadas reações em que se exige um catalisador suportado com um material inerte do ponto de vista catalítico. Uma aplicação importante é na oxidação do etileno com catalisadores de prata sobre alumina α .

2.2 Efeitos da temperatura de calcinação

Durante a calcinação com ou sem gás há decomposição dos hidróxidos, carbonatos (gel, xerogel) para formar os óxidos ou reação química, transformando um composto em outros compostos. Durante o tratamento térmico, têm-se os seguintes casos:

1. Decomposição

Sólido 1 \rightarrow Sólido 2

2. Presença de gás

Sólido 1 + gás \rightarrow Sólido 2 + gás

3. Transformação de fases

γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3

Esta transformação de fases pode ser acompanhada por termogravimetria, medindo-se a perda de massa e a diferença de temperatura com o aumento da temperatura.

Os efeitos do processo de calcinação são significativos nas mudanças texturais e morfológicas, afetando a área superficial, o volume de poros e a

estrutura cristalina. A Figura 2 mostra o efeito da temperatura de calcinação sobre a área superficial do material mostrando que a área superficial decresce com o aumento da temperatura de calcinação. Partindo-se de precursores nitratos ou sulfatos, a área superficial varia sensivelmente com a temperatura de calcinação, atingindo valores máximos e decrescendo posteriormente, devido ao arranjo da estrutura cristalina. Partindo de cristais, como alumina ou sílica-alumina, o aumento de calcinação provoca redução da área superficial devido à sinterização, ou seja, aglomeração dos cristais. O exemplo mais conhecido é o da Al_2O_3 . Partindo-se de uma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com área em torno de $200\text{ m}^2/\text{g}$, a calcinação em temperaturas da ordem de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ leva à transição de fase γ para a α , com um decréscimo na área superficial para $20\text{ m}^2/\text{g}$.

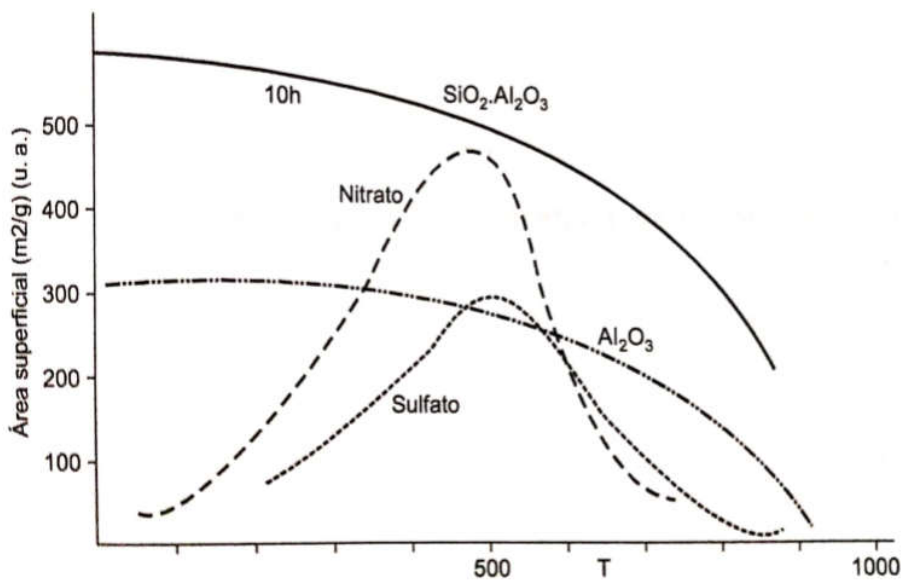


Figura 2 - Área superficial em função da temperatura de calcinação

Nos catalisadores suportados, uma alta temperatura de calcinação pode levar a sinterização das partículas metálicas, resultando em um decréscimo da área metálica (dispersão), que é a área exposta para a reação.

2.3 Influência da peptização na moldagem da alumina

Antes de moldar, o hidróxido de alumínio é peptizado pela adição de soluções ácidas ou bases que atuam dispersando os agregados de partículas e, ainda, plastificando a massa resultante. Os ácidos monopróticos são os mais utilizados nos processos de moldagens de aluminas. Tal tratamento leva à formação de sais básicos de alumínio que são decompostos após a calcinação, formando uma nova fase aglutinante de óxido de alumínio.

A literatura é um pouco inadequada em relação à dependência da estrutura porosa do óxido e hidróxido de alumínio na natureza e a quantidade do ácido utilizado para a peptização.

2.4 Características morfológicas do suporte

As características morfológicas externas do catalisador (forma e granulometria) devem atender as necessidades do processo catalítico a que se destina o catalisador preparado.

Por exemplo, são recomendados catalisadores esféricos para serem utilizados em um leito turbulento, limitando assim perdas do material por atrito. Já em um leito fixo podem ser utilizados catalisadores na forma de pastilhas, extrudados cilíndricos ou esferas, desde que apresentem elevada resistência mecânica à compressão, que permite ao catalisador resistir, quando no leito catalítico, às diversas ações mecânicas existentes.

2.5 Impregnação de metal sobre um suporte pré-moldado

Este é o método mais utilizado para preparar catalisadores industriais e há diferentes metodologias, mas é importante partir de um suporte pré-moldado (pellet ou extrudado). Parte-se de uma solução do metal com concentração suficiente para atingir um determinado teor, variando o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e calcinação o metal esteja fixado e estável. O suporte pode ser inerte ou parcialmente ativo, mas com propriedades bem definidas. Neste caso a impregnação é feita com uma

solução para preenchimento dos poros, conhecendo-se previamente o volume dos mesmos.

Denomina-se impregnação seca. Quando o suporte é um material pulverizado (pó) o volume necessário é significativamente maior que o volume dos poros e a impregnação é chamada impregnação úmida. Assim, pode-se classificar a impregnação em dois tipos:

- Sem interação com o suporte
- Com interação com o suporte

No primeiro caso, tem-se uma solução que contém a substância ativa e o suporte é inerte ou parcialmente ativo. A impregnação pode ser seca ou úmida:

$$V_{poros} = V_{solução} \quad - \text{Impregnação seca}$$

$$V_{poros} < V_{solução} \quad - \text{Impregnação úmida}$$

3.0 Procedimento experimental

3.1 Síntese do suporte de alumina

Este tópico descreve o procedimento padrão desenvolvido e adotado no laboratório de catálise do LABCP para síntese da alumina. Para fins de novos estudos, essa metodologia foi modificada em partes de interesse, que serão tratadas a fundo no tópico 5.0 Resultados e Discussões.

3.2 Preparo de soluções

3.2.1 Ácido nítrico 10%

A solução foi preparada com a utilização de um balão volumétrico de 250 mL, previamente lavado e rinsado, contendo 15 mL de água destilada.

Aproximadamente 28,25 mL de HNO₃ de concentração de 65% (p/p), medido com auxílio de pipetas volumétrica e graduada de 20 mL e 10 mL

respectivamente, foi adicionado ao balão cuja à solução foi avolumada para 250 mL e homogeneizada.

3.2.2 Ácido acético 5%

Mediu-se 5 mL de CH_3COOH de concentração de 100% (p/p) com auxílio de uma pipeta volumétrica de 5 mL, e então foi adicionado em um balão volumétrico de 100 mL previamente lavado e rinsado contendo 50 mL de água destilada. A solução foi avolumada com água destilada e homogeneizada.

3.3 Calcinação da Gipsita

A Gipsita comercial C-30, doada pela ALCOA, com granulometria entre 105 e 0,90mm, foi previamente calcinada a 500 °C sob fluxo de ar de 1200 ml/min em um forno com a seguinte programação:

- Temperatura ambiente até 130 (+/-5)°C na taxa de aquecimento de 0,37 (+/-0,02)°C/min
- Permaneceu 1 hora a temperatura de 130°C
- 130 até 500 °C na taxa de aquecimento de 0,75°C/min⁻¹
- Permaneceu 1 hora na temperatura de 500°C
- Deligou-se o forno e aguardou-se seu resfriamento até temperatura ambiente.

3.4 Autoclavagem

Pesou-se 55,649 g de gipsita e 13,978 g de boehmita, os quais foram misturados e homogeneizados com auxílio de um misturador em V por aproximadamente 30 minutos.

Em um béquer de polipropileno de 500 mL, adicionou-se à mistura aproximadamente 139,4 mL de HNO_3 10% recém-preparado.

Homogeneizou-se com auxílio inicial de uma espátula de polipropileno e posteriormente com um dispersor mecânico (Figura 3) até a formação de uma pasta branca, cremosa e lisa.



Figura 3 - Dispersor Mecânico

Transferiu-se a pasta para uma cápsula de teflon de aproximadamente 170 mL (a qual faz parte do conjunto de autoclave, Figura 4), tampou-se e levou-se para a estufa pré-aquecida a 170 °C onde permaneceu por 4 horas.



Figura 4 - Autoclave

3.4.1 Filtração

A pasta obtida na etapa de autoclavagem foi filtrada sob vácuo com auxílio de papel filtro de porosidade 2,0 μm .

Formaram-se rachaduras na torta branca que foram fechadas com o auxílio de uma espátula de polipropileno para não atrapalhar na filtração, obtendo-se uma torta branca.

3.4.2 Secagem e peneiração

Levou-se a torta branca a estufa por 48 horas à 45 °C e com o material já seco, triturou-se com auxílio de conjunto almofariz/pistilo.

Manualmente, com o auxílio de um pincel e peneira ABNT 100, o material triturado foi peneirado para obtenção de um pó com granulometria inferior a 0,150 mm.

3.5 Peptização e moldagem

O pó obtido no item 3.4.2 (que possuía granulometria inferior a 0,150 mm) foi peptizado com a solução de ácido acético 5% recém-preparado. Por meio de

bureta graduada de 25 mL a solução de CH_3COOH 5% recém-preparado foi gotejada lentamente no material e com auxílio de almofariz, pistilo e espátula metálica, a mistura foi homogeneizada até a obtenção de uma pasta suscetível à moldagem.

Transferiu-se a pasta para uma extrusora em acrílico com $\phi_{\text{externo}} = 50\text{mm}$ $\phi_{\text{interno}} = 27\text{ mm}$ e comprimento de 120mm e uma matriz com abertura de 6mm.

O extrudado obtido foi colocado sob vidro refratário e secado durante 48 horas à temperatura de 45 °C.

3.6 Fragmentação e esferoidização dos extrudados

Os extrudados secos foram fragmentados com auxílio de um almofariz e pistilo sob duas peneiras de 1,00 mm e 0,50 mm respectivamente. Posteriormente separou-se material com granulometria menor que 1,00 mm e maior que 0,50 mm para esferoidização por fluidização.

Colocou-se o material na unidade de esferoidização, o qual foi fluidizado por um período de 30 minutos.



Figura 5 - Unidade de esferoidização por fluidização



Figura 6 Cone de esferoidização

A esferoidização é uma importante etapa para obter-se maior homogeneidade do material e melhor resultado nas análises de resistência mecânica.

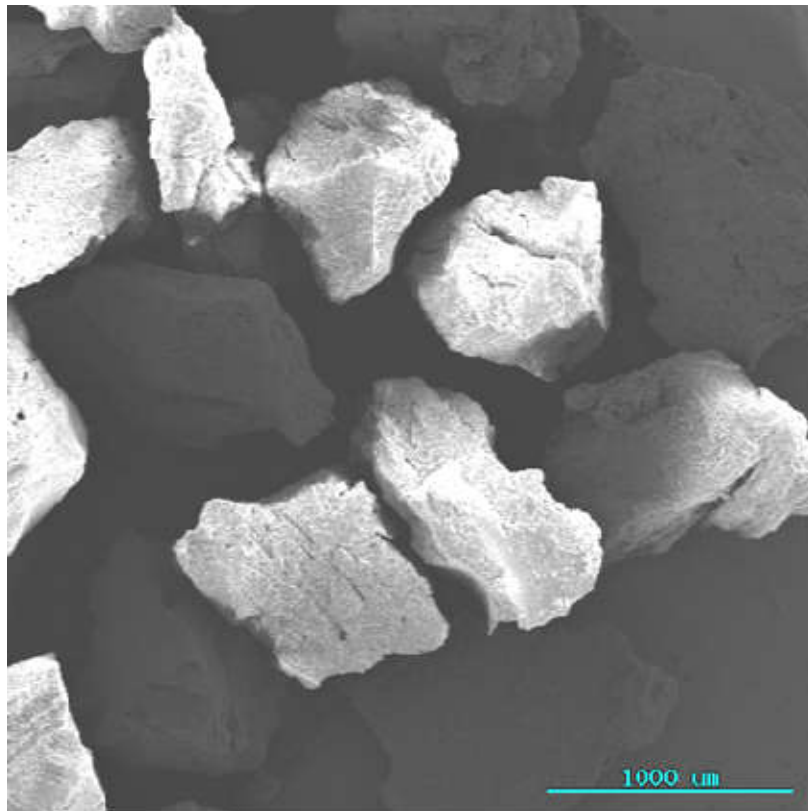


Figura 7 - Alumina antes da etapa de esferoidização ($0,50 > \Phi > 1,00$ mm)

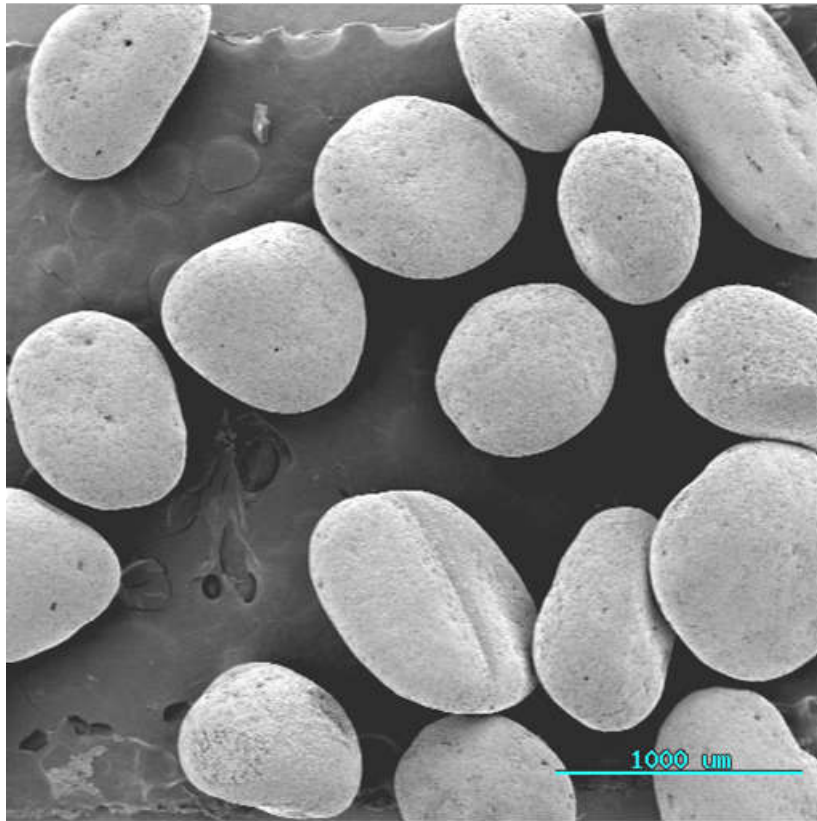


Figura 8 - Alumina após a etapa de esferoidização ($0,50 > \Phi > 1,00$ mm)

3.7 Calcinação

Transferiu-se o material esferoidizado para um cadinho de porcelana e em seguida para o forno elétrico com a seguinte programação:

- Temperatura ambiente até $130 (+/- 5)$ °C na taxa de aquecimento de $0,37 (+/- 0,02)$ °C/min
- Permaneceu 1 hora a temperatura de 130 °C
- 130 até 600 °C na taxa de aquecimento de $0,75$ °C/min⁻¹
- Permaneceu 5 horas na temperatura de 600 °C
- Deligou-se o forno e aguardou-se seu resfriamento até temperatura ambiente.

3.8 Método de impregnação seca

Com o objetivo de analisar a dispersão do catalisador no suporte e o comportamento e aproveitamento de sítios ativos deste usou-se o método de impregnação seca.

O método consiste na dissolução do precursor metálico na estrutura porosa do suporte mediante forças capilares, de modo que o volume de dissolução utilizada não supere o volume de saturação dos poros do suporte (para isso é necessário fazer o procedimento de “Wet Point” ,que será descrito com mais detalhes abaixo no item 4.2, para não supersaturar o volume dos poros), minimizando-se a deposição dos precursores metálicos na superfície externa das partículas do catalisador. Um tratamento posterior de secagem retira o dissolvente e deposita o precursor metálico no interior dos poros do suporte. Seguidamente, eles se decompõem em seus correspondentes óxidos, tipicamente mediante um tratamento térmico denominado calcinação.

Escolheu-se para este estudo o suporte de óxido de cério com um precursor metálico de cobre, partindo da solução de nitrato de cobre.

Para a obtenção de óxido de cério foi necessário a calcinação de nitrato de cério III hexahidratado a 500°C durante 1 hora a uma taxa de 5°C/min.

Com o suporte pronto definiu-se 4 situações de estudo, sendo:

- 1% de Cu em CeO₂
- 5% de Cu em CeO₂
- 10% de Cu em CeO₂
- 10% de Cu em CeO₂ em 5 etapas

Com a análise por “Wet Point” previamente realizada em uma pequena amostra de suporte foi possível prever o volume de solução de nitrato de cobre que seria necessária para saturar o volume de poros.

Desta forma com base na quantidade de óxido de cério para impregnação, calculou-se a quantidade de massa necessária de cobre para cada teor desejado (1%, 5% e 10%), que a partir desta última foi feita uma solução que respeitasse o volume de saturação obtido na análise anterior.

De forma bem lenta para não gerar grandes aglomerados e com o auxílio de um bastão de vidro, a solução de nitrato de cobre foi adicionada gota a gota até esgotar-se e dessa forma preencher o volume interno do suporte.

Por fim, a amostra foi colocada em estufa com circulação de ar a 120°C por 24 horas para a evaporação do solvente.

Em especial, a amostra com 10% de Cu em CeO₂ em 5 etapas foi realizada fracionando a massa de cobre inicialmente calculada para um teor final de 10% m/m em 5 porções. A cada uma delas fez-se uma solução de cobre para posterior impregnação conforme descrito acima. Esta amostra foi preparada de forma diferente afim de se avaliar a dispersão do metal no suporte, esperando-se que para uma impregnação utilizando-se soluções diluídas em mais etapas apresentasse uma dispersão melhor comparada a amostra que foi preparada com uma única solução de cobre mais concentrada.

Todos os catalisadores foram calcinados em forno com tubo de quartzo na horizontal a 300°C a uma taxa de 5°C/min por 2 horas com corrente de ar sintético. O tubo de quartzo possuía uma placa porosa em que se depositava a amostra. Isso aumentava a superfície de contato do catalizador com o ar que arrastava os nitratos provenientes do sal escolhido de cobre (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O).

4.0 Análises Experimentais

4.1 Análise de resistência mecânica

Escolheu-se grãos de tamanhos e formatos semelhantes para obter-se uma homogeneidade do material a ser testado. Colocou-se cada grão no êmbolo de compressão utilizando uma pinça (para evitar o contato das mãos com o material) e em seguida aplicou-se uma força constante até sua ruptura. A força de ruptura à compressão de grãos individuais foi determinada por meio de um equipamento da marca Chatillon modelo 50 lb. Limpou-se o êmbolo com pincel e certificou-se de que os resíduos haviam sido removidos para prosseguir com os testes. Repetiu-se 55 vezes para obter-se o quadro de dados.

4.2 Análise de volume total do suporte (Wet Point)

Este método é importante por estimar o volume poroso total do material, sendo possível, desta forma, analisar e estimar o volume e a concentração de uma solução para a impregnação. Assim, ele é descrito a seguir:

A partir de uma mirobureta de 2 mL gotejou-se lentamente água destilada em uma porção de 0,5 a 1,5 gramas do suporte de alumina previamente seco em estufa por 2 horas a 50°C até que a aparência externa da alumina se mostrasse úmida e os grãos de alumina ficassem aglomerados.

Este procedimento foi realizado três vezes, tendo sido tomado o valor médio dos valores obtidos de volume específico de poros do suporte. A igualdade seguinte foi utilizada para determinar o volume poroso da alumina, em cm³/g:

$$V_p = \frac{V_{wp}}{M_s} \quad (1)$$

Onde:

V_p = volume poroso da alumina (cm³/g);

V_{wp} = volume de água no ponto úmido (cm³);

M_s = massa seca da alumina (g).

4.3 Fissiorção de Nitrogênio – Mesoporosidade e área específica

4.3.1 Área específica

Para as medidas de áreas superficiais específicas do suporte foi utilizado um aparelho modelo NOVA 1000 da Quantachrome, conforme Figura 9. Com o intuito de remover qualquer substância adsorvida na superfície do suporte, antes de cada medida de adsorção, a amostra foi submetida a um aquecimento a 473 K, sendo mantido por 2 horas, sob vácuo primário (10⁻³ bar).

Os valores das áreas superficiais específicas foram obtidos através da adsorção de N_2 , realizada à temperatura do nitrogênio líquido (77K e a 1 atm), segundo o método B.E.T. desenvolvido por Brunauer et al. (1938).



Figura 9 - Aparelho Quantachrome compreendendo duas estações: a de tratamento à esquerda; análise à direita.

4.3.2. Volume e distribuição de poros

Medidas de volume e de distribuição do tamanho de poros foram efetuadas para o suporte a fim de se obter um suporte cada vez mais padronizado e para comparação com a área final do catalisador, preparado a partir dele. O aparelho usado foi o modelo NOVA 1000 da Quantachrome (Figura 9), pertencente ao LABCP/INPE, que utiliza o método estático para efetuar as medidas de volume de nitrogênio adsorvido, à sua temperatura normal de condensação.

5.0 Resultados e discussão

5.1 Estudo inicial do efeito do volume de agente peptizante na resistência mecânica do suporte de alumina

O primeiro estudo consistiu na caracterização segundo a resistência mecânica de duas amostras de suporte de alumina, sendo uma delas produzida pelo procedimento padrão descrito acima e usando razão de peptização de 0,65 (mL/g) (SU01-1mold) e a outra moldada a partir dos finos da primeira gerados na etapa 3.4.2 com razão de peptização de 0,80 (mL/g).

Os testes foram realizados a fim de se avaliar o efeito do volume de peptização em relação a sua força de ruptura. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos.

Tabela 1 Força média de ruptura para os materiais SU01-1mold e SU01-2mold.

Material	Razão (mL/g)	Força média de ruptura (N)
SU01-1mold	0,65	1,75 (+/- 0,73)
SU01-2mold	0,80	2,24 (+/- 1,15)

A partir dos resultados da tabela acima, verificou-se que o aumento da razão volume/massa na etapa de peptização para a segunda moldagem gerou um aumento de 28% na força média de ruptura dos grãos em relação ao resultado da primeira moldagem.

O processo de moldagem e extrusão se complicou devido à formação de uma pasta mais mole. Apesar dos resultados não serem esperados, estes foram importantes, abrindo uma nova área de estudo nos fatores que influenciam a resistência mecânica do suporte de alumina.

5.2 Segundo estudo do efeito do volume de agente peptizante na resistência mecânica do suporte de alumina

A partir destes resultados, um estudo mais detalhado foi colocado em prática, sendo desta vez analisado a resistência para sete diferentes razões de massa/volume de peptizante a fim de se verificar qual seria a melhor razão de agente peptizante em relação à quantidade de material a ser extrudado. Na Tabela 2 são apresentados os resultados de razão de agente peptizante contra força de ruptura.

Tabela 2 Resultado de força de ruptura em relação à razão de peptização

Razão	Média da força de ruptura (N)	Desvio padrão
0,65	3,6940	2,0795
0,7	3,2765	1,5512
0,75	3,0709	1,3530
0,8	2,1588	0,7945
0,85	1,9506	1,0257
0,9	1,7064	0,5150
0,95	1,6975	0,5243

Pelos resultados apresentados na Tabela 3 é possível verificar uma relação entre a razão de peptização e a resistência mecânica final dos suportes. Pode-se constatar que com o aumento da razão de peptização houve um decréscimo na resistência mecânica. Entretanto, pode-se concluir que houve uma maior homogeneização da força de ruptura, uma vez que o desvio padrão diminuiu.

Nas Figuras 10 a 16 são apresentados os gráficos de dispersão das forças de ruptura.

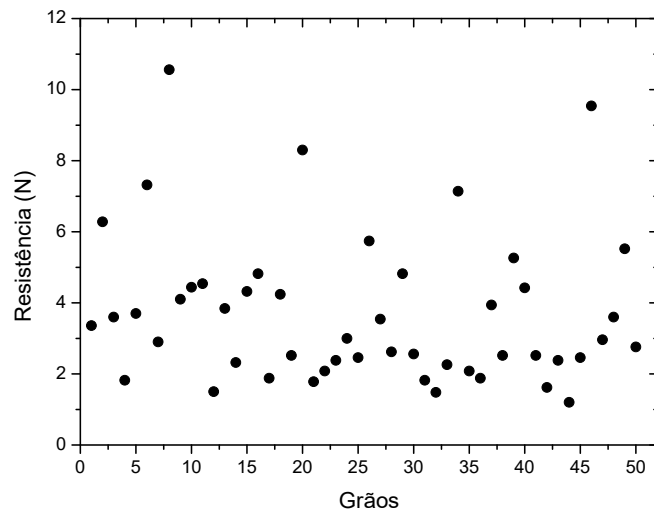


Figura 10 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,60

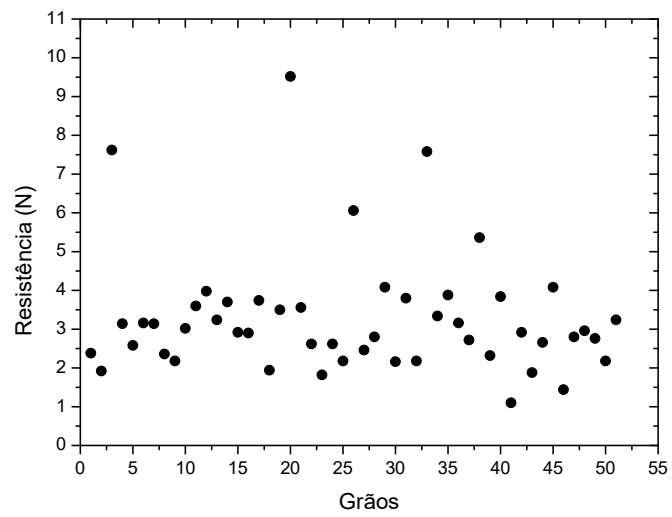


Figura 11 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,70

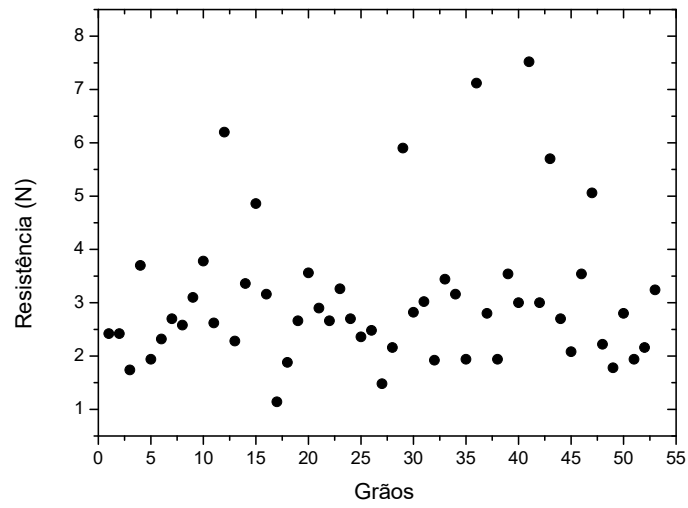


Figura 12 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,75

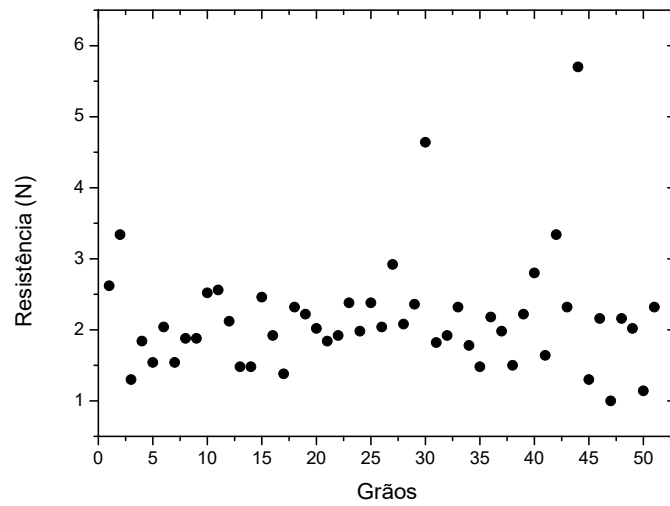


Figura 12 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,80

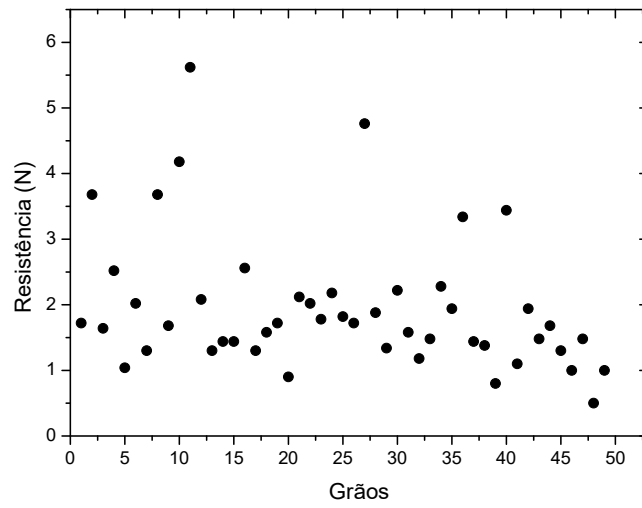


Figura 13 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,85

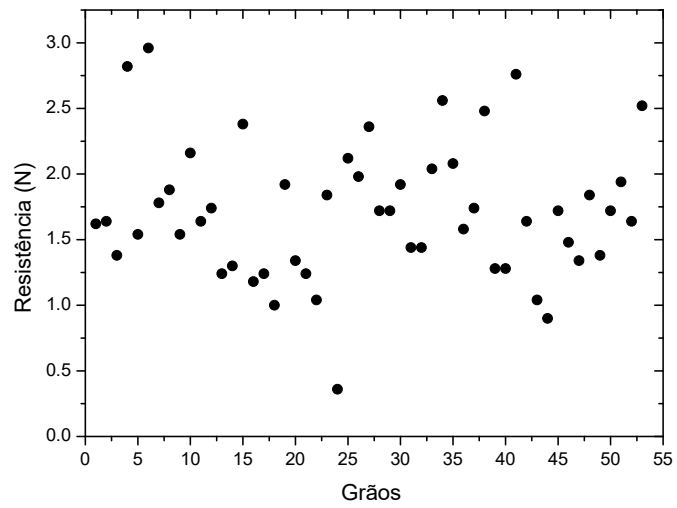


Figura 14 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,90

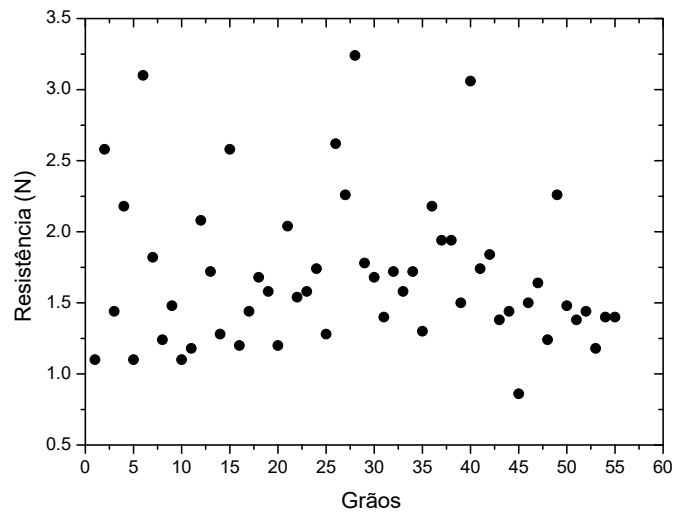


Figura 15 - Dispersão das forças de ruptura razão 0,95

5.3 Análise do volume total de poros pelo método de Wet point

A partir da microbureta realizou-se três testes para cada uma das sete amostras, pesando-se de 0,5 a 1,5 gramas. Os dados apresentados na Tabela 3 consistem da média aritmética dos dados.

Tabela 3 Volume poroso total para cada amostra

Razão	Volume total de poros (cm ³ /g)
0,65	0,6642
0,7	0,6504
0,75	0,6544
0,8	0,6954
0,85	0,6733
0,9	0,6963
0,95	0,6739

Pelos dados obtidos, nota-se que a razão de peptização não gerou grande influencia no volume de poros total no suporte de alumina.

5.4 Estudo do efeito da temperatura de calcinação na área superficial e volume poroso do suporte de alumina

Com o objetivo de se estudar a resistência térmica e posteriormente a resistência mecânica, uma parte da amostra com razão de peptização 0,70 ainda não calcinada foi tratada termicamente a 700 °C. Por ter o melhor resultado nos testes de resistência mecânica a amostra com razão 0,70 foi utilizado neste estudo.

Na tabela 4 são mostrados os resultados de volumetria de nitrogênio para ambas as amostras calcinadas em temperaturas diferentes (600 °C e 700 °C).

Tabela 4 Resultado de fissiorção de nitrogênio para suportes de alumina calcinados em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação	Área específica (m ² /g)	Volume de mesoporos (cm ³ /g)	Raio médio de poros (Å)
600 °C	172	0,41	35
700 °C	151	0,38	41

Pelo resultado das duas análises observa-se que um aumento de 100°C na temperatura de calcinação gera baixas perdas de área superficial e volume poroso, fato este esperado devido ao processo de sinterização que ocorre nos materiais. Tal efeito de sinterização é verificado devido à perda de área específica e volume de mesoporos do material e um aumento do raio médio de poros e consecutivamente um aumento de força de ruptura.

Sendo assim, para sequência da pesquisa, o estudo da influência das diferentes temperaturas de calcinação no volume poroso, área superficial do suporte de alumina e força de ruptura torna-se importante e possivelmente promissor.

5.5 Análise das amostras de cobre suportado em óxido de cério

Devido à necessidade de manutenção no equipamento chave para análise das amostras feitas via impregnação seca, como também as medidas necessárias de distanciamento social em razão da atual situação do Brasil ao COVID-19, não foi possível concluir esta parte do estudo.

6.0 Conclusão

Pode-se concluir que existem diversos fatores que estão governando a resistência final do material, entre elas a razão de peptização.

Neste trabalho pode entender que a razão de peptização deve estar sempre em torno de 0,7 (massa/ volume de agente peptizante) por proporcionar maior facilidade de manuseio e extrusão e pelo fato de apresentar maior resistência mecânica.

Deve-se considerar também que a utilização de maior ou menor quantidade de agente peptizante não influenciou de forma considerável o volume poroso total do suporte.

E por fim conclui-se que com um aumento significativo na temperatura de calcinação a perda de área superficial e volume poroso são pequenas.

Todos estes estudos foram válidos na busca do melhor suporte possível, considerando que haja uma alta macroporosidade e alta resistência mecânica, que são fatores antagônicos.

Vale ressaltar que mesmo sem concluir os estudos relacionados a dispersão de metálica no suporte, o preparo das amostras foi de grande importância para entender e praticar a técnica de impregnação seca, contribuindo desta forma para meu aprendizado.

7.0 Referências

SOUZA, Amanda Cassiano de; SANTOS, Jaqueline Pessoa dos; CARNEIRO, Mirian Glicea S.. Influência da peptização na moldagem da alumina. 2010. 4 f.

Laboratório Catálise, Universidade do Vales dos Paraíba, São José dos Campos, 2010.

LEVIN, O. V.; SIDEL'KOVSKAYA, V. G.; ALIVEV, R.R.; LESHCHEVA, E. A., Effect of Acid Peptization on Characteristics of Aluminium Oxide as a Support, Chemistry and Technology and Oils, Vol. 33, n° 2 , p.97-100, 1997.

N. V. Mal'tseva, G. M. Belotserkovskii, N. F. Federov, et al., Zh. Prikl. Khim., 58, No. 11, 2422 (1985).

L. T. Vlaev, Iv. D. Ivanov, and D. P. Damyanov, Kinet. Katal., 34, No. 1, 147 (1993).

N. R. Shtorgunenko and I. A. Levitskii, Kinet. Katal., 13, No. 5, 1311 (1972).

E. A. Vlasov and I. A. Levitskii, Kinet. Katal., 16, No. 1, 22 (1975).

V. A. Dzis'ko, Principles of Catalyst Preparation Methods [in Russian], Nauka, Novosibirsk (1983), p. 27.

FIGUEIREDO, J.,RIBEIRO, F. Catálise Heterogênea. Lisboa: Fundação Calouste, 1989.

Catálise Heterogênea/ Martin Schmal, - Rio de Janeiro : Synergia : COPPE/UFRJ, 2012

Cinética e reatores : Aplicação à engenharia química/ Martin Schmal – 3ª ed